

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**



---

# **ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE OZONO**

---

**TRABAJO FINAL DE MÁSTER**  
**Máster en Química Sostenible**

Presentado por:

**Anna Roca Sánchez**

Dirigido por:

**Dr. Antonio Chica Lara**

**Dr. Javier Navarro Laboulais**

Tutor:

**Dr. Eduardo Palomares Gimeno**

**Valencia**

**Julio de 2015**



---

## AGRADECIMIENTOS

Después de este año de Máster y antes de abrir una nueva etapa en la que va a empezar mi desarrollo profesional, haciendo un paréntesis en mi etapa estudiantil, ha llegado el momento de sentarse y pensar en las personas que he conocido y me han acompañado durante este tiempo en el ITQ.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis tutores, Javier y Antonio, por ser unas personas tan cercanas y fáciles de tratar, trabajar así es mucho más sencillo y agradable. He aprendido mucho durante este año y he crecido como persona y vosotros habéis contribuido a ello guiándome en el trabajo de laboratorio.

También quiero recordar a mis compañeros de laboratorio: Paula, Cristina, María, Eva, Salva y Javi. A la mayoría de vosotros os he conocido este año, pero tengo que decir que sois una de las mejores cosas que me llevo de este año en el ITQ. Especialmente a Cristina, María y Paula, creo que ya lo sabéis pero después de este tiempo ya sois amigas para mí, hemos compartido risas y momentos de bajón y sé que seguiremos viéndonos aunque ya no trabajemos juntas. Tampoco me olvido de mis compañeros de almuerzos-comidas, nos hemos reído muy a gusto y os aprecio mucho.

A mis compañeros de Máster, porque aunque al principio nos costó un poco cogernos confianza, hemos pasado ratos muy buenos y compartido nerviosismos, especialmente durante nuestra estancia intensiva en Castellón.

I com no, a la meua família. A ma mare i a mon pare, per tots els esforços i tot el que han fet per mi al llarg de la meua vida, que ha sigut molt. Al meu germanet, que dins de poc ja va a ser l'únic universitari de la casa. A Patri, per donar-me sempre ànims i ajuda. Als meus abuelos, perquè sempre estan per a fer-me sentir satisfeta amb el que faig. A les meues ties, Maite i Pili, per estar sempre per a ajudar-me i aconsellar-me. A les meues cosinetes, Lucía i Júlia, i al meu cosinet Francesc, vosaltres i Josep sou els meus companys de vida. A Ferran i Neus, perquè sempre em transmeten la seua estima i em fan sentir com una filla.

Als meus amics, especialment a Pepe i a Clara, gràcies per estar sempre que us necessite, per a mi sou molt importants i formeu part de la meua família.

Als meus iaies, us trobe molt a faltar i no m'oblido de tot el que m'heu ensenyat i heu fet per mi.

Per a acabar i per no perdre el costum, gràcies Ferran per estar sempre al meu costat i per ajudar-me, fins i tot quan no sóc conscient de que necessite ajuda. Se que ens va a anar genial en el futur que tenim tan prop ja.

Moltes gràcies a tots per tot.

---



---

# ÍNDICE

Resumen .....	1
Abstract .....	2
1. Introducción .....	3
1.1. Propiedades físico-químicas.....	3
1.2. Problemática medioambiental y de salud.....	4
1.3. Usos y fuentes de emisión.....	6
1.4. Descomposición catalítica del ozono .....	7
1.5. Estudio cinético .....	9
2. Objetivos.....	11
3. Desarrollo del modelo cinético .....	13
3.1. Ecuaciones de velocidad y constantes .....	13
Modelo I: Reversibilidad.....	13
Modelo II: Irreversibilidad .....	15
3.2. Sistema de ecuaciones y función objetivo .....	16
4. Experimental .....	19
4.1. Materiales.....	19
4.1.1. Síntesis.....	19
4.1.2. Caracterización .....	20
4.2. Ensayos de descomposición de ozono .....	21
4.3. Puesta a punto del sistema .....	25
4.3.1. Difusión Interna.....	26
4.3.2. Difusión Externa .....	26
4.3.3. Dispersión Axial .....	27
5. Resultados .....	29
5.1. Caracterización .....	29
5.2. Puesta a punto del sistema .....	31
5.2.1. Difusión Interna.....	31
5.2.2. Difusión Externa .....	32
5.2.3. Dispersión Axial .....	33

---

---

5.3. Ensayos de descomposición .....	37
5.3.1. Modificando el tiempo de contacto .....	37
5.3.2. Modificando la temperatura .....	38
5.4. Modelo cinético.....	39
6. Conclusiones.....	43
7. Trabajos derivados de este tfm.....	45
8. Abreviaturas y notación .....	47
9. Referencias .....	49

---

---

## RESUMEN

El ozono es una sustancia que resulta beneficiosa para la vida cuando se encuentra a nivel de la estratosfera, pues protege a los organismos vivos del daño que puede producir la radiación ultravioleta. Sin embargo, sus efectos a nivel troposférico son perjudiciales debido a su elevado poder oxidante y a su participación en el smog fotoquímico, generando un serio problema de contaminación atmosférica. El ozono puede resultar tóxico para plantas, animales y personas, siendo además responsable de la degradación y el envejecimiento de materiales como plásticos y textiles.

Por otra parte, es precisamente la alta capacidad oxidante del ozono junto con la mejora de las tecnologías para su generación las que han impulsado su uso industrial, por ejemplo, en la potabilización y desinfección de aguas, oxidación de contaminantes en fase gas, desodorización de ambientes, aplicaciones en la industria agroalimentaria, síntesis de productos químicos, etc. Durante la utilización de estas técnicas de ozonización es prácticamente inevitable la emisión de  $O_3$  residual que no ha reaccionado completamente o no ha llegado a autodescomponerse. Además, determinados equipos pueden generar ozono durante su funcionamiento habitual en ambientes cerrados, como son las fotocopiadoras e impresoras láser, máquinas de fax, motores eléctricos, lámparas UV, etc.

Por tanto, es necesario adoptar medidas para eliminar el ozono residual de estos procesos. Para la descomposición de ozono en fase gas la vía más utilizada es la catalítica, pues aunque el ozono se descompone térmicamente, el proceso es lento y requiere trabajar a temperaturas por encima de  $250^{\circ}C$ .

Dentro de este marco, el Trabajo de Final de Máster se centra en el estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono en fase gas empleando catalizadores de  $MnO_2$  soportado. Las características físico-químicas más importantes de los catalizadores empleados se determinan mediante técnicas de caracterización, como difracción de rayos X, emisión atómica (ICP) o técnicas de caracterización textural. La reacción de descomposición se lleva a cabo en un reactor de flujo pistón con lecho fijo, trabajando a una presión cercana a la atmosférica y a temperaturas suaves (entre  $20$  y  $50^{\circ}C$ ).

El modelo cinético propuesto está basado en el anteriormente descrito por T. Oyama y transcurre a través de tres etapas: (i) la adsorción disociativa del ozono, (ii) una etapa de Eley-Rideal donde se forma un intermedio de peróxido adsorbido y (iii) la desorción del intermedio formando oxígeno molecular. Con los datos experimentales obtenidos se pretende determinar las constantes cinéticas y analizar el efecto de algunas variables, como la temperatura o la masa de catalizador, sobre el transcurso de la reacción.

**Palabras clave:** descomposición de ozono, análisis cinético, catalizador de  $MnO_2$

---

## ABSTRACT

Ozone is beneficial for life when it is in the stratosphere, since it protects living organisms from harmful UV radiation. However, when it's in the troposphere it has harmful effects because of its high oxidising power and its participation in photochemical smog, generating an important problem of atmospheric pollution. Ozone can be toxic for plants, animals and humans, and it's responsible of degradation and ageing of plastic and textile materials.

Its high oxidising power and the improvement of ozone generation technologies have made ozone more interesting for industrial applications, such as wastewater treatment and water disinfection, gas phase pollutants oxidation, air deodorisation, food industry, chemical synthesis, etc. During the application of these techniques, emissions of residual ozone which hasn't reacted or hasn't self-decomposed are inevitable. Furthermore, ozone is also generated indoor during the operation of some equipment such as photocopiers, laser printers, fax machines, electrical motors, UV lamps, etc.

Therefore, it's necessary to take measures to eliminate this residual ozone. For ozone gas phase decomposition the catalytic route is always used, since thermal decomposition is slow and occurs at temperatures over 250°C.

In this context, the Master's Thesis focuses on the kinetic study of ozone catalytic decomposition over MnO<sub>2</sub> supported catalysts. The most relevant physico-chemical properties of the catalyst are evaluated with characterization techniques like X-Ray diffraction, atomic emission (ICP) and textural properties analysis. The decomposition reaction is conducted in a fixed bed plug flow reactor, at atmospheric pressure and mild temperatures (between 20 y 50°C).

The proposed kinetic model is based on the previously described by T. Oyama and it proceeds through three steps: (i) the dissociative adsorption of ozone, (ii) an Eley-Rideal step where an adsorbed peroxide is formed, (iii) desorption of the adsorbed intermediate to form molecular oxygen. Using the experimental data, the kinetic constants are determined and the effect of some variables like temperature or catalyst amount is analysed.

**Key-words:** ozone decomposition, kinetic analysis, MnO<sub>2</sub> catalyst

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Propiedades físico-químicas

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno, muy oxidante y térmicamente inestable. A temperatura ambiente es un gas azulado y tiene un olor penetrante y característico que se percibe en concentraciones bajas (0.01-0.05ppm)<sup>(1)</sup>.

La molécula de ozono es triangular con un ángulo de enlace de 116.8° (Figura 1). Su estructura es resonante siendo todos los enlaces O-O iguales, con una distancia de enlace de 0.128nm y un carácter de doble enlace considerable, con un orden de enlace de 1.7 <sup>(2)</sup>.

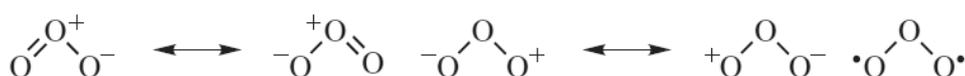


Figura 1. Estructuras resonantes del ozono

El ozono es soluble en agua y más denso que el aire, por lo que tenderá a acumularse cerca del suelo, allá donde se genere. En la Tabla 1 se recogen los valores de algunos de sus parámetros físico-químicos más importantes.

Tabla 1. Principales datos del ozono)<sup>(1)</sup>

<b>Nº CAS: 10028-15-6</b>
<b>Mr= 48g/mol</b>
<b>T<sub>eb</sub> = -111. 9°C</b>
<b>T<sub>fus</sub> = -192. 5°C</b>
<b>Solubilidad en agua pura (pH = 3. 5, 0°C) = 1. 06g/L</b>
<b>Densidad relativa al aire = 1. 6</b>
<b>ΔG<sub>298</sub><sup>0</sup> = -163KJ/mol</b>

El O<sub>3</sub> es termodinámicamente inestable (ver ΔG<sub>298</sub><sup>0</sup> en Tabla 1) y, como consecuencia, constituye el sistema explosivo más simple. Puede facilitar la combustión, incendio y/o explosión de sustancias combustibles y/o explosivas si entra en contacto con ellas <sup>(3)</sup>. Así, por ejemplo, si a 25 se tiene una concentración 9.2% molar de ozono en oxígeno, puede producirse una explosión iniciada por una onda de choque <sup>(1)</sup>. En estado gaseoso, el ozono puede provocar explosiones en presencia de una chispa, calor, una onda de choque o un destello de luz suficientemente intenso.

## 1.2. Problemática medioambiental y de salud

El ozono está presente de forma natural en la atmósfera, concretamente en la estratosfera, a una distancia de entre 15 y 50 km de la superficie de la Tierra. Allí forma la capa de ozono, que protege a los seres vivos del planeta de la radiación UV, puesto que adsorbe la mayor parte de esta radiación impidiendo que llegue a la superficie terrestre. En la estratosfera el ozono se forma como consecuencia de la incidencia de la radiación solar de longitud de onda <240nm sobre el oxígeno molecular y se descompone, también fotoquímicamente, por acción de la radiación UV longitud de onda entre 230–320nm (Figura 2).

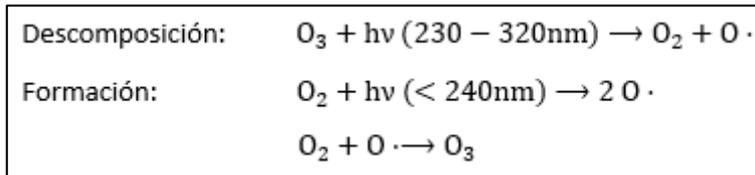


Figura 2. Ciclo de formación y descomposición del  $O_3$  en la estratosfera

Mediante este ciclo se regula de forma natural la concentración de ozono en la estratosfera de modo que la capa de ozono puede cumplir su función. Sin embargo, en los años 70 se empezó a detectar mediante satélites que el espesor de la capa de ozono en el Polo Sur estaba disminuyendo. Esto implicaba que la capa de ozono tendría un menor efecto filtrante de los rayos UV, con el consecuente aumento de la probabilidad de contraer cánceres de piel y enfermedades oculares. Este problema despertó la preocupación mundial y se empezó a buscar el origen del deterioro de la capa de ozono. Finalmente se descubrió que era consecuencia de la presencia en la estratosfera de algunas sustancias químicas y de origen antropogénico, principalmente los CFCs y los óxidos de nitrógeno. Estas sustancias son muy estables, lo que les permite viajar desde el lugar de emisión muy cerca de la superficie terrestre hasta la estratosfera, donde reaccionan con el ozono destruyéndolo (Figura 3).

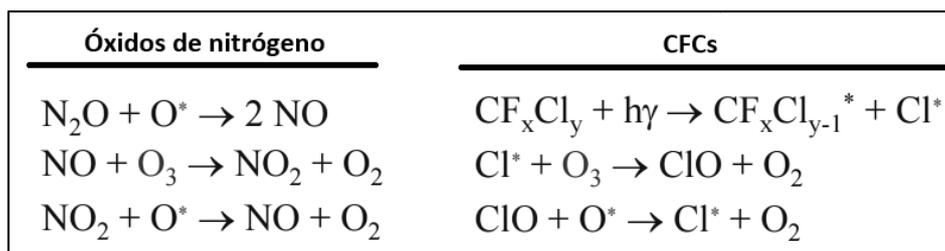


Figura 3. Destrucción del ozono por óxidos de nitrógeno y CFCs

A pesar de que el ozono estratosférico es beneficioso porque protege la vida en la Tierra de la radiación, cuando se encuentra a nivel troposférico se considera como un contaminante atmosférico y puede ocasionar diversos problemas. Por un lado, es tóxico para seres humanos, plantas y animales, siendo su toxicidad especialmente elevada para las plantas (Figura 4). Por otro lado, puede dañar algunos materiales, como los polímeros, los tejidos y las pinturas. Los problemas generados por el ozono están relacionados con su alto poder oxidante.

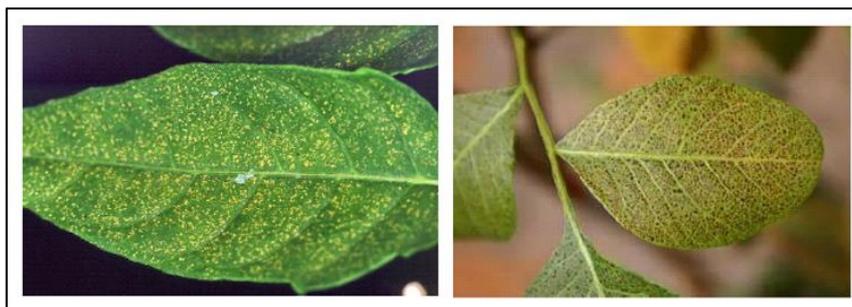


Figura 4. Efecto del ozono sobre algunas plantas (*Ailanthus altissima* (Mill.) Swinl y *Pistacia terebinthus* L.)<sup>(4)</sup>

Los efectos que provoca sobre la salud dependen de la concentración de ozono y del tiempo de exposición al mismo. Una exposición a una concentración de ozono en el aire de 0.1-1ppm puede provocar dolor de cabeza, sequedad en la garganta e irritación de ojos y vías respiratorias. Si la exposición es una concentración más elevada (1-100ppm) puede causar síntomas similares a los del asma como sensación de cansancio y falta de apetito. Si las concentraciones son aún más elevadas, a corto plazo puede producir irritación de garganta, hemorragia y edema pulmonar<sup>(1)</sup>. En consecuencia, los límites de exposición profesional al ozono son bastante bajos (VLA-ED = 0.08ppm para trabajo moderado)<sup>(3)</sup>.

Otro problema importante generado por la presencia del ozono en la troposfera es su participación en el smog fotoquímico. El smog es una mezcla de gases irritantes en forma de aerosol que se genera en las zonas urbanas, donde hay una alta densidad de tráfico y en mayor medida en las zonas y épocas del año donde hay grandes diferencias de temperatura entre el día y la noche o en las que se producen situaciones de inversión térmica. La química del smog es compleja y las reacciones que tienen lugar aún no están del todo determinadas<sup>(5)</sup>. A grandes rasgos se puede decir que el smog es un conjunto de reacciones químicas en las que intervienen los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), emitidos principalmente por la combustión de combustibles fósiles y el ozono (Figura 5). Estos compuestos, en presencia de luz y de oxígeno dan una serie de reacciones que tienen como consecuencia la formación de ozono a nivel troposférico y de compuestos orgánicos de tipo R(CO)OONO<sub>2</sub>, conocidos como nitratos de peroxiacilo o P.A.N.

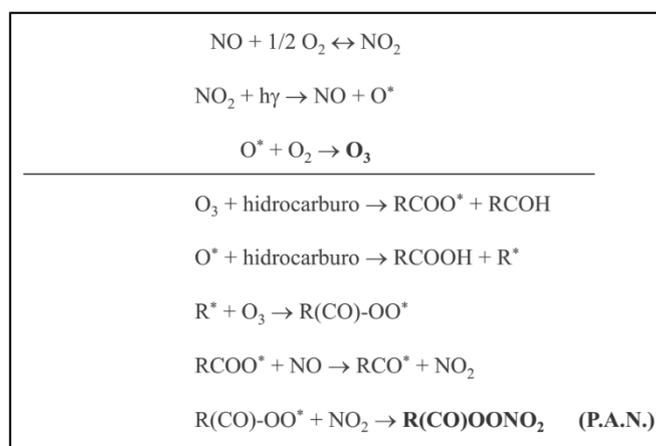


Figura 5. Principales reacciones del smog fotoquímico

### 1.3. Usos y fuentes de emisión

El elevado poder oxidante del ozono y la mejora de las tecnologías para su generación han impulsado el interés emplearlo para distintos procesos industriales. Actualmente, el principal uso del ozono es en el tratamiento de aguas, bien para potabilización o bien para depuración.

El ozono puede eliminar microcontaminantes orgánicos como pesticidas o sustancias que dan olor y sabor al agua, pero también macrocontaminantes, eliminando por ejemplo la coloración, así como sustancias inorgánicas (de Fe o Mn, por ejemplo)<sup>(1)</sup>. En las estaciones depuradoras de aguas residuales, el ozono se emplea como tratamiento terciario para eliminar compuestos orgánicos no biodegradables de aguas (por ejemplo fenoles o compuestos con cianuro). Esta técnica se incluye dentro de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada y el principal atractivo que presenta frente a las demás técnicas de Oxidación Avanzada es su mayor eficiencia energética en la generación de radicales hidroxilo frente a tecnologías como la de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>(6,7)</sup>, debido a su gran capacidad para generar estos radicales<sup>(8,9)</sup>. También se utiliza para eliminar algunos agentes patógenos y desinfectar el agua. Frente al cloro, el ozono presenta la ventaja de que no deja sabor ni olor en el agua, además de ser muy efectivo en la eliminación de bacterias incluso en concentraciones de 0.01ppm de ozono. Sin embargo, tiene el inconveniente de que únicamente puede emplearse como desinfectante primario, pues una vez se deja de introducir en el agua, no tiene actividad residual debido a su corto tiempo de vida. Por ello, en muchas piscinas y spas se emplea ozono como oxidante primario y a continuación se usan compuestos clorados.

En relación con el tratamiento de aguas, el ozono también se emplea en plantas de embotellado de bebidas para eliminar olor y sabor, así como para asegurar la ausencia de microorganismos. En la industria farmacéutica, los sistemas de agua esterilizada y desionizada se mantienen empleando ozono y, de forma más general, en la industria se emplea el ozono para desinfectar el agua de proceso, como la que se emplea en torres de refrigeración.

Un uso del ozono no relacionado con el tratamiento de aguas es el blanqueado de la pulpa de papel. Las técnicas tradicionales para el blanqueo de la pulpa emplean cloro o compuestos orgánicos clorados, como el hipoclorito. Debido a los problemas medioambientales y a la gran cantidad de efluentes con elevada carga generados mediante estos procesos, el uso de otros agentes como el ozono es interesante. Además, el ozono se puede emplear para el tratamiento de los efluentes de las plantas de blanqueado, para eliminar materia orgánica como se ha indicado más arriba.

Por otro lado, el ozono se emplea como agente oxidante en síntesis orgánica, tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial, puesto que tiene un potencial de oxidación mayor que el del oxígeno y el agua oxigenada (Tabla 2). Frente al agua oxigenada presenta además la ventaja de tener una mayor accesibilidad. Algunos ejemplos de uso sintético del O<sub>3</sub> son en la síntesis de sabores, fragancias y perfumes, de iniciadores de polimerización, perácidos y algunos fármacos.

Tabla 2. Comparación del potencial de oxidación <sup>(2)</sup>

Sustancia	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Potencial de oxidación	0.68	1.78	2.07

Tanto durante la utilización de técnicas de ozonización como en la síntesis orgánica con ozono, es prácticamente inevitable la emisión del O<sub>3</sub> residual que no ha reaccionado completamente o no ha llegado a autodescomponerse completamente junto con el resto de sustancias que pueden ser arrastradas por la corriente gaseosa.

Además de estas emisiones de ozono, determinados equipos pueden generar ozono durante su funcionamiento habitual en ambientes cerrados. Este es el caso de las fotocopiadoras e impresoras láser, máquinas de fax, motores eléctricos, lámparas UV, etc. También se libera cuando es empleado directamente en control de olores y materia orgánica en ambientes cerrados, cámaras frigoríficas, sistemas de aire acondicionado en edificios o de renovación de aire en sistemas de transporte subterráneo.

#### 1.4. Descomposición catalítica del ozono

Teniendo en cuenta las características de peligrosidad que presenta el ozono y su impacto medioambiental analizados anteriormente, resulta necesario adoptar medidas para eliminar el ozono residual generado en todos los procesos mencionados. Dependiendo de si se presenta en fase líquida o gas, las técnicas aplicadas para eliminarlo varían.

El ozono residual en agua es fácilmente eliminable debido a la propia auto-descomposición que es tanto más rápida cuanto mayor es el pH, aunque también se han utilizado técnicas como la desorción del O<sub>3</sub> en aire y la descomposición catalítica con carbón activo u otros sólidos.



Figura 6. Reacción de descomposición, entalpía y energía libre

Para la descomposición de ozono en fase gas existen tres posibilidades:

- Descomposición térmica
- Descomposición fotoquímica
- Descomposición catalítica

La descomposición del ozono por acción únicamente de calor es muy lenta a temperaturas por debajo de 250°C. Trabajar a temperaturas superiores para aumentar la velocidad de descomposición suficientemente implicaría un coste energético elevado, de modo que esta opción es poco viable. Un ejemplo de esto es el hecho de que una dilución al 1% molar de O<sub>3</sub> gas en O<sub>2</sub> a 25°C y presión atmosférica tiene un tiempo de vida medio de 19.3 años <sup>(10)</sup>.

La descomposición fotoquímica consiste en llevar a cabo la reacción mostrada en la Figura 2, irradiando el ozono con radiación UV para que forme oxígeno y un radical peróxido.

La vía catalítica es la más utilizada, especialmente con catalizadores sólidos, y es la que estudia en este trabajo. Esta vía presenta las ventajas inherentes a la catálisis heterogénea: la reacción es más rápida, se pueden obtener conversiones elevadas a temperaturas muy inferiores a las necesarias sin catalizador, la separación del catalizador y los productos es instantánea y el catalizador se puede recuperar de forma sencilla, sin necesidad de realizar ninguna operación de separación.

Los materiales más utilizados para la descomposición catalítica del ozono en fase gas tienen como fase activa metales nobles como Pt, Rh o Pd u óxidos de metales de transición, como Mn, Co, Cu, Fe, Ni o Ag. Generalmente, la fase activa se encuentra soportada sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , zeolitas, carbón activo o combinaciones de los mismos. Como regla general, se ha visto que los óxidos de los metales son más activos que los metales correspondientes<sup>(11)</sup>, por ejemplo, el Cu presenta menor actividad que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  y a su vez este tiene menor actividad que el CuO.

Dentro de los óxidos de metales de transición, en la bibliografía se ha encontrado que los más activos son los óxidos tipo *p*<sup>(2, 11)</sup>. Esto se explica teniendo en cuenta que el mecanismo de reacción transcurre por la formación de la especie  $\text{O}^{2-}$  y un óxido de tipo *p* tiende a estabilizar la especie aniónica. En la Figura 7 se compara la actividad catalítica para la descomposición del ozono de distintos catalizadores de óxidos metálicos, indicando si son tipo *p* o tipo *n*. Se observa claramente como los óxidos más activos son del tipo *p*, destacando el  $\text{MnO}_2$  como el más activo de todos.

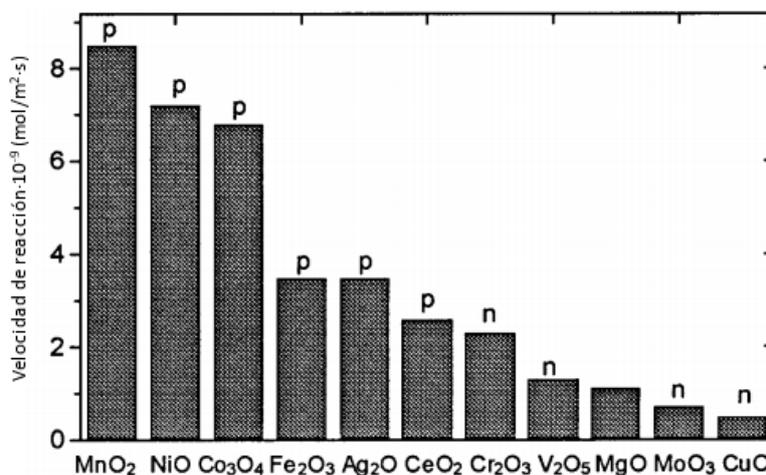


Figura 7. Actividad catalítica de óxidos tipo n y p para la descomposición de ozono. Adaptado de S. T. Oyama<sup>(2)</sup>

La alta actividad del  $\text{MnO}_2$  y su coste relativamente hacen que sea uno de los catalizadores más citados en la literatura de patentes<sup>(12, 13)</sup> y más estudiado en la bibliografía.

## 1.5. Estudio cinético

Los mecanismos de descomposición del ozono gas sobre todos estos materiales no están perfectamente caracterizados en la literatura y la información es más bien escasa. Sin embargo, sí se dispone de información más detallada para el caso particular del  $\text{MnO}_2$ , donde se sabe que el mecanismo de reacción transcurre a través de una etapa de adsorción disociativa del  $\text{O}_3$  seguida de una etapa del tipo Eley-Rideal <sup>(14, 15)</sup>.

En estos trabajos de Li y Oyama se puede encontrar un estudio sobre la influencia de la temperatura, la presión parcial de ozono y de oxígeno sobre la velocidad de reacción usando  $\text{MnO}_2$  como catalizador. Según los resultados obtenidos por estos autores, la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura en el rango estudiado (281 - 340K) y la presión parcial de ozono (4.7 – 2100Pa), lo cual es coherente con lo que cabría esperar; mientras que la presión parcial de oxígeno no parece tener influencia sobre ella. Por otro lado, los autores analizan también cómo varía el grado de recubrimiento de la superficie del catalizador al modificar las variables de reacción mediante medidas de espectroscopía Raman. El resultado en este caso también es el esperado, encontrándose que el grado de recubrimiento de la superficie incrementa con la presión parcial de ozono y disminuye con la temperatura.

A partir de medidas de espectroscopía Raman los autores ponen en evidencia la formación de peróxidos superficiales que podrían asociarse a la reactividad que muestran los óxidos en la ozonización catalítica y que se ha descrito anteriormente en este TFM. Proponen un mecanismo en tres etapas:

- (i) La adsorción disociativa del  $\text{O}_3$ .
- (ii) Una etapa Eley-Rideal donde se forma un intermedio peróxido adsorbido.
- (iii) La desorción del intermedio para formar  $\text{O}_2$ .

Con este mecanismo, suponiendo que todas las etapas son irreversibles y asumiendo que la etapa de adsorción del ozono es muy rápida, los autores simplifican el mecanismo a dos etapas y plantan la siguiente ecuación de velocidad para el estado estacionario:

$$r = k_d^0 \left[ \frac{k_a^0(\text{O}_3)}{k_d^0} \right]^{g+h} \quad g = 0.75 ; \quad h = 11.8$$

$$k_a^0 \text{ (cm}^3/\text{s)} = 3.1 \cdot 10^{-18} \cdot e^{\left( \frac{-6.2 \text{ kJ mol}^{-1}}{R \cdot T} \right)}$$

$$k_d^0 \text{ (s}^{-1}\text{)} = 1.6 \cdot 10^7 \cdot e^{\left( \frac{-69.0 \text{ kJ mol}^{-1}}{R \cdot T} \right)}$$

Aquí  $k_d^0$  es la constante de desorción y  $k_a^0$  la de adsorción cuando el recubrimiento es cero,  $g$  es la constante de proporcionalidad para una relación dependencia lineal de la energía de activación con el grado de recubrimiento y  $h$  es la constante de proporcionalidad para una dependencia lineal de la energía de activación de la desorción con el grado de recubrimiento.

Aunque el modelo que se va a plantear en este TFM se va a basar en el mecanismo propuesto por estos autores, las ecuaciones cinéticas van a ser diferentes y, en consecuencia, tampoco van a coincidir los valores de las constante, pero el valor de las energías de activación sí que servirá como referencia para compararlo con el que se obtenga.



## **2. OBJETIVOS**

El principal objetivo de este trabajo es el estudio cinético de la descomposición catalítica del ozono en fase gas sobre un catalizador sólido de  $\text{MnO}_2$  soportado sobre alúmina. Este estudio comprende el cálculo de las constantes cinéticas, lo cual permitirá seleccionar qué mecanismo de reacción de los dos planteados <sup>(14, 15)</sup> se ajusta más a los datos experimentales y, en consecuencia, se aproxima más al transcurso real de la reacción.

Por otro lado, este trabajo comprende también la síntesis y caracterización del catalizador empleado, así como la puesta en marcha del sistema experimental.

Otros objetivos del proyecto también serían:

1. Puesta en marcha del sistema de reacción, encontrando el valor óptimo de los principales parámetros de trabajo.
2. Síntesis y caracterización de un catalizador de manganeso que sea activo para la descomposición de ozono en unas condiciones suaves de temperatura.
3. Obtención de datos experimentales de descomposición del ozono trabajando en distintas condiciones de reacción, de forma que permitan el análisis cinético posterior.
4. Deducción del modelo cinético y cálculo de las constantes del mismo.
5. Ajuste del modelo a los datos experimentales para discernir la adecuación del mecanismo de reacción al transcurso de la reacción, según los datos experimentales.

Por último, desde una perspectiva global y a largo plazo, este proyecto supondría un primer paso para alcanzar el objetivo más amplio de encontrar catalizadores heterogéneos que sean activos para la descomposición del ozono a temperatura cercana a la ambiental y presión atmosférica, de forma que se puedan emplear para la descomposición de este gas en aquellos puntos donde típicamente se genera (equipos de desodorización, impresoras láser, desinfección de aguas, etc.).



### 3. DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

El modelo cinético desarrollado en este trabajo y cuyas constantes se determinan mediante los resultados experimentales obtenidos está basado en el mecanismo propuesto por T. Oyama para la descomposición de ozono sobre un catalizador de  $\text{MnO}_2$  <sup>(2, 14)</sup>.

Antes de desarrollar el modelo, se definen las principales variables de trabajo: fracción molar de ozono, conversión del ozono y tiempo de contacto. En los ensayos de descomposición se trabaja con poca concentración de ozono de modo que la conversión se puede calcular como se muestra en la Ec 1, donde  $y_{\text{O}_3_0}$  es la fracción molar de ozono en la corriente de entrada, fijada en el by-pass, y  $y_{\text{O}_3}(t)$  es la fracción molar de ozono en la salida del reactor durante el experimento.

$$X_{\text{O}_3}(t) = 1 - \frac{y_{\text{O}_3}(t)}{y_{\text{O}_3_0}} \quad (\text{Ec 1})$$

La fracción molar se calcula como se indica en la Ec 2, a partir de  $C_{\text{O}_3}(t)$ , la concentración de ozono determinada por el medidor en  $\text{g/m}^3$ , sin corrección de P y T, donde  $R_G$  es la constante de los gases ideales, T y P son la presión y la temperatura en el medidor de  $\text{O}_3$  y  $M_{\text{rO}_3}$  es el peso molecular del ozono.

$$y_{\text{O}_3}(t) = \frac{C_{\text{O}_3}(t) \cdot R_G \cdot T}{P \cdot M_{\text{rO}_3}} \quad (\text{Ec 2})$$

Por último, el tiempo de contacto másico ( $\tau_w$ ) se define en la Ec 3 como el cociente entre la masa de catalizador y el flujo másico de ozono en la entrada, puesto que es el único reactivo.

$$\tau_w = \frac{m_{\text{cat}}}{F_{\text{T0}} \cdot y_{\text{O}_3_0} \cdot M_{\text{rO}_3}} \quad (\text{Ec 3})$$

Aquí  $F_{\text{T0}}$  es el flujo molar total de entrada al reactor, calculado a partir del caudal total en la entrada, que es el parámetro fijado experimentalmente y conocido, aplicando la ecuación de los gases ideales.

#### 3.1. Ecuaciones de velocidad y constantes

Definidas las variables básicas, se entra en el análisis cinético de la reacción. El mecanismo propuesto por T. Oyama <sup>(2, 14)</sup> transcurre a través las tres etapas indicadas anteriormente. Las etapas de adsorción/desorción pueden considerarse reversibles a priori. Sin embargo, la viabilidad física de este equilibrio no puede asegurarse sin comprobarlo experimentalmente, pues implica la formación de  $\text{O}_3$  a partir de  $\text{O}_2$  en unas condiciones de temperatura moderada y sin emplear ninguna fuente de radiación que favorezca dicha reacción. Considerar estas etapas como reversibles o como irreversibles va a implicar diferencias en el modelo cinético que se describe a continuación.

##### Modelo I: Reversibilidad

Si se considera que ambas etapas son reversibles, se tiene el mecanismo propuesto por T. Oyama que se muestra en la Figura 8, donde  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de las etapas de adsorción y  $k_2$  es la constante cinética de la etapa de reacción. Los sitios activos vacíos del catalizador se representan como \* y las sustancias adsorbidas en ellos se marcan también con un \*.

Esta segunda etapa se considera irreversible y es la limitante de velocidad, puesto que se optimizan las condiciones de reacción de modo que las etapas de transferencia de materia (i y iii) no sean las controlantes.

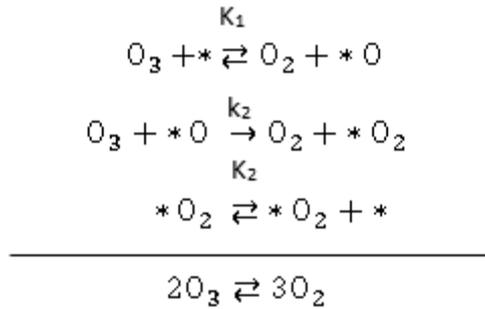


Figura 8. Mecanismo de reacción propuesto por T. Oyama <sup>(14)</sup>

Así, la velocidad global del proceso vendrá dada por la siguiente expresión:

$$-r'' = k_2 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_{O_*} \quad (\text{Ec 4})$$

Donde  $P_{O_3}$  es la presión parcial del ozono y  $\theta_{O_*}$  es la fracción de sitios activos del catalizador que están ocupados por el peróxido adsorbido. Por otro lado, teniendo en cuenta los dos equilibrios, se definen las constantes en el sentido de la adsorción como:

$$K_1 = \frac{P_{O_2} \cdot \theta_{O_*}}{P_{O_3} \cdot \theta_*} \quad (\text{Ec 5}) \quad \left| \quad K_2 = \frac{\theta_{O_2*}}{P_{O_2} \cdot \theta_*} \quad (\text{Ec 6})$$

Aquí  $P_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno,  $\theta_{O_2*}$  es la fracción de sitios ocupados por el oxígeno adsorbido y  $\theta_*$  es la fracción de sitios de adsorción libres. Como es evidente, la suma de todas las fracciones de sitios activos debe ser la unidad:

$$\theta_{O_*} + \theta_{O_2*} + \theta_* = 1 \quad (\text{Ec 7})$$

Despejando  $\theta_{O_*}$  y  $\theta_{O_2*}$  de las ecuaciones 5 y 6, sustituyendo en la ecuación 7 y despejando  $\theta_*$  se llega a a:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_1 \cdot \frac{P_{O_3}}{P_{O_2}} + K_2 \cdot P_{O_2}} \quad (\text{Ec 8})$$

Sustituyendo  $\theta_{O_*}$  en la ecuación 4:

$$-r'' = k_2 \cdot P_{O_3} \cdot \frac{K_1 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_*}{P_{O_2}} \quad (\text{Ec 9})$$

Introduciendo ahora la ecuación 8 en la 9 se llega a la expresión de la velocidad de reacción en función de las presiones parciales y las constantes:

$$\boxed{-r''_{\text{rev}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot P_{O_3}^2}{P_{O_2} + K_1 \cdot P_{O_3} + K_2 P_{O_2}^2}} \quad (\text{Ec 10})$$

## Modelo II: Irreversibilidad

Si se consideran las etapas (i) y (iii) irreversibles el modelo queda como se muestra en la Figura 9, donde  $k_1$  y  $k_3$  son las constantes de adsorción del  $O_3$  y desorción del  $O_2$ , respectivamente.

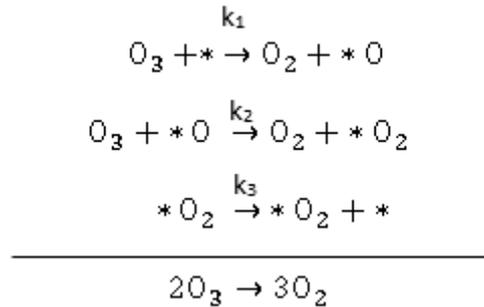


Figura 9. Modelo de descomposición basado en el de T. Oyama <sup>(14)</sup> pero sin reversibilidad

Trabajando bajo este supuesto y considerando el estado estacionario de los intermedios adsorbidos se pueden definir las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$-r''_{O_3} = k_1 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_* + k_2 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_{O_*} \quad (\text{Ec 11})$$

$$r''_{O_2} = k_1 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_* + k_2 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_{O_*} + k_3 \cdot \theta_{O_2*} \quad (\text{Ec 12})$$

$$r''_{O_*} = k_1 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_* - k_2 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_{O_*} = 0 \quad (\text{Ec 13})$$

$$r''_{O_2*} = k_2 \cdot P_{O_3} \cdot \theta_{O_*} - k_3 \cdot \theta_{O_2*} = 0 \quad (\text{Ec 14})$$

Las velocidades netas de formación de los compuestos adsorbidos en el estado estacionario deben ser nulas (Ec 13 y 14). De estas ecuaciones se obtiene:

$$\theta_{O_*} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \theta_* \quad (\text{Ec 15}) \quad \left| \quad \theta_{O_2*} = \frac{k_1}{k_3} \cdot P_{O_3} \cdot \theta_* \quad (\text{Ec 16})$$

Sustituyendo nuevamente en la ecuación 7 se obtiene:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3} \cdot P_{O_3}} \quad (\text{Ec 17})$$

Sustituyendo las ecuaciones 16, 17 y 18 en la ecuación 12, se llega expresión de velocidad de descomposición del ozono en el caso en que las etapas (i) y (iii) son irreversibles:

$$\boxed{-r''_{\text{irrev}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{2 \cdot k_1 \cdot P_{O_3}}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3} \cdot P_{O_3}}} \quad (\text{Ec 18})$$

### 3.2. Sistema de ecuaciones y función objetivo

Considerando que el reactor empleado no se desvía significativamente del comportamiento de un reactor de flujo pistón ideal y empleando la notación de la Figura 10, la ecuación de conservación del reactor es:

$$\frac{dF_i}{dV_R} = r_i' \quad (\text{Ec 19})$$

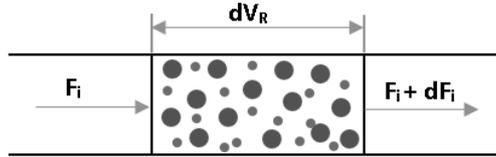


Figura 10. Detalle esquemático de un diferencial de volumen del reactor

Donde  $F_i$  es el flujo molar del componente  $i$ -ésimo,  $V_R$  es el volumen del lecho y  $r_i^{iv}$  es la velocidad de reacción del componente  $i$ -ésimo expresada en  $\text{mol}/\text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{s}$ .

Generalmente, en catálisis heterogénea las ecuaciones se escriben referidas a la superficie activa o a la masa de catalizador. En este caso se va a referir a la masa de catalizador, puesto que va a resultar más cómodo trabajar con esa magnitud. Así, se va a emplear la ecuación de velocidad de reacción en  $\text{mol}/\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{s}$ , que se relaciona con la anterior expresión del siguiente modo:

$$r_i'' \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{V_R}{m_{\text{cat}}} \cdot r_i' \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{s}} \right) \quad (\text{Ec 20})$$

Además, interesa expresar la ecuación diferencial respecto del tiempo de contacto, puesto que es la variable que se va a manejar y que es más comúnmente empleada en la catálisis. Teniendo en cuenta la definición del tiempo de contacto (Ec 3) y la relación establecida en la Ec 11, el balance de la Ec 19 se convierte en:

$$\frac{dF_i}{d\tau_w} = F_{T0} \cdot y_{O30} \cdot Mr_{O3} \cdot r_i''(P_{O3}, P_{O2}, k) \quad (\text{Ec 21})$$

En esta ecuación, la velocidad de reacción está en función de las presiones parciales de los componentes de la mezcla de reacción y de las constantes, como se ve en las expresiones de velocidad obtenidas para los dos modelos considerados (Ec 10 y 18). Sin embargo, es interesante trabajar con variables adimensionales, de forma que el balance no dependa de los flujos ni de las presiones. Para ello se va a realizar un cambio de variable, definiendo una nueva variable adimensional que va a ser el cociente entre el flujo de cada componente y el flujo total en la entrada del reactor:

$$x_i = \frac{F_i}{F_{T0}} \quad (\text{Ec 22})$$

$$x = \frac{F_T}{F_{T0}} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Ec 23})$$

A partir de esta definición se tiene:

$$P_i = \frac{F_i}{F_T} \cdot P_T = \frac{x_i}{x} \cdot P_T \quad (\text{Ec 24})$$

Si se introduce la Ec 24 en el balance de la Ec 21, se llega a:

$$\frac{dx_i}{d\tau_w} = y_{O3_0} \cdot Mr_{O3} \cdot r_i''(x_i, x, P_T, k) \quad (\text{Ec 25})$$

Particularizando para cada uno de los dos componentes del sistema e introduciendo las condiciones iniciales, se llega al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{dx_{O3}}{d\tau_w} = -\frac{1}{2} \cdot y_{O3_0} \cdot Mr_{O3} \cdot r''(x_{O3}, x_{O2}, x, P_T, k) \quad (\text{Ec 26}) \\ \frac{dx_{O2}}{d\tau_w} = \frac{1}{3} \cdot y_{O3_0} \cdot Mr_{O3} \cdot r''(x_{O3}, x_{O2}, x, P_T, k) \quad (\text{Ec 27}) \\ x_{O3}(0) = y_{O3_0} \cdot x_0 \quad (\text{Ec 28}) \\ x_{O2}(0) = (1 - y_{O3_0}) \cdot x_0 \quad (\text{Ec 29}) \end{array} \right.$$

$$\text{Aquí: } x_0 = \sum_{i=1}^2 y_{i_0} = y_{O3_0} + y_{O2_0} = 1$$

En este sistema las dos ecuaciones diferenciales son linealmente dependientes, existiendo la siguiente relación entre ellas:

$$dx_{O3} = -\frac{3}{2} dx_{O2} \quad (\text{Ec 30})$$

Integrando a ambos lados entre las condiciones iniciales y a un tiempo determinado

$$x_{O3} = x_{O3}(0) + \frac{3}{2} x_{O2}(0) - \frac{3}{2} x_{O2} \quad (\text{Ec 31})$$

Este sistema es el que se debe resolver para calcular las constantes del modelo. La diferencia entre los dos modelos propuestos aparece en la expresión de la velocidad de reacción que se introduce en las ecuaciones 26y 27 y que dará lugar a dos sistemas de ecuaciones diferentes y, en consecuencia, a distintas constantes.

Los datos experimentales con los que se trabaja están expresados en forma de conversión en función del tiempo de contacto, de modo que una vez resuelto el sistema, se define la conversión teórica a partir de los datos del modelo (Ec 32).

$$\boxed{X_{O3_{teórica,j}} = 1 - \frac{x_{O3,j}}{y_{O3_0}}} \quad (\text{Ec 32})$$

El objetivo es hallar las constantes que mejor se ajustan a los datos experimentales y comparar el ajuste de los dos modelos para poder decidir cuál de los dos mecanismos propuestos se ajusta mejor a lo que ocurre experimentalmente. Para encontrar los valores de las constantes que mejor se ajustan a los datos se define como función objetivo la de mínimos cuadrados, un método de optimización muy empleado donde se minimiza la suma del cuadrado de los errores (diferencia entre el valor predicho de conversión y el real) <sup>(17)</sup>:

$$\text{Función objetivo: } \boxed{\phi = \sum_{j=0}^{\tau} (X_{O3\text{exp},j} - X_{O3\text{teo},j})^2} \quad (\text{Ec 33})$$

El desarrollo anterior se ha hecho asumiendo la temperatura constante, sin embargo, si se desea introducir la temperatura en el modelo, se puede hacer teniendo en cuenta que las constantes cinéticas deben tener una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R_G \cdot T}\right)} \quad (\text{Ec 34})$$

Donde  $k_0$  es el factor pre-exponencial y  $E_a$  es la energía de activación de la etapa.

Al incorporar la dependencia con la temperatura hay que tener en cuenta que esto implica un aumento en el número de parámetros del modelo, lo cual aumenta la dificultad en la optimización de los valores.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales

El material empleado para el estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono es un óxido de manganeso soportado sobre gamma alúmina comercial, sintetizado y caracterizado como se describe a continuación.

#### 4.1.1. Síntesis

El catalizador de óxido de manganeso soportado empleado en este trabajo ha sido sintetizado por el método de impregnación vía húmeda o a humedad incipiente. El soporte empleado es una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial (Stream Chemicals, 97%) y como precursor de manganeso se ha seleccionado el  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98%). La impregnación se lleva a cabo por la adición sobre la alúmina de una disolución acuosa con la concentración necesaria de precursor de modo que se tenga sobre el soporte la concentración deseada de Mn (10% peso).

Tras la impregnación el catalizador se introduce en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 2h con el fin de eliminar el agua retenida. Posteriormente se introduce en una mufla donde se calcina a  $450^\circ\text{C}$  durante 3h, siguiendo una rampa de calentamiento como la que se muestra en la Figura 11. Como resultado de la calcinación de forma el  $\text{MnO}_2$  y la muestra experimenta un cambio de color: pasa del blanco de la alúmina al negro del óxido de manganeso, lo cual es un indicativo del cambio de composición que ha experimentado el material. Para la selección de la temperatura de calcinación del material se realizó previamente un análisis termogravimétrico, cuyos resultados se muestran en el apartado de Resultados.

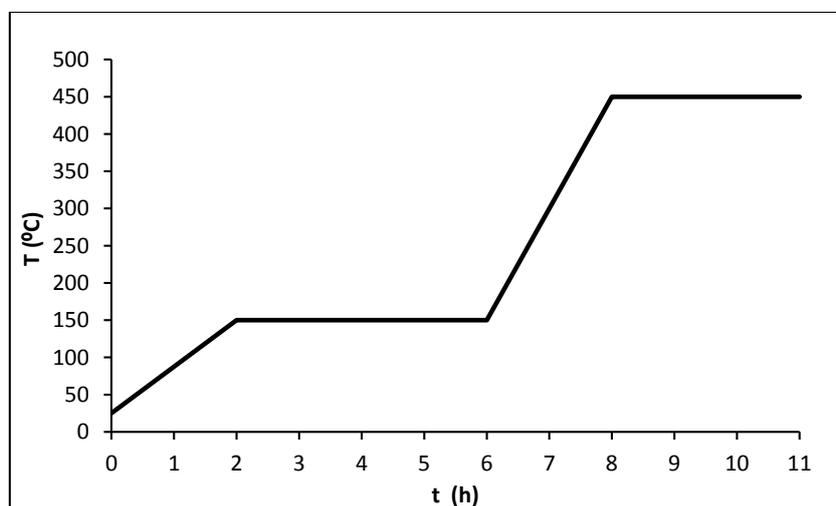


Figura 11. Rampa de calcinación implementada en la mufla.

#### 4.1.2. Caracterización

Con el fin de conocer sus propiedades físico-químicas, el catalizador ha sido sometido a una serie de técnicas de caracterización, que se resumen brevemente a continuación.

##### *Plasma Acoplado Inductivamente*

El método analítico de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP por sus siglas en inglés) es una técnica usada para detectar concentración de determinados elementos presente en una muestra. En ICP la muestra problema es atomizada en un plasma de argón inducido por radiofrecuencias y a una temperatura muy elevada (8000°C). En estas condiciones, la muestra emite una energía de determinadas longitudes de onda como consecuencia de las transiciones electrónicas entre estado excitado y fundamental. La radiación detectada forma un espectro que es característico de cada elemento. Además, la intensidad de la radiación es proporcional a la cantidad del elemento en la muestra. Mediante esta técnica se pueden medir hasta 60 elementos diferentes en una misma muestra y con un rango de concentración bastante amplio.

Por tanto, mediante ICP se puede determinar la presencia y concentración de los elementos de interés. En este caso interesa conocer el Mn y el Al que hay en el catalizador, lo cual podrá ayudar a interpretar los resultados de actividad catalítica además de mostrar si el método de síntesis consigue depositar la cantidad de metal que se desea. El equipo empleado para realizar las mediciones es el que se encuentra en el Instituto de Tecnología Química de Valencia (Varian Spectra A-10 Plus).

##### *Difracción de Rayos X*

En esta técnica un haz de RX incide sobre la muestra problema con un ángulo determinado, que puede ser modificado. La difracción de RX aplicada a las muestras cristalinas en polvo se utiliza para determinar la identidad, grado de pureza y cristalinidad de muestras sólidas, ya que cada fase cristalina presenta un diagrama de difracción característico. Además, los espectros de RX permiten realizar una estimación del tamaño de cristal empleando la ecuación de Scherrer <sup>(18)</sup>. Esta información se puede relacionar con la actividad catalítica mostrada por el material así como con la efectividad del método de síntesis para obtener mayoritariamente la fase cristalina deseada. El equipo de DRX empleado es un difractor PANalytical CUBIX con radiación monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ , que se encuentra en el ITQ y trabaja a temperatura ambiente.

##### *Análisis textural*

Las propiedades texturales del catalizador, como el área superficial o el volumen de microporo, se determinaron mediante isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K en un equipo Micrometrics ASAP 2000 disponible en el ITQ. Previamente a las medidas, las muestras son desgasificadas a 200°C durante 24h.

El área superficial es un parámetro que permite conocer la superficie accesible del material, la que va a entrar en contacto con el reactivo y dónde se van a encontrar los centros activos sobre los que ocurrirá la reacción. En este caso, el método empleado para determinar el área superficial es el método BET. Está referida a la masa de catalizador y se mide en  $\text{m}^2/\text{g}$ . El volumen de microporo es una medida del volumen de poros de tamaño inferior a 2nm que tiene el catalizador por gramo de material y se mide en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

### *Termogravimetría*

El análisis termogravimétrico (TG) de un sólido permite conocer los cambios de masa que sufre la muestra durante una rampa de calentamiento programada. Simultáneamente con el TG se suele emplear el análisis térmico diferencial (DTA), que permite determinar la naturaleza del proceso que ha conllevado la pérdida de peso, diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos. Los experimentos de TG se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras a analizar fueron tratadas a 900°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en corriente de aire.

Mediante el análisis térmico se pretende conocer las temperaturas a las cuales ocurren las pérdidas más importantes de masa del catalizador impregnado sin calcinar. El objetivo es relacionar estos cambios con la pérdida de los componentes del precursor o con cambios de estado de oxidación del manganeso. El análisis mediante TG permitirá seleccionar la temperatura de calcinación de forma que el óxido de manganeso obtenido se encuentre en la fase deseada (MnO<sub>2</sub>).

## **4.2. Ensayos de descomposición de ozono**

La descomposición catalítica del ozono se lleva a cabo en un reactor de flujo pistón de lecho fijo mediante el sistema experimental que se puede observar en la Figura 14. El sistema de trabajo está monitorizado mediante un software específico que permite fijar los parámetros y registrar la evolución del ensayo. Para la obtención de los datos cinéticos y el análisis de la reacción se llevan a cabo ensayos modificando la masa de catalizador (20-230mg) a distintas temperaturas (20-40°C).

El reactor consiste en un cilindro de vidrio de 15mm de diámetro y 15cm de longitud con una frita sobre la que se sostiene el lecho catalítico y un encamisado (Figura 12), de modo que la temperatura se regula con un baño termostático circulatorio (Julabo F12) en el que se fija la temperatura deseada.

Previamente a cada ensayo, el reactor se carga con la mezcla de inerte y catalizador fresco. El catalizador empleado ha sido previamente prensado, molido y tamizado para obtener un tamaño de partícula de 0.250-0.425mm. Como inerte se emplea SiC de tamaño de partícula 0.60-0.80mm. La cantidad de catalizador varía entre ensayos de modo que se añade la cantidad de SiC necesaria para tener la altura de lecho fija. La altura total de lecho es, según la cantidad de inerte, de 2cm, 3.2cm o 4.5cm. Ambos componentes se mezclan para tener el catalizador bien disperso en el inerte y se introducen en el reactor. Sobre el lecho se añade fibra de vidrio para evitar perder material y que este obstruya las conducciones.

El sistema cuenta con un generador de ozono (Ozone Solutions Mod. TG20) que permite producir el ozono in-situ a partir de una corriente de oxígeno (Figura 12). En este equipo el ozono se produce vía el efecto corona. Mediante la aplicación de un alto voltaje se genera una descarga eléctrica que rompe la molécula de O<sub>2</sub> generando iones O<sup>·-</sup>. Al encontrarse uno de estos iones con otra molécula de O<sub>2</sub> genera una molécula de O<sub>3</sub>. La tasa de producción del equipo es de 20 g-O<sub>3</sub>/h. La concentración de ozono en la corriente de salida del generador se puede modificar mediante un potenciómetro, con una escala de 0 a 100%. El valor instantáneo de esta concentración se puede ver en la pantalla del software.



Figura 12. Sistema experimental: reactor (izq), generador de ozono (dcha, arriba) y medidor de ozono (dcha, abajo)

La concentración de ozono se fija haciendo pasar la corriente de salida del ozonizador por el by-pass. Se modifica la posición del potenciómetro del ozonizador hasta que se tiene en la pantalla una concentración de ozono en el by-pass tal que la fracción es la deseada. En este momento se recogen los datos de las variables del sistema, que serán los valores iniciales. Es importante destacar que, a la hora de operar con los datos experimentales, se trabajará con fracciones puesto que la presión y la temperatura pueden variar haciendo que la concentración se modifique cuando la fracción realmente es constante. Para medir la concentración de ozono el sistema dispone de un equipo on-line de absorbancia de UV (Anseros Ozomat GM 6000 RTI Ozone Analyzer, Figura 12).

La corriente de salida del ozonizador se puede mezclar con una corriente de oxígeno si se desea incrementar el caudal o disminuir la fracción de ozono. No obstante, en los ensayos que se recogen en este trabajo no se emplea esta corriente adicional de oxígeno, de modo que la concentración de ozono y el caudal de entrada al reactor son los de la salida del ozonizador. El caudal total de entrada se fija al inicio del experimento en el software.

Mientras la corriente de salida del ozonizador está circulando por el by-pass para fijar la fracción de ozono, un flujo de aire de 1L/min circula por el reactor para mantener constantes la presión y la temperatura en los valores de trabajo. La corriente de aire permite arrastrar el ozono residual y limpiar el sistema cuando se acaba la reacción.

Para iniciar el experimento de descomposición propiamente dicho, el software cierra la válvula de entrada de aire al reactor (V1) y la de entrada del by-pass (V3) y abre la del reactor (V2), haciendo que la corriente de salida del ozonizador deje de circular por el by-pass y entre al reactor, donde se pone en contacto con el lecho catalítico. En la pantalla del software se puede ver, durante el ensayo, tanto el esquema del sistema con los valores instantáneos de las variables (Figura 13) como una representación de la evolución temporal de las mismas, lo cual permite ver cómo transcurre la reacción y cuándo ha alcanzado el estado estacionario.

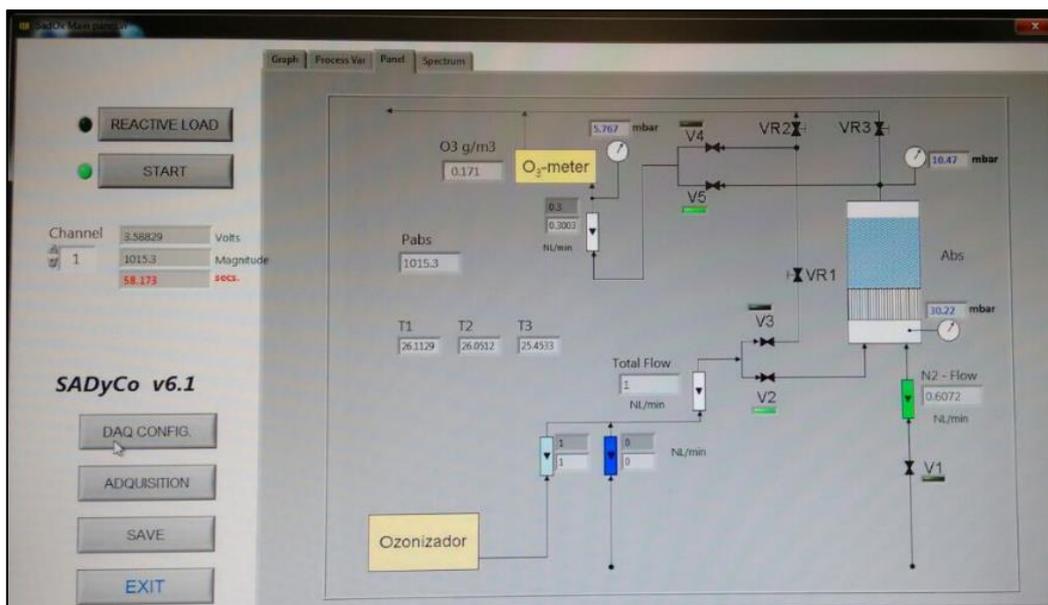


Figura 13. Software empleado para controlar el equipo y registrar los datos experimentales

Las variables que se registran durante los ensayos son: la temperatura en la entrada del reactor, en el lecho catalítico y en el medidor de ozono (T1, T2 y T3 respectivamente en el esquema de la Figura 14; la presión a la entrada y salida del reactor y en el medidor (P1, P2 y P3 respectivamente) y la concentración de ozono en la corriente de salida del sistema. Además, los caudales se regulan mediante controladores de flujo másico (Bronkhorst, Mod. EL-Flow F201CV) y los caudalímetros digitales registran el caudal que entra en el reactor y en el medidor de ozono.

Para terminar el ensayo se hace pasar una corriente de aire por el reactor para que arrastre el ozono que haya quedado en el mismo en el resto del circuito y finalmente, se cierran todas las válvulas del sistema. Durante todo el ensayo, en la corriente de salida bien del by-pass, bien del reactor, hay ozono no convertido que debe ser descompuesto antes de liberar la corriente a la atmósfera. Para ello se dispone de un destructor térmico que favorece la auto-descomposición del ozono en oxígeno aumentando la temperatura.

Una vez finalizado el ensayo de descomposición, el tratamiento de los datos obtenidos es el mismo para todos los tipos de experimentos realizados: en primer lugar se calcula la fracción inicial de ozono y el tiempo de contacto (Ec 2 y 3), después se determina la conversión (Ec 1), que se representa tanto su evolución en función del tiempo para cada masa de catalizador como en función del tiempo de contacto. Puesto que el sistema va registrando valores cada segundo desde que empieza el ensayo hasta que se detiene, se tomará siempre el valor de las variables correspondiente al promedio del último 5% de datos registrados. Así, el valor de conversión final que se presenta en las gráficas de resultados es el obtenido haciendo el promedio del 5% final de valores de conversión.

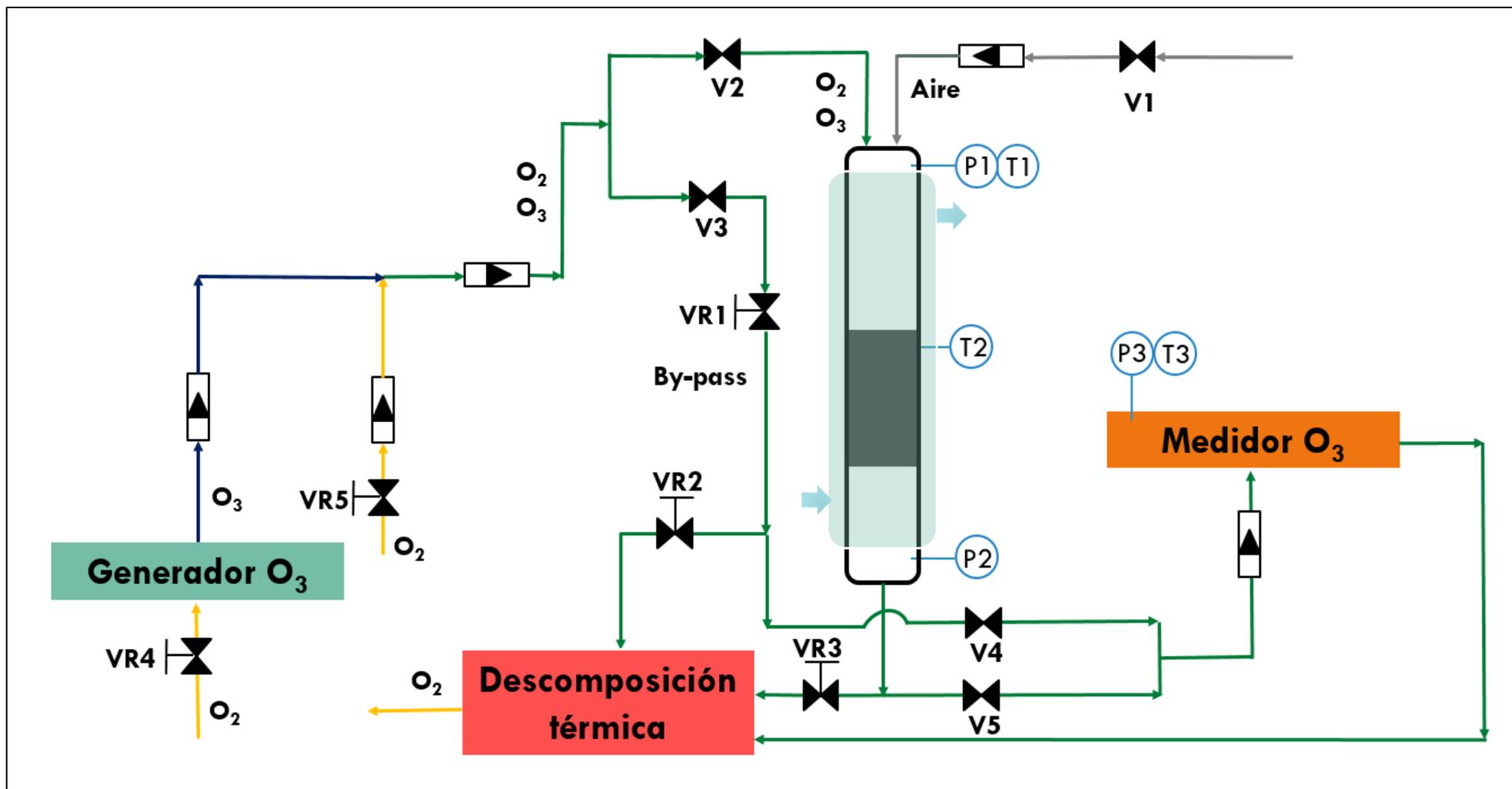


Figura 14. Diagrama de flujo esquemático del sistema experimental para la descomposición catalítica de ozono

### 4.3. Puesta a punto del sistema

Un sistema de reacción tiene muchos parámetros que deben ser fijados antes de empezar a obtener los datos cinéticos de la reacción que se desea estudiar, de forma que su funcionamiento sea óptimo y sus resultados sean reproducibles y fiables. Cuando un reactor ya lleva el suficiente tiempo en funcionamiento, las condiciones de trabajo ya han sido determinadas y se pueden realizar directamente los ensayos de la reacción interés. Sin embargo, el sistema que se emplea en este trabajo ha sido recientemente instalado en el ITQ, por lo que otro de los objetivos de este TFM también ha sido su puesta en marcha.

En una reacción catalítica heterogénea como es la que se estudia en este trabajo, el proceso global está formado por distintas etapas que se esquematizan en la Figura 15. En primer lugar, las moléculas de reactivo, en este caso en fase gas, deben difundir desde el seno del gas hasta la superficie de la partícula de catalizador (etapa 1). Después debe difundir a través de la partícula de catalizador para llegar hasta los centros activos (etapas 2 y 3). Una vez ha llegado a dichos centros, se da la reacción (etapa 4) y se forman los productos. Tanto el reactivo que no ha reaccionado como el producto formado deben ahora salir de la partícula de catalizador (etapa 6) y conseguir salir del lecho catalítico para volver al seno de la corriente de gas (etapa 7).

Para la determinación de los parámetros cinéticos es necesario que la etapa de reacción sea la controlante del proceso, por ello no debe haber problemas de transferencia de materia dentro del catalizador (difusión interna) ni a través del lecho catalítico (difusión externa).

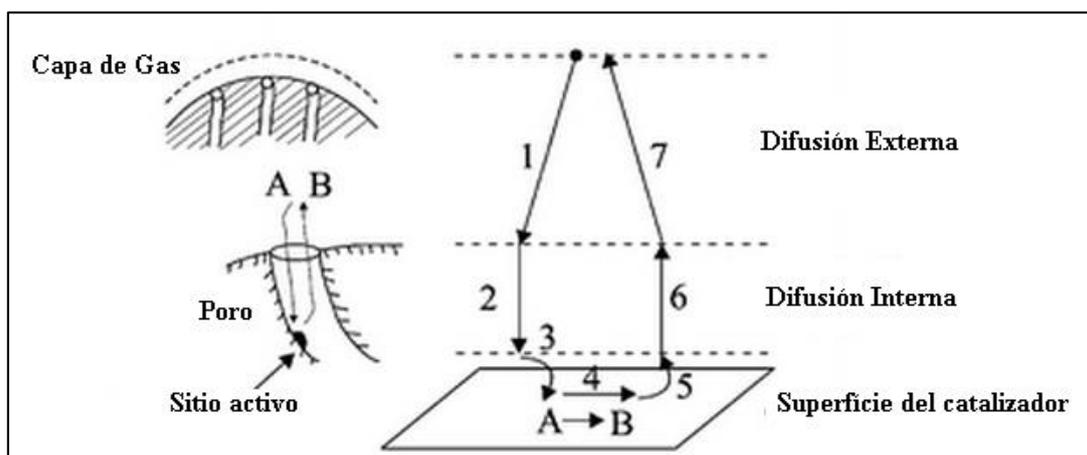


Figura 15. Etapas de una reacción catalítica heterogénea. Adaptado de Bartholomew y Farrauto <sup>(19)</sup>

Por otro lado, desde el punto de vista del reactor también es importante tenerlo caracterizado y así poder conocer cómo influyen algunas variables, como la longitud del lecho, en su comportamiento. Uno de los parámetros que está relacionado con el tipo de flujo en el reactor y con su comportamiento en el régimen transitorio es la dispersión axial.

Por tanto, el primer paso antes de llevar a cabo los experimentos de descomposición que se acaban de describir es determinar los valores de funcionamiento de los parámetros más importantes del sistema.

### 4.3.1. Difusión Interna

Teniendo en cuenta las etapas de una reacción catalítica heterogénea, una de las limitaciones a la transferencia de materia que puede aparecer es la difusión de los reactivos y productos a través de las partículas del catalizador, que es un sólido poroso. El parámetro determinante en la difusión interna es el tamaño de las partículas del catalizador, que se consideran esféricas. Como es lógico, a mayor diámetro de partícula, más posible es que aparezcan problemas de difusión a través de ella.

Para determinar si hay problemas de difusión interna se realizan unos ensayos de descomposición en los que se fijan todos los parámetros (en este caso temperatura, tiempo de contacto, volumen de lecho, caudal y composición a la entrada) y se varía únicamente el diámetro de las partículas de catalizador. Si existen problemas de difusión externa se esperaría observar una disminución en la conversión al aumentar el diámetro de partícula, puesto que al estar todas las demás variables fijadas se debería obtener una misma conversión si la etapa limitante fuera la reacción.

Para este estudio se seleccionan tres tamaños que son ampliamente empleados en los reactores de lecho fijo a escala de laboratorio: 0.3, 0.5 y 0.7mm (en promedio). Además con estos valores se satisface la relación que debe existir entre el diámetro del RFP y el diámetro de partícula para tener un flujo pistón <sup>(20)</sup>:

$$d_{\text{reactor}} (15\text{mm}) \geq 10 \cdot d_{\text{partícula}}$$

El análisis de los resultados que se obtengan en los ensayos de difusión interna llevará a la selección del tamaño de partícula de catalizador que se empleará en todos los experimentos de descomposición de O<sub>3</sub>.

### 4.3.2. Difusión Externa

El otro problema principal de transferencia de materia que puede aparecer es el de la difusión externa, especialmente cuando la circulación del fluido a través del lecho catalítico es lenta, pudiendo convertirse esta etapa en la limitante de velocidad del proceso global.

Una de las formas de saber si en las condiciones de trabajo el fenómeno de difusión externa es importante es modificando el caudal de entrada para ver su influencia, manteniendo constantes la temperatura, la fracción en la entrada y o bien la masa de catalizador, o bien el tiempo de contacto. En este caso se opta por mantener constante la masa de catalizador mientras se varía el caudal, de forma que el tiempo de contacto también varía. El diámetro de partícula de catalizador será el que se seleccione después de los ensayos de difusión interna. Se estudiarán dos caudales de entrada (1L/min y 2L/min), puesto que este es el rango en el que se quiere trabajar.

Si no existen problemas de difusión externa se espera observar que la conversión disminuye al aumentar el caudal, o lo que es lo mismo, al disminuir el tiempo de contacto. Sin embargo, si al disminuir el caudal se observa que la conversión disminuye o se mantiene, se podría decir que a ese caudal la difusión externa está influyendo en la velocidad del proceso y sería conveniente trabajar a caudales superiores.

Por tanto, como resultado de los ensayos de difusión externa se seleccionará el caudal de trabajo para los experimentos posteriores.

### 4.3.3. Dispersión Axial

En un reactor real, los elementos del fluido pueden seguir diferentes caminos a lo largo del reactor y esto puede hacer que les cueste tiempos diferentes pasar a través de él. La distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina Distribución de Tiempos de Residencia (DTR), se denota como  $E(t)$  y tiene unidades de tiempo (Figura 16).

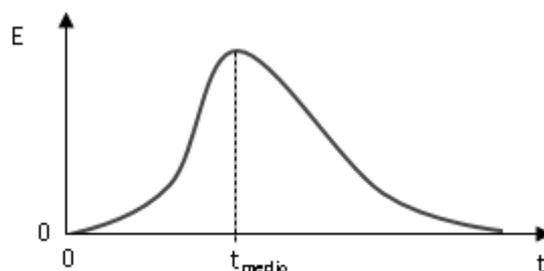


Figura 16. Distribución de Tiempos de Residencia, adaptado de O. LEvespiel <sup>(21)</sup>

Esta distribución se puede caracterizar mediante dos parámetros: el tiempo medio de residencia y la varianza. En la figura se muestra la curva  $E(t)$  de la respuesta de un reactor a una perturbación del tipo impulso en la entrada del mismo. Como se puede observar, el tiempo medio de residencia coincide con el tiempo en el que la curva  $E(t)$  alcanza su valor máximo. Físicamente el  $t_{\text{medio}}$  indica el tiempo que tardan en promedio en salir del reactor las distintas porciones de fluido. La varianza ( $\sigma^2$ ) está relacionada con la amplitud de la curva: cuando más ancha sea la curva  $E$ , mayor será la varianza. Por tanto, este parámetro es un indicador de cómo de disperso es el flujo. Así, si la curva  $E$  es muy estrecha y la mayor parte de los elementos del fluido atraviesan el reactor en un tiempo cercano o al medio o, por el contrario, si es ancha y una parte considerable del fluido tarda un tiempo mayor o menor que el medio.

En este trabajo, puesto que el sistema se ha instalado recientemente se van a calcular el tiempo medio de residencia y la varianza para tener el reactor más caracterizado y poder conocer un poco mejor su comportamiento.

Los ensayos para determinar estos parámetros consisten en implementar una perturbación en el sistema y ver cómo evoluciona a la misma con distintos volúmenes de lecho y sin que haya reacción química (sin catalizador). La perturbación puede introducirse mediante la inyección de un rastreador o mediante un cambio brusco en la concentración del reactivo y puede ser en forma de pulso o en forma de escalón. En este caso, debido a la configuración del sistema, lo más sencillo es implementar un cambio de concentración de ozono en la entrada del reactor y en forma de escalón.

En los ensayos se implementa el escalón pasando de tener una  $[O_3]=0\text{g/m}^3$  en el reactor a tener una concentración constante a la entrada de  $30\text{g/m}^3$  que se mantiene hasta el final del ensayo (una fracción molar de aproximadamente 0.015). La temperatura se mantiene constante y se modifica el caudal y el volumen de lecho, que en este caso solo está formado por inerte. También se hacen estos experimentos modificando el caudal sin relleno inerte, con el reactor vacío, para ver la dispersión inherente al sistema experimental.



## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterización

En primer lugar, se realizó una termogravimetría al catalizador impregnado para determinar la temperatura de calcinación más adecuada de forma que el precursor de Mn se elimine casi en su totalidad y quede únicamente el óxido, que es la fase deseada. Los resultados se muestran en la Figura 17, donde se observa un primer salto que va desde los 35°C hasta los 216°C. Este salto se corresponde con la pérdida del agua de la muestra. A continuación aparece un salto mucho más pequeño, entre 216°C y 538°C, que se atribuye a la pérdida del nitrato del precursor en forma de óxidos de nitrógeno. Por último, entre 538°C y 900°C hay un tercer salto, que corresponde con un cambio de fase del óxido de manganeso, probablemente a la transición de  $Mn^{2+}$  ( $MnO_2$ ) a  $Mn^{3+}$  ( $Mn_2O_3$ )<sup>(22,23)</sup>. Puesto que interesa obtener el óxido  $MnO_2$ , es importante no superar los 538°C. Se selecciona como temperatura de calcinación 450°C, pues a esta temperatura se considera que se han eliminado prácticamente todos los nitratos y además se tiene un margen de casi 100°C para evitar que se dé el cambio de fase.

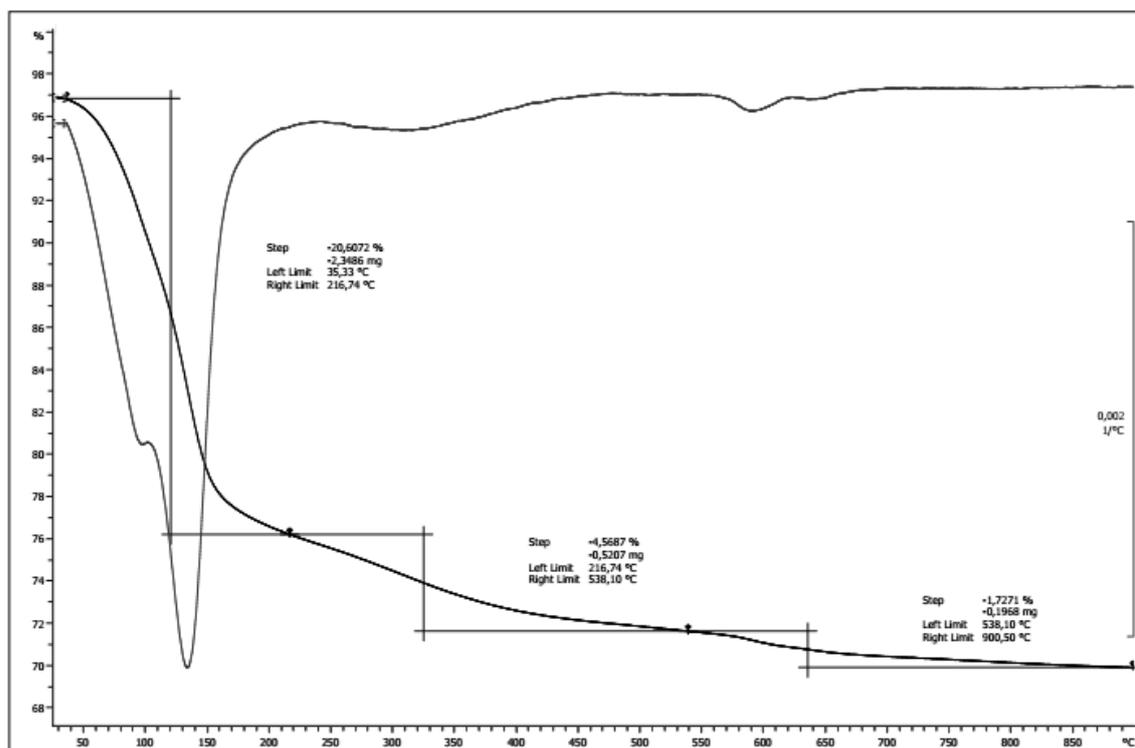


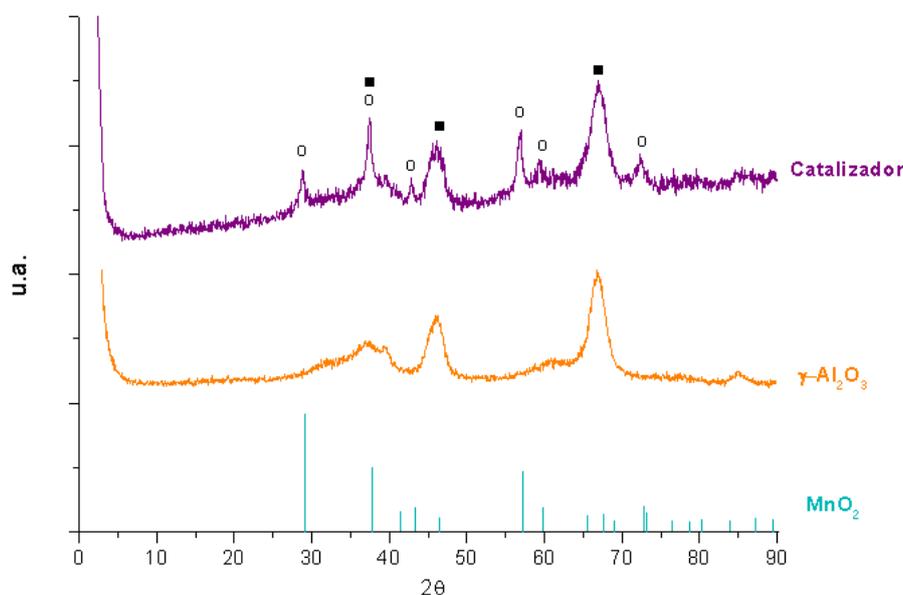
Figura 17. Termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA) del catalizador antes de calcinar

Una vez calcinado, las principales características del catalizador soportado en  $Al_2O_3$  se determinaron mediante los métodos explicados en el apartado de Técnicas de caracterización y se recogen en la Tabla 3. Las características del soporte se determinaron midiendo directamente el soporte comercial.

Tabla 3. Principales características del catalizador y del soporte

Soporte: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	185
Volumen de poro BJH (cm <sup>3</sup> /g)	0.43
Catalizador: MnO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	177
Volumen de poro BJH (cm <sup>3</sup> /g)	0.38
Tamaño de cristal del MnO <sub>2</sub> (nm)	15
Mn (% peso)	10.8%
Al (% peso)	46.4%

En los resultados se observa una reducción en el área superficial y en el volumen de poro al incorporar el manganeso (10.8% peso) al soporte. Esta reducción de área se puede explicar por dos efectos: el primero sería debido a un efecto de dilución provocado por la presencia del MnO<sub>2</sub> formado el cual se sabe que no contribuye al área superficial. El segundo sería debido al bloqueo de parte de los poros de la alúmina por la adición de manganeso.

Figura 18. Patrón de DRX del catalizador (morado), el soporte comercial (naranja) y del MnO<sub>2</sub> (azul).

Para confirmar la formación de la fase deseada (MnO<sub>2</sub>) se analizó el catalizador por Difracción de Rayos X. En la Figura 18 se muestran los patrones de difracción obtenidos para el catalizador y la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con el patrón de referencia del MnO<sub>2</sub>. En el difractograma de Rayos X de la muestra calcinada se pueden ver los picos de difracción característicos del MnO<sub>2</sub> (marcados con "○"), así como aquellos correspondientes a la alúmina (marcados con "■"), indicando que se ha formado la fase buscada.

## 5.2. Puesta a punto del sistema

### 5.2.1. Difusión Interna

Las condiciones experimentales para estos ensayos se fijaron como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales para los ensayos de Difusión Interna

Variable	Valores
T (°C)	40
Q <sub>TO</sub> (NL/min)	1
y <sub>Ozono</sub> molar	0.015
V <sub>lecho</sub> (mL)	4
m <sub>catalizador</sub> (mg)	90
Tamaño partícula catalizador (mm)	0.3; 0.5; 0.7

Los resultados de los ensayos de difusión interna se recogen en la Figura 19. En primer lugar cabe analizar la forma de las curvas de conversión en función del tiempo, puesto que todas las curvas de los ensayos realizados en este trabajo presentan la misma tendencia. Al empezar el ensayo el medidor empieza a registrar la concentración pero hasta que no pasan unos 30 segundos no empieza a detectarse ozono, esto se debe al retraso de transporte: el tiempo que pasa desde que el ozono empieza a entrar en el reactor por la parte superior hasta que empieza a llegar al detector y se puede medir su concentración. Es por ello que inicialmente la curva presenta una caída muy pronunciada. A continuación, durante 1-2 minutos la conversión crece ligeramente hasta que alcanza un máximo y vuelve a caer. Esta evolución viene dada por la cinética de la reacción. Finalmente, tras unos 10min la conversión empieza a mantenerse estable y permanece cerca del mismo valor hasta los 30min que dura el experimento. Este tiempo se correspondería con el estado estacionario y es el que se ha tomado como referencia para estudiar la actividad del catalizador.

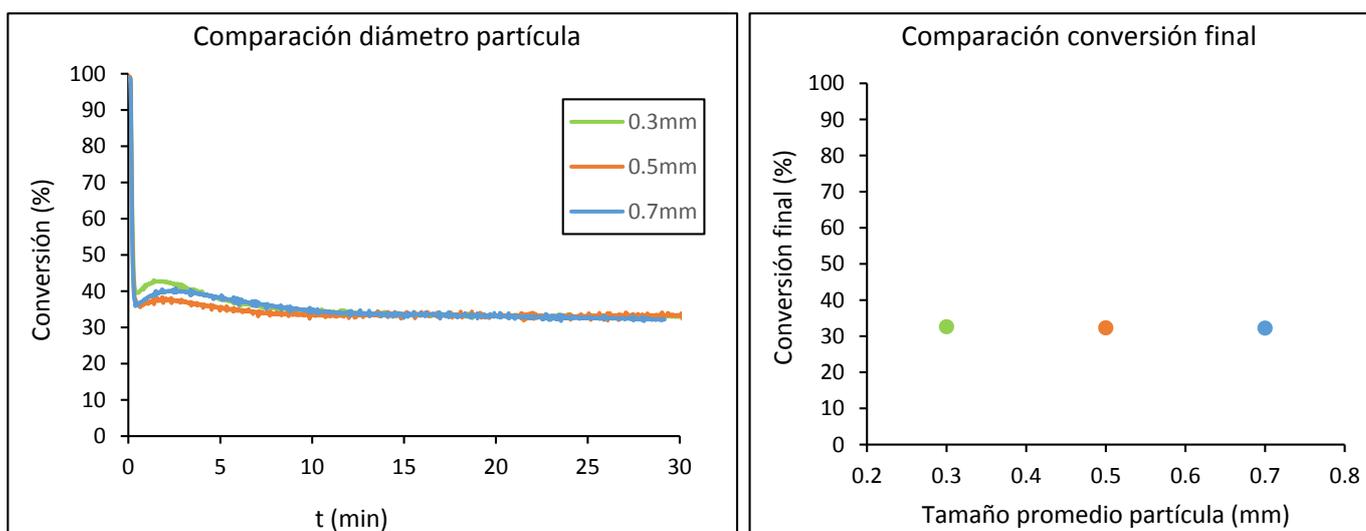


Figura 19. Conversión en función del tiempo para cada diámetro de partícula (izq) y conversión final para cada diámetro de partícula (dcha)

Entrando ya en el análisis de los resultados de difusión, se observa que los tres tamaños de partícula tienen misma tendencia temporal y que se obtiene la misma conversión final (a los 30min de reacción). Esto indica que, en el rango de diámetros de partícula analizado y en las condiciones experimentales fijadas, no hay problemas de difusión dentro de la partícula de catalizador. Entre los tres tamaños estudiados se selecciona el más pequeño porque es el que permite una mejor separación del inerte utilizado, que tiene un tamaño de 0.6-0.8mm. Así, en todos los ensayos que se realicen a partir de este momento se utilizará un **diámetro de partícula de catalizador de 0.3mm** de promedio.

### 5.2.2. Difusión Externa

Las condiciones experimentales fijadas para los ensayos de difusión externa son las que se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones experimentales para los ensayos de Difusión Externa

Variable	Valores
T (°C)	40
Q <sub>T0</sub> (NL/min)	1; 2
y <sub>Ozono</sub> molar	0.015
V <sub>lecho</sub> (mL)	4
m <sub>catalizador</sub> (mg)	90
Tamaño partícula catalizador (mm)	0.3

Si se representa la conversión obtenida en estas condiciones frente al tiempo de contacto se obtiene la Figura 20. Como se observa, en el rango de caudales estudiado, la conversión disminuye al aumentar el caudal (disminuir el tiempo de contacto). Esto hace pensar que en este rango no hay problemas de difusión externa y se selecciona como caudal de trabajo el de 1L/min, puesto que permite trabajar con cantidades menores de catalizador para tener unos mismos tiempos de contacto y además supone un menor consumo de oxígeno. Así, **se fija como caudal de trabajo para los próximos ensayos de descomposición 1L/min total en la entrada.**

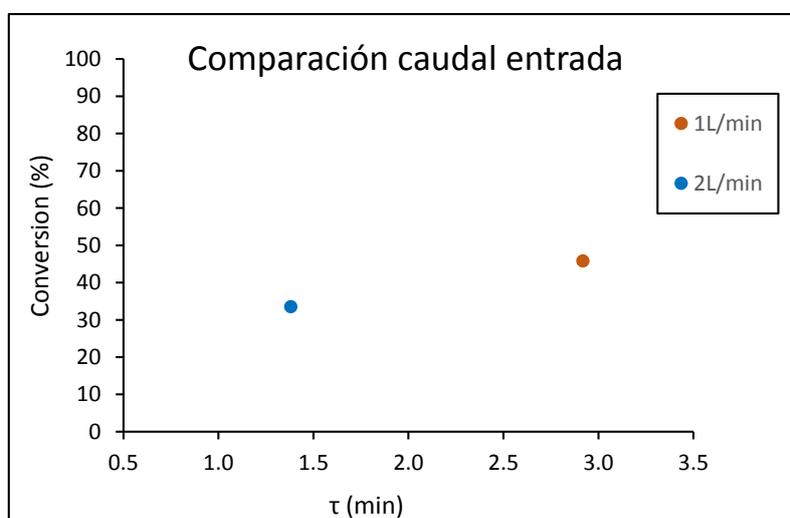


Figura 20. Conversión en función del tiempo de contacto para diferentes caudales de entrada

### 5.2.3. Dispersión Axial

Los ensayos de dispersión axial se han llevado a cabo como se indica en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones experimentales para los ensayos de Dispersión Axial

Variable	Valores
T (°C)	40
m <sub>catalizador</sub> (mg)	0
Q <sub>T0</sub> (NL/min)	0.50; 0.60; 0.84; 1.05; 2.10
y <sub>Ozono</sub> molar	0.015
V <sub>lecho</sub> (mL)	0, 4, 6, 8

Una vez obtenidos los resultados, se calcula la fracción de ozono a la salida del reactor y se representa el cociente entre esta y la fracción inicial en función del tiempo ( $y/y_0$ ).

En la Figura 21 se presenta únicamente el resultado obtenido trabajando con 8mL de lecho, pues las curvas para los diferentes lechos de catalizador presentan la misma forma. La evolución del cociente  $y/y_0$  es de tipo sigmoïdal y el valor máximo que alcanza es, como es de esperar, la unidad. Se observa como las sigmoïdes se van desplazando a la derecha, esto es hacia tiempos superiores, a medida que va disminuyendo el caudal total de entrada. Esto indica que a mayor caudal, menos tiempo tarda la mezcla de oxígeno y ozono en atravesar el reactor y llegar al medidor de ozono, como era de esperar.

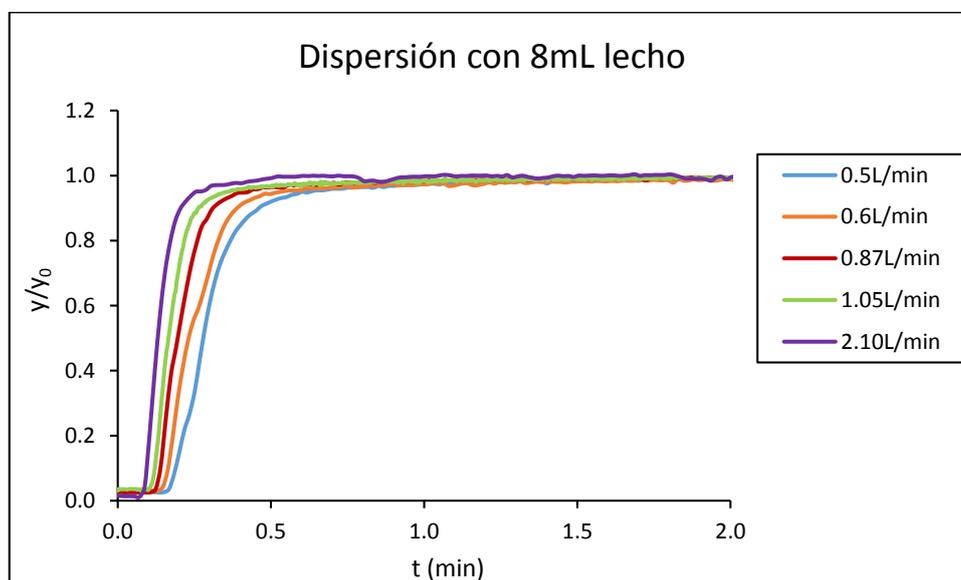


Figura 21. Evolución de la relación entre la fracción de ozono con el tiempo y la fracción de ozono inicial

Estas curvas corresponden a la función  $F(t)$  del sistema, mientras que la curva  $E(t)$  es la que se muestra en la Figura 22. Esta curva tiene la misma forma para todos los caudales: es una campana de Gauss con una asimetría en la parte derecha (cola).

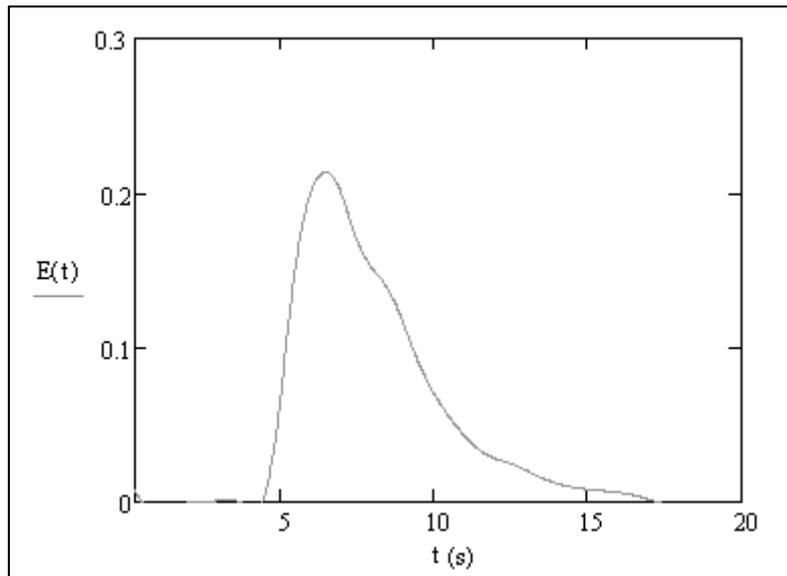


Figura 22. Curva E(t) para 8mLde inerte,  $Q_{T0}=2.1\text{L/min}$ ,  $y_{O_{3on0}}=0.015$ ,  $T=40^{\circ}\text{C}$

A continuación se calcula el tiempo medio de residencia y la varianza de la DTR de cada ensayo realizado aplicando las ecuaciones siguientes <sup>(21)</sup>:

$$t_{\text{medio}} = \frac{\sum_0^{t_{\text{max}}} (t_i \cdot y_{O_{3i}} \cdot \Delta t_i)}{\sum_0^{t_{\text{max}}} y_{O_{3i}}} \quad (\text{Ec 34})$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_0^{t_{\text{max}}} (t_i^2 \cdot y_{O_{3i}})}{\sum_0^{t_{\text{max}}} y_{O_{3i}}} - t_{\text{medio}}^2 \quad (\text{Ec 35})$$

Aquí,  $y_{O_{3i}}$  es la fracción molar de ozono en el instante  $t_i$  y  $\Delta t_i$  es el intervalo de tiempo entre medidas, que en este caso es de 1 segundo. Los resultados se muestran de forma gráfica en las figuras siguientes.

En primer lugar, en la Figura 23 se representa el tiempo medio de residencia obtenido empleando los distintos lechos según el caudal de trabajo y se observa que el tiempo medio va disminuyendo a medida que aumenta el caudal en todos los casos. Esta es la tendencia lógica, puesto que a mayor caudal, mayor es la velocidad de circulación del fluido y menor debe ser el tiempo que tarde en atravesar el reactor. Además se observa que la evolución es prácticamente igual para los tres volúmenes de lecho y para el reactor vacío.

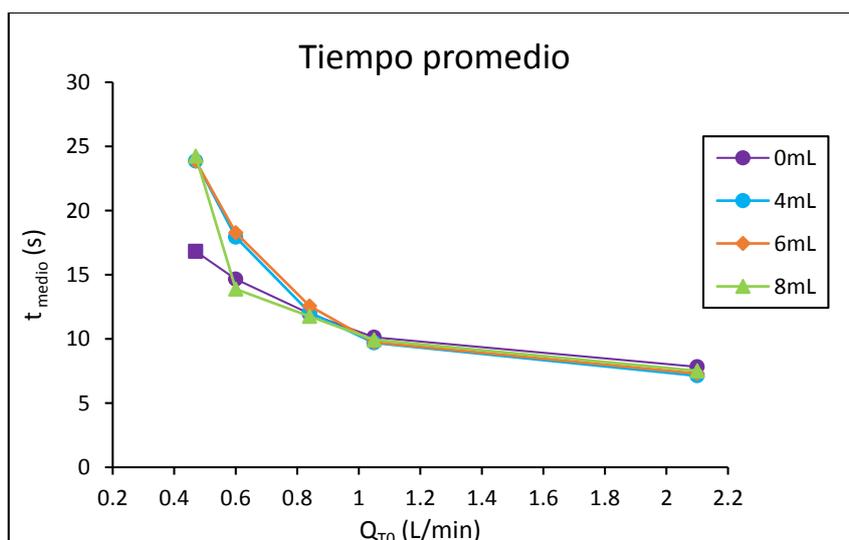


Figura 23. Tiempo medio de residencia en función del caudal de entrada para los distintos lechos

Si se representa el tiempo promedio pero en función del volumen de lecho y para los distintos caudales de trabajo (Figura 24), se observa como el tiempo no varía con el volumen de lecho, especialmente para los caudales más altos (rectas casi horizontales). Esto permite decir que el volumen de lecho o lo que es lo mismo, la longitud del lecho, no influye en el tiempo medio de residencia.

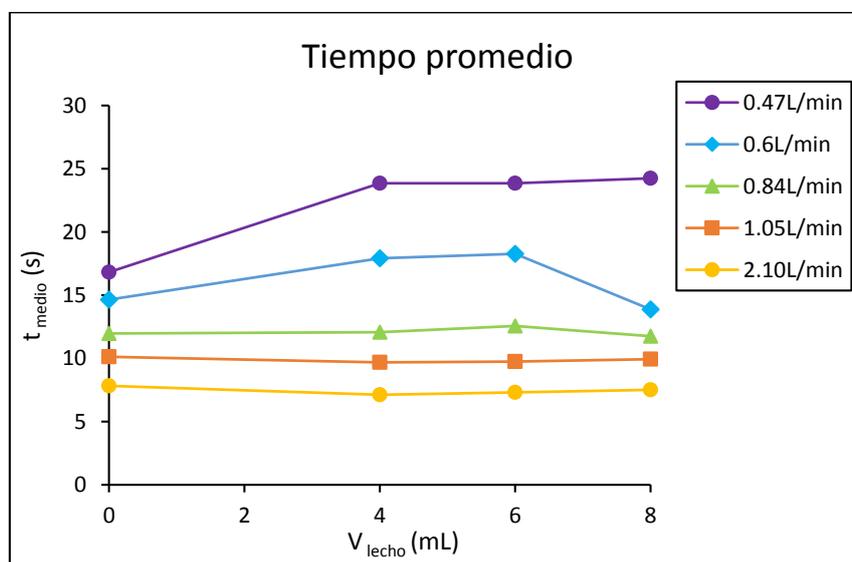


Figura 24. Tiempo medio de residencia en función del volumen de lecho para diferentes caudales

Por último, representando la varianza en función del caudal se puede ver cómo influye este parámetro en la DTR (Figura 25). Únicamente se aprecian diferencias entre el reactor vacío y el reactor con lecho de inerte, pero no entre las diferentes longitudes de lecho. Cuando el reactor está vacío, la varianza es algo menor y esto concuerda con lo que se espera, pues al no haber lecho, las líneas de corriente encuentran menos obstáculos al avance y sale el fluido en

un intervalo temporal más estrecho. En cuanto a la influencia del caudal sobre la varianza, es muy débil, pudiéndose considerar que prácticamente no afecta cuando se tiene el reactor lleno.

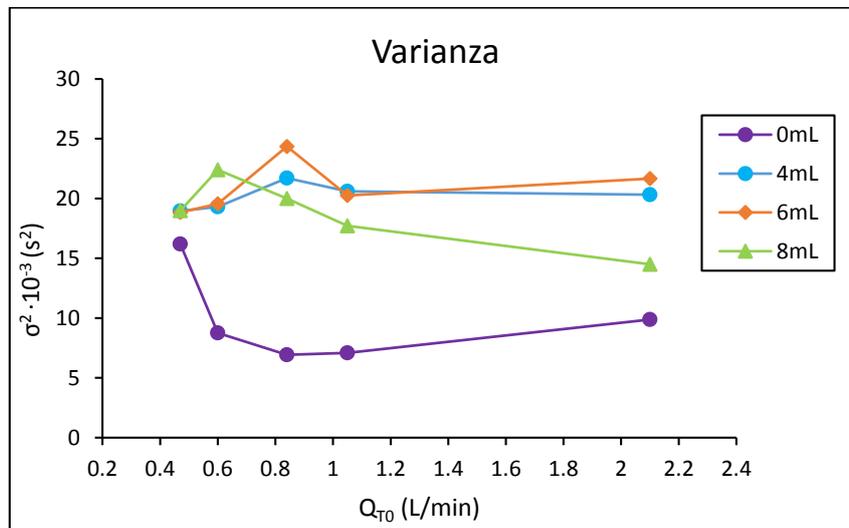


Figura 25. Varianza de la DTR en función del caudal de entrada para los distintos lechos

De los resultados se concluye que la dispersión observada se debe principalmente a toda la instrumentación y en menor medida a la presencia del reactor de lecho fijo. Estos resultados pueden ser relevantes en el análisis dinámico de datos, pero no tanto cuando se trabaja en condiciones estacionarias. En consecuencia, se considera que la longitud del lecho no tiene una influencia notable sobre el tiempo medio de residencia en el reactor ni sobre la varianza de la DTR, de forma que la selección de la longitud del lecho se hace en base a otras variables. En este caso teniendo en cuenta consideraciones de transmisión de calor y de dilución adecuada del catalizador **se selecciona un volumen de lecho de 8mL**, que se corresponde con una longitud de lecho aproximada de 4.4cm. Cabe destacar que esta longitud de lecho satisface la relación necesaria para un flujo pistón <sup>(20)</sup>:

$$L_{\text{lecho}} \geq 50 \cdot d_{\text{partícula}}$$

### 5.3. Ensayos de descomposición

Con el fin de obtener datos suficientes para el cálculo de las constantes cinéticas, se llevaron a cabo dos tipos de ensayos de descomposición de ozono:

- Ensayos modificando el tiempo de contacto mediante la modificación de la masa de catalizador.
- Ensayos modificando la temperatura de reacción.

#### 5.3.1. Modificando el tiempo de contacto

De la definición hecha del tiempo de contacto en la Ec. 3 se deduce que este parámetro se puede modificar de tres formas: modificando la masa de catalizador, modificando el caudal de entrada o modificando la fracción de ozono. Modificar el caudal de entrada puede llevar, por un lado, a problemas de difusión externa si es demasiado bajo y, por otro lado, a presiones demasiado altas y consumos muy elevados de oxígeno si es demasiado alto. La fracción de ozono está muy limitada por la capacidad de producción del ozonizador y por el hecho de que el ozono puede formar mezclas explosivas con el oxígeno, de modo que la variación de la fracción es muy pequeña y su contribución a modificar el tiempo de contacto también. Por último, modificar la masa de catalizador puede dar problemas de dispersión del catalizador en el lecho si hay poco y problemas de disipación de calor si hay mucho catalizador. Teniendo estos efectos en consideración, se decidió modificar la masa de catalizador en un rango bastante amplio que permitía modificar suficientemente el tiempo de contacto sin tener estos problemas.

Estos ensayos se han llevado a cabo fijando las variables caudal de entrada, fracción de ozono y modificando la masa de catalizador a distintas temperaturas (Tabla 7).

Tabla 7. Resumen condiciones experimentales

Variable	Valores
T (°C)	40
Q <sub>T0</sub> (NL/min)	1
y <sub>Ozono</sub> molar	0.015
V <sub>lecho</sub> (mL)	8
m <sub>catalizador</sub> (mg)	20-230
Tamaño partícula catalizador (mm)	0.3

En general, como se observa en la Figura 26, con mayores cantidades de catalizador se obtienen conversiones mayores. Esta respuesta es la esperada, pues al aumentar la masa de catalizador se aumenta el tiempo de contacto y, en consecuencia, debe aumentar la conversión.

Por otro lado, aunque el comportamiento en el estado transitorio es diferente, a los 30min se ha alcanzado el estado estacionario en todos los casos. La conversión calculada en el estado estacionario es la que se emplea en los cálculos de las constantes cinéticas.

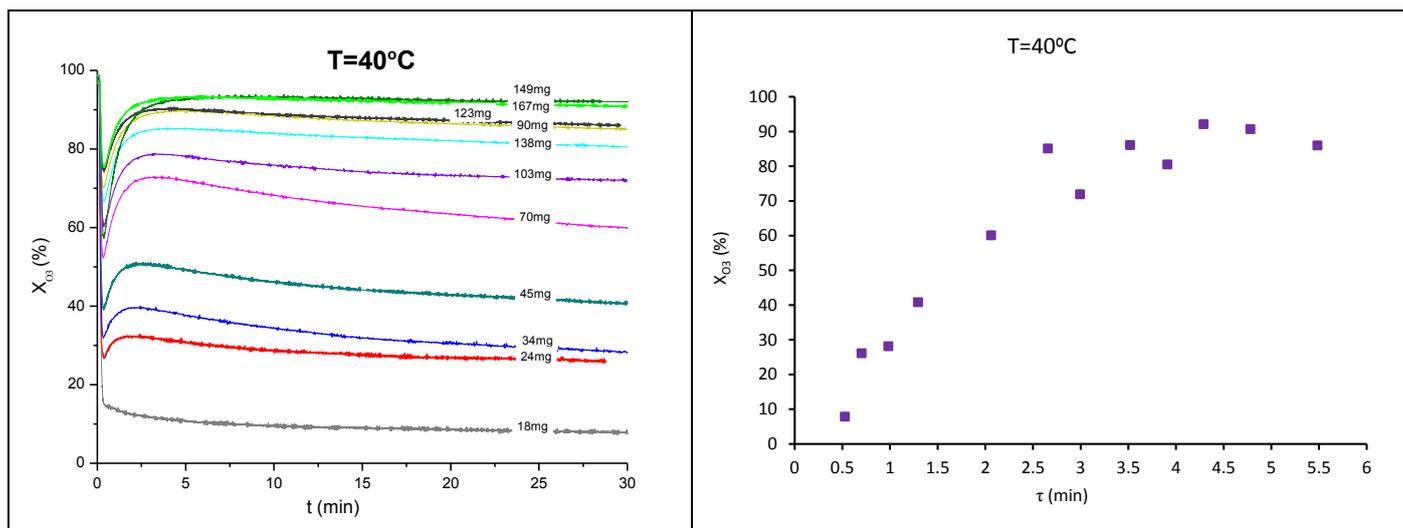


Figura 26. Conversión en función del tiempo (izq) y conversión final (dcha) con distintas masas de catalizador

### 5.3.2. Modificando la temperatura

El efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión también es estudiado en este trabajo. Para ello se ha trabajado a cinco temperaturas diferentes y se ha modificado el tiempo de contacto en cada una de esas temperaturas modificando la masa de catalizador. Las condiciones en las que se ha trabajado se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones experimentales para los ensayos de Difusión Interna

Variable	Valores
$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	40; 35; 30; 25; 20
$Q_{T0}$ (NL/min)	1.05
$\gamma_{\text{Ozono}}$ molar	0.015
$V_{\text{lecho}}$ (mL)	8
$m_{\text{catalizador}}$ (mg)	20-590
Tamaño partícula catalizador (mm)	0.3

El efecto de la temperatura sobre la descomposición del ozono se recoge en la Figura 27. En la gráfica de la izquierda se presenta la evolución de la conversión con el tiempo a las cinco temperaturas de trabajo y para un tiempo de contacto similar (sobre 3min) para poder ver el efecto de la temperatura manteniendo las demás variables constantes. De nuevo, aunque el comportamiento en el estado transitorio es diferente, el estado estacionario se alcanza, para todas las temperaturas de trabajo, a los 30 min de reacción. El resultado es el que se puede esperar: la conversión aumenta con la temperatura, mostrando que este es un factor importante en la reacción. Sin embargo, la conversión a  $25^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$  es muy similar, siendo este comportamiento una excepción a la tendencia general.

Esta tendencia es la misma que se observa en la gráfica de la parte derecha, donde se representa la conversión frente al tiempo de contacto a las diferentes temperaturas. Aquí se vuelve a ver lo cercanas que son las conversiones a  $25^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$ .

Por último, a 40°C la conversión es suficientemente elevada, llegando a valores por encima del 90% para tiempos de contacto alrededor de 5min, mientras que a 20°C y con tiempos de contacto muy superiores, sobre los 10min, la conversión alcanzada en estas condiciones de trabajo no llega al 40%. Por tanto, el catalizador estudiado en este trabajo no sería adecuado para temperaturas tan bajas y sería necesario encontrar otro catalizador más activo si se desea trabajar en estas condiciones.

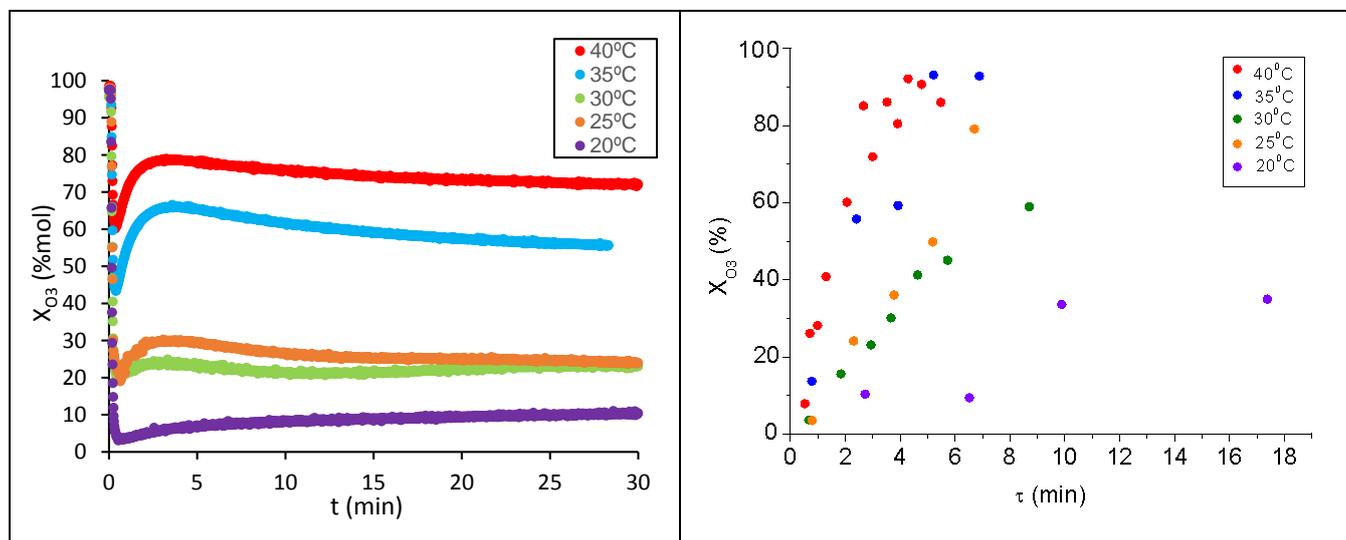


Figura 27. Conversión en función del tiempo para un tiempo de contacto de aproximadamente 2min (izq) y en función del tiempo de contacto (dcha), a distintas temperaturas de reacción

## 5.4. Modelo cinético

Una vez obtenidos los datos de conversión para diferentes tiempos de contacto y a diferentes temperaturas, se puede ajustar el modelo a los valores experimentales para calcular las constantes cinéticas.

En primer lugar se considerará qué modelo se ajusta mejor a los resultados: el que considera los pasos de adsorción/desorción reversibles (Modelo I) o el que los considera irreversibles (Modelo II). Para ello se utilizan los resultados obtenidos a 40°C con los distintos tiempos de contacto. Se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales planteado en las Ec 26-29, empleando por ejemplo la función Runge-Kutta que incorporan los programas de cálculo como Mathcad. Para ello se considera que todos los puntos experimentales se encuentran a la temperatura nominal de 40°C. Como resultado se obtienen valores de la variable  $x$  en función de  $\tau$ , se define la función de conversión teórica con estos valores y se optimizan los valores de las constantes para minimizar el valor de la función objetivo definida en la Ec 33.

Se representa el ajuste de los dos modelos a los datos experimentales con las constantes obtenidas después de la optimización (Figura 28). Se observa que el Modelo II se ajusta bastante bien a los datos y que su ajuste es mejor que el del Modelo I, lo cual hace pensar que el mecanismo transcurre a través de etapas irreversibles de adsorción del ozono y desorción del oxígeno. Esto está en concordancia con los resultados de Li y Oyama en las que no se observa ozono en los ensayos de desorción a temperatura programada después de la adsorción del ozono en el catalizador <sup>(14, 15)</sup>.

Los valores de las constantes del Modelo II que mejor se ajustan se muestran en la Tabla 9 y están referidos a los gramos de fase activa, es decir, de MnO<sub>2</sub>, que hay en el catalizador (un 10% en masa).

Tabla 9. Valores de las constantes cinéticas del Modelo II

$k_1$ (mol g <sub>FA</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	$k_2$ (mol g <sub>FA</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	$k_3$ (mol g <sub>FA</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
44.4	7.417	1.239

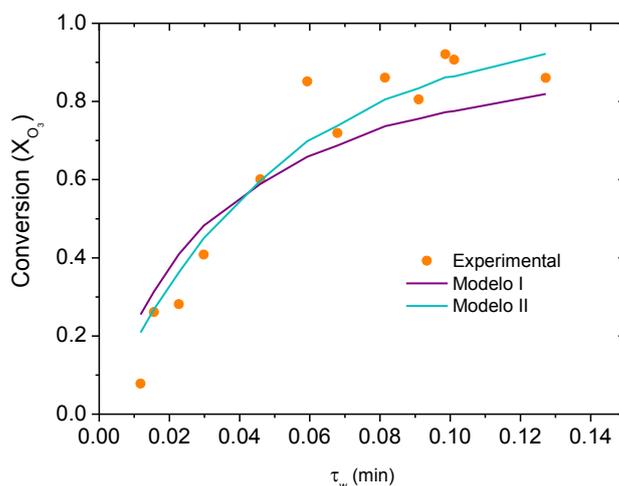


Figura 28. Ajuste del modelo a los datos experimentales. Q=1.05NL/min, y<sub>03</sub> = 1.5 % (v/v) ; P = 1.024 bar; T= 40 °C

El modelo cinético, además de ajustar bien a los datos experimentales, debe arrojar unos resultados coherentes de energías de activación. Puesto que se han realizado ensayos a diferentes temperaturas, es posible el cálculo de la energía de activación (ecuación de Arrhenius). Cuando se calcula la energía de activación de las tres etapas del mecanismo de reacción, los resultados no se ajustan a lo que cabría esperar, resultando que las constantes no siempre crecen con la temperatura.

Por este motivo se plantea introducir alguna modificación en la resolución del Modelo Cinético, considerando el Modelo II puesto que es el que mejor ajusta. Al tratarse de una reacción exotérmica, la temperatura en el reactor aumenta durante la reacción, especialmente cuando se trabaja con tiempos de contacto elevados. Por ello se decide replantear el modelo considerando cada punto experimental con su temperatura real, en vez de con la temperatura nominal, introduciendo así la variable temperatura en el modelo. Puesto que se dispone de varios puntos con temperaturas alrededor de las nominales, se pueden calcular las energías de activación y las constantes pre-exponenciales, considerando una dependencia del tipo Arrhenius de las constantes cinéticas con la temperatura:

$$k_1(T) = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_1}{R \cdot T}\right) = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{p_1}{R \cdot T}\right)$$

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{k_{10}}{k_{20}} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_1 - Ea_2}{R \cdot T}\right) = p_3 \cdot \exp\left(-\frac{p_4}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec } 36)$$

$$\frac{k_1(T)}{k_3(T)} = \frac{k_{10}}{k_{30}} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_1 - Ea_3}{R \cdot T}\right) = p_5 \cdot \exp\left(-\frac{p_6}{R \cdot T}\right)$$

Se han definido los parámetros como relaciones entre los parámetros reales para simplificar la ecuación a resolver y facilitar la optimización. Sustituyendo estas expresiones en la ecuación de velocidad del Modelo II (Ec 18), la ecuación de velocidad queda así:

$$-r'' = \frac{2 \cdot P_{O_3} \cdot p_1 \cdot \exp\left(-\frac{p_2}{R \cdot T}\right)}{1 + p_3 \cdot \exp\left(-\frac{p_4}{R \cdot T}\right) + P_{O_3} \cdot p_5 \cdot \exp\left(-\frac{p_6}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Ec 37})$$

Introduciéndolo la nueva expresión de la velocidad (Ec 36) en el sistema de EDOs (Ec 26-29), se resuelve el sistema introduciéndole al software para cada punto experimental el valor de temperatura real, la presión, la conversión y el tiempo de contacto. Se resuelve el sistema de forma separada para cada serie de datos que se corresponde con cada temperatura nominal y se optimizan los parámetros  $p_1$  a  $p_6$  para minimizar la función objetivo (Figura 29). Se calculan los valores de energías de activación y constantes pre-exponenciales a partir de estos parámetros (Tabla 10).

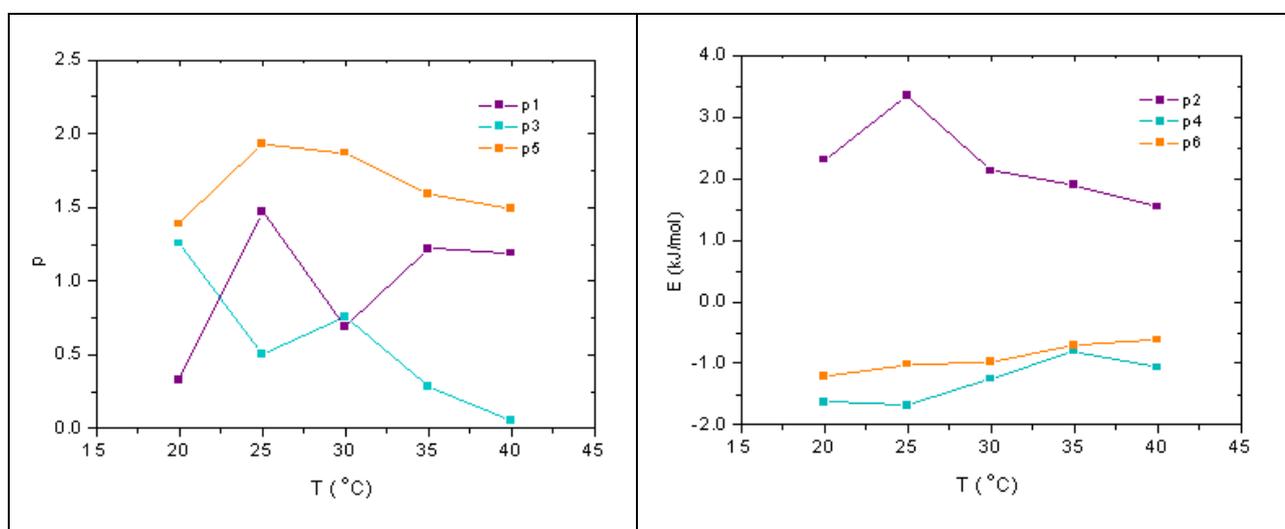


Figura 29. Parámetros del modelo cinético ( $p_1$  a  $p_6$ )

Tabla 10. Resultado de la optimización

T (°C)	20	25	30	35	40	Promedio
$k_{10} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{bar}} \right)$	0.3303	1.4724	0.6932	1.2212	1.1911	0.9816
$k_{20} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{bar}} \right)$	0.2625	2.9184	0.9181	4.2561	21.5422	1.7161
$k_{30} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}} \right)$	0.2379	0.7613	0.3708	0.7674	0.7989	0.5932
$E_{a1}$ (kJ/mol)	2.3090	3.3497	2.1275	1.8906	1.5437	2.2441
$E_{a2}$ (kJ/mol)	3.9366	5.0374	3.3736	2.6876	2.6070	3.5284
$E_{a3}$ (kJ/mol)	3.5185	4.3673	3.0983	2.5965	2.1649	3.1491

Se observa que el valor de los parámetros no es constante con la temperatura. Mientras que en  $p_1$  y  $p_5$  no se observa una tendencia clara con  $T$ , sí que parece observarse en  $p_3$ , que disminuye al ir aumentando la temperatura. Por su parte, los parámetros  $p_4$  y  $p_6$  presentan una variación con  $T$  menor, pero hay que tener en cuenta que son cocientes de las energías de activación y esto podría estar haciendo que la variación real estuviese suavizada. Por su parte,  $p_2$  tiene una tendencia con la temperatura similar a  $p_3$ .

Además, las energías de activación tienen valores muy bajos y, aunque  $E_{a2}$  está en el orden de magnitud de la obtenida por Oyama y Li para la adsorción,  $E_{a3}$  es un orden de magnitud menor que la que obtienen estos autores para la desorción <sup>(14, 15)</sup>.

Estos resultados no tienen una coherencia física, puesto que las constantes pre-exponenciales y las energías de activación no dependen de la temperatura. Aun así, utilizando el valor obtenido para cada temperatura nominal y aplicando las Ec 35, se pueden calcular las tres constantes cinéticas del modelo y representarlo para ver su ajuste con los datos experimentales.

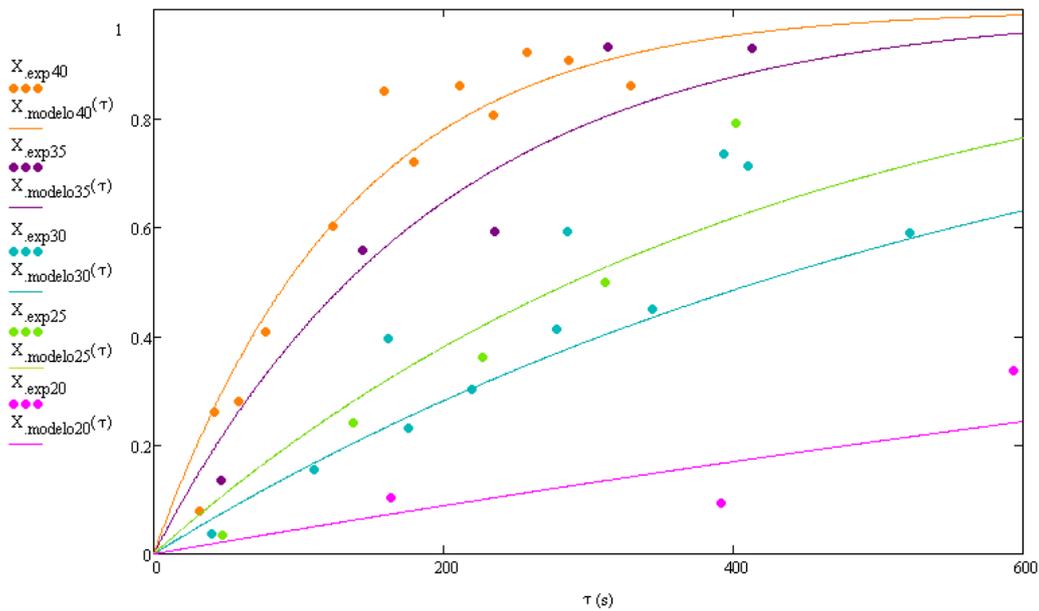


Figura 30. Ajuste del modelo a los datos experimentales, para cada temperatura

En la Figura 30 se representa la conversión predicha por el modelo y la experimental frente al tiempo de contacto, para cada temperatura nominal (40, 35, 30, 25 y 20°C). Se observa que el ajuste del modelo a los datos es bastante bueno, confirmando que el programa de optimización ha funcionado correctamente. Aunque como se ha indicado, la variación de los factores pre-exponenciales y la energía de activación con la temperatura indica que el modelo no está describiendo bien lo que ocurre. Además, si se emplean los valores promedio de las constantes en lugar del valor obtenido para cada temperatura, las simulaciones dejan de representar las observaciones experimentales.

Una posible causa de esta discrepancia es que sea necesario asumir algunas hipótesis que simplifiquen el modelo, como por ejemplo no considerar las tres etapas dentro del mismo. También puede deberse a que exista una dispersión en los datos experimentales que esté generando esta variación en los parámetros.

## 6. CONCLUSIONES

El ozono en la troposfera supone un problema medioambiental y de salud importante debido a su alto poder oxidante, por lo que el estudio de su descomposición es importante para encontrar soluciones económicas y efectivas para su destrucción en origen. La opción más eficiente para la descomposición del ozono es la vía catalítica y dentro de esta, uno de los catalizadores más estudiados y más activos es el  $\text{MnO}_2$ , bien sea soportado o en "bulk".

En este TFM se ha abordado el estudio cinético de la descomposición catalítica del ozono desde la síntesis y caracterización del catalizador, la puesta a punto del sistema experimental y el cálculo de los parámetros cinéticos del modelo propuesto.

El catalizador empleado ha sido sintetizado por el método de impregnación húmeda y se ha caracterizado mediante difracción de rayos X, análisis elemental con ICP y área BET. Estas técnicas han permitido determinar que el catalizador obtenido está formado por el óxido de manganeso deseado y tiene la composición esperada (10% $\text{MnO}_2$  en peso sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y conocer el área superficial del material, un parámetro de gran influencia en catálisis heterogénea.

El sistema experimental empleado consiste en un reactor de flujo pistón de lecho empacado, en el cual se lleva a cabo la reacción sólido-gas. Este sistema ha sido instalado en el ITQ recientemente, por lo que ha sido necesario encontrar las condiciones de trabajo en las que el sistema funciona adecuadamente. Para ello se ha realizado un estudio de difusión interna, que ha permitido fijar el tamaño de partícula de catalizador en 0.3mm; un estudio de difusión externa, que ha dado como resultado el empleo de un caudal en la entrada de 1L/min y un estudio de dispersión, a partir del cual se ha seleccionado un volumen de lecho catalítico de 8mL (catalizador + inerte).

Una vez fijadas las condiciones experimentales, se han llevado a cabo ensayos de descomposición del ozono a distintas temperaturas y tiempos de contacto, con el fin de obtener datos suficientes para poder calcular los parámetros cinéticos del modelo. El modelo cinético empleado está basado en el mecanismo de reacción propuesto por Oyama<sup>(14)</sup> en el que la reacción transcurre en tres etapas: la adsorción del ozono, su descomposición para formar un superóxido adsorbido ( $\text{O}_2^-$ ) y la desorción final del  $\text{O}_2$ . Para no asumir la reversibilidad o irreversibilidad de las etapas, se han planteado dos modelos: el modelo I que considera la adsorción y desorción reversibles y el modelo II que las considera irreversibles. Tras plantear el balance de materia al reactor considerando que se trabaja a temperatura constante y que el comportamiento del mismo en estado estacionario se puede asimilar al de un flujo pistón ideal, se ha resuelto el sistema de ecuaciones diferenciales obtenido y se ha optimizado el valor de las constantes aplicando el método de mínimos cuadrados sobre la variable conversión. Los resultados muestran que el modelo II se ajusta mejor a los valores experimentales, indicando que las etapas mencionadas son predominantemente irreversibles. Este resultado coincide con el que se puede encontrar en la bibliografía<sup>(14, 15)</sup>.

Sin embargo, a pesar del buen ajuste a los datos experimentales, al obtener las constantes las distintas temperaturas se ha observado que la evolución con esta variable no es del tipo Arrhenius. Para mejorar este resultado se ha optado por replantear el modelo

introduciendo la variable temperatura, puesto que al ser exotérmica la reacción, la temperatura se incrementaba durante la reacción, especialmente cuando se trabaja con altos tiempos de contacto. Para introducir la temperatura se ha prescindido de la suposición de que todos los ensayos realizados a una temperatura nominal dada estaban transcurriendo a esa temperatura nominal y se ha introducido el valor de temperatura real de cada experimento. De esta forma, las constantes cinéticas pasan a depender de la temperatura y el sistema de ecuaciones se reescribe introduciendo una dependencia de las constantes del tipo Arrhenius con  $T$ . El sistema se resuelve calculando unos parámetros que agrupan los factores pre-exponenciales y las energías de activación y cuyos valores se optimizan de nuevo mediante mínimos cuadrados. A partir de estos parámetros se determinan los factores pre-exponenciales y las energías de activación para cada serie de ensayos a una temperatura nominal y con estos se calculan las constantes cinéticas  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ .

Los resultados obtenidos de este modo muestran una cierta dependencia de los factores pre-exponenciales y las energías de activación de cada etapa con la temperatura, cuando deberían ser constantes. Además, las energías de activación obtenidas son muy bajas. No obstante, con los valores obtenidos de las constantes cinéticas el modelo se ajusta bastante bien a los datos experimentales, lo cual indica que el proceso de optimización de los valores funciona adecuadamente.

Por tanto, este trabajo supone un primer paso hacia el modelado cinético de esta reacción, quedando aún trabajo por hacer en el desarrollo del modelo cinético, para poder obtener un modelo que represente bien los datos experimentales y dé unos valores de los parámetros que sean razonables.

## **7. TRABAJOS DERIVADOS DE ESTE TFM**

### **Participaciones en congresos internacionales**

AUTORES: Anna Roca, Antonio Chica, Salvador C. Cardona, Javier Navarro-Laboulais.

NOMBRE COMUNICACIÓN: Kinetic Analysis of Ozone Gas Decomposition on MnO<sub>2</sub> Catalyst Supported on Alumina.

NOMBRE CONGRESO: International Ozone Association 22<sup>nd</sup> World Congress & Exhibition.

LUGAR Y FECHA: Barcelona, España. 28 Junio– 3 Julio de 2015.

AUTORES: Anna Roca, T.M. Halasa, Antonio Chica, Salvador C. Cardona, Javier Navarro-Laboulais.

NOMBRE COMUNICACIÓN: Kinetic Rate Constants Determination of Ozone Gas Decomposition on MnO<sub>2</sub> Catalysts.

NOMBRE CONGRESO: 7<sup>th</sup> European Meeting on Chemical Industry and Environment.

LUGAR Y FECHA: Tarragona, España. 10– 12 Junio de 2015.



## 8. ABREVIATURAS Y NOTACIÓN

<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller (método descrito por estos autores)
<b>CFCs</b>	Cloro Fluoro Carbonos
<b>CSIC</b>	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>DTA</b>	Análisis Térmico Diferencial (en inglés)
<b>DTR</b>	Distribución del Tiempo de Residencia
<b>ICP</b>	Plasma Acoplado Inductivamente (en inglés)
<b>Q</b>	Caudal
<b>RFP</b>	Reactor de Flujo Pistón
<b>TFM</b>	Trabajo Final de Máster
<b>TG</b>	Termogravimetría
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>X</b>	Conversión
<b>y</b>	Fracción molar
<b><math>\tau</math></b>	Tiempo de contacto



## 9. REFERENCIAS

- (1) J.A. Wojtowicz. "Ozone". *Encyclopedia Chem. Technol.*, Ed. John Wiley. 17, 953 (1996).
  - (2) S.T. Oyama. "Chemical and Catalytic Properties of Ozone". *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (3), 279-322 (2000).
  - (3) Fichas Internacionales de Seguridad Química, Ozono, ICSC 0068. *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Empleo y Seguridad Social. Gobierno de España* (2009).
  - (4) A. Palomares Palacios, J. Estornell Cremades, V. Calatayud Lorente. "Niveles de ozono y riesgos para la vegetación en la Comunidad Valenciana". *Universitat Politècnica de València. Trabajo Final de Carrera* (2010).
  - (5) J. A. Leone y J. H. Seinfeld. "Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog". *Atmospheric Environment*, Vol. 19. No. 3, 437-464 (1985).
  - (6) Rosenfeldt, E.J. et al.; *Water Res.* 40(2006) 3695-3704
  - (7) Tambosi, J.L. et al.; *Ozone Sci. Tech.* 31(2009) 428-43
  - (8) Von Sonntag, C.; *Water Sci. Tech.* 58;5 (2008) 1015-1021
  - (9) Von Gunten, U.; *Water Res.* 37(2003) 1443-1467
  - (10) R. Radhakrishnan, S. T. Oyama. "Structure and Ozone Decomposition Reactivity of Supported Manganese Oxide Catalysts". *Virginia Polytechnic Institute and State University. Tesis Doctoral* (2001).
  - (11) B. Dhandapani, S. T. Oyama. "Gas phase ozone decomposition catalysis". *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, 129-166 (1996).
  - (12) H. Kuwabara, H. Fujita. Jap. Pat. 3016640 a Mitsubishi Heavy Industries Ltd. 24/01/1991.
  - (13) N.R. Byrd, R.E. Luoto. US Pat. 4,207,291 a McDonnell Douglas Corp. 10/06/1980
  - (14) W. Li, G.V. Gibbs, S.T. Oyama. "Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations". *J. Am. Chem. Soc.* 120, 9041-9046 (1998).
  - (15) W. Li, S.T. Oyama. "Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 2. Steady-State and Transient Kinetic Studies". *J. Am. Chem. Soc.* 120, 9047-9052 (1998).
  - (16) S.T. Oyama. "Gas phase ozone decomposition catalysts". *App. Catal. B.* 11. 129-166 (1997).
  - (17) P. Englezos, N. Kalogerakis. "Applied parameter estimation for chemical engineers". Ed. *Marcel Dekker* (2001).
  - (18) Cullity FD. "Elements of X-ray Diffraction". *London: Addison-Wesley* (1978).
  - (19) C. H. Bartholomew y R. J. Farrauto, "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", *Wiley Interscience, Hoboken, 2ª edición* (2006).
-

- (20) J.M Santamaría, J. Herguido, M.A. Menéndez. "Ingeniería de reactores". Ed. Síntesis (2002).
- (21) O. Levespiel. "Ingeniería de las reacciones químicas". Ed. Limusa Wiley, 3ª Edición (2004).
- (22) M. Földvári. "Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice". *Ocasional Papers of the Geological Institute of Hungary*, vol. 213 (2011).
- (23) T-K. Tseng, H. Chu, H-H. Hsu. "Characterization of  $\gamma$ -Alumina-Supported Manganese Oxide as an Incineration Catalyst for Trichloroethylene". *Environ. Sci. Technol.*, 37, 171-176 (2003).
-