

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Oxidación catalítica de tricloroetileno (TCE) en emisiones gaseosas con cobre/cobalto soportado sobre zeolita Beta.

TRABAJO FIN DE MÁSTER.

PRESENTADO POR:

JESÚS A. GRACIA SOGUERO

DIRIGIDO POR:

DR. LUÍS JOAQUÍN MARTÍNEZ TRIGUERO

DR. ANTONIO EDUARDO PALOMARES GIMENO

DIRECTOR EXPERIMENTAL:

ADRIANO INTISO

Índice

1.- Introducción.....	5
2.- Objetivos.	10
3.- Procedimiento experimental.....	11
3.1.- Materiales.....	11
3.1.1.- Líquidos.	11
3.1.2.- Gases.	11
3.1.3.- Sólidos.....	11
3.2.- Técnicas de caracterización.	11
3.2.1.- Análisis elemental.	12
3.2.2.- Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H ₂ -TPR).	12
3.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX).	12
3.2.4.- Espectroscopía de emisión plasma-atómico acoplada inductivamente (ICP-OES).	13
3.2.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	13
3.2.6.- Área de microporo. Desorción volumétrica de nitrógeno.	14
3.2.7.- Espectroscopía infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Py).	14
3.2.8.- Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo y análisis de Rayos X de energía dispersiva.....	15
3.3.- Ensayos catalíticos.	15
3.3.1. Descripción del sistema de reacción.	15
3.3.2. Análisis de productos de reacción. Cromatografía de gases, potenciometría volumétrica.....	17
3.3.3. Ensayos catalíticos: procedimiento experimental.....	21
4.- Evaluación de los resultados.	22
4.1. Introducción.	22
4.2. Preparación de los catalizadores.	23
4.3. Caracterización de los catalizadores.	24
4.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE).....	31
5.- Conclusiones.	52
6.- Bibliografía.	54

1.- Introducción.

En la actualidad se están vertiendo numerosos compuestos gaseosos a la atmósfera muchos de los cuales presentan riesgos tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Un grupo de ellos son los compuestos orgánicos volátiles (COV's). Los COV son sustancias formadas principalmente por carbono junto con otros elementos como hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno, cuya principal propiedad es su elevada volatilidad a baja temperatura. Algunos de ellos son tóxicos, otros pueden favorecer la formación del smog fotoquímico y pueden contribuir al efecto invernadero, por ello es necesario su control.

El tricloroetileno (TCE) es un ejemplo de COV clorado. Es un compuesto halocarbonado que se utiliza como disolvente en la industria, principalmente como producto de limpieza para desengrasar metales, en el procesado de textiles, en la producción de cerámicas o para extraer sustancias naturales. Las propiedades físicas del TCE son:

- Fórmula química: $C_2H_3Cl_3$
- Masa molecular: 133.4 g/mol.
- Punto de ebullición: 74° C.
- Punto de fusión: -30° C.
- Densidad relativa (agua = 1g/ml): 1.34
- Presión de vapor (kPa a 20°C): 13.3.
- Densidad relativa del gas (aire = 1g/ml): 4.6
- Temperatura de autoignición: 537° C.
- Límites de explosividad (% en volumen en el aire): 8-16
- Coeficiente de reparto octanol/agua: 2.4

Los principales focos emisores de este compuesto son los vertidos accidentales o las emisiones a partir de productos de limpieza, pinturas y determinados agentes desengrasantes de metales en los que se usa el TCE. Estas emisiones pueden causar la contaminación no sólo del aire sino también del medio marino y acuíferos subterráneos ya que es muy soluble en agua.

El TCE está clasificado como agente cancerígeno del grupo A y en concentraciones elevadas puede afectar al sistema nervioso. Dada la peligrosidad de este compuesto es necesario buscar técnicas para el tratamiento del mismo que sean sostenibles siendo la catálisis una técnica que se podría aplicar para tratar las emisiones de TCE.

Un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma.

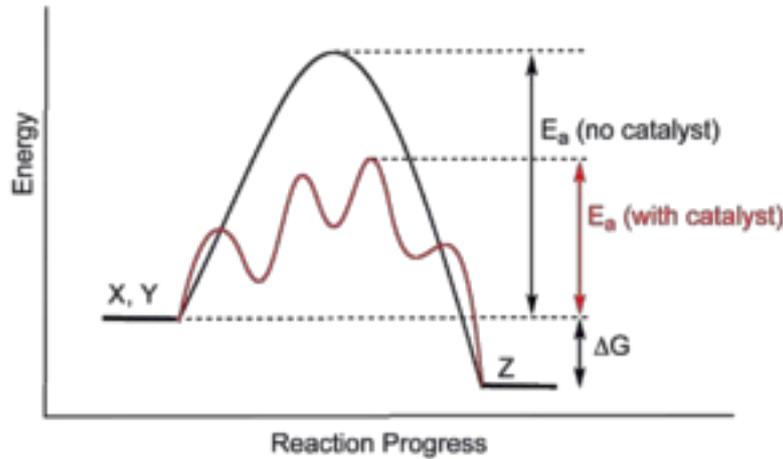


Figura 1. Mecanismo de reacción con catalizador.

Los catalizadores pueden proporcionar un mecanismo alternativo el cual favorece la formación de un intermedio de reacción que precisa de menor energía de activación. Se debe tener en cuenta que el catalizador no interviene en el equilibrio químico, sino que simplemente favorece la velocidad con la que una reacción ocurre. En la Figura 1 se puede observar la energía necesaria para llevar a cabo una reacción frente al progreso de la misma. Se puede apreciar como la energía necesaria cuando se utiliza el catalizador es menor de modo que se mejora la economía energética de la reacción.

La catálisis puede ser homogénea o heterogénea. En la catálisis homogénea el catalizador se encuentra en la misma fase que el medio de reacción, por lo que se consiguen rendimientos mejores ya que los centros activos se encuentran muy dispersos y por tanto la reactividad es mayor. El principal inconveniente de la catálisis homogénea es la dificultad para separar el catalizador una vez transcurrida la reacción. En la catálisis heterogénea, el catalizador y el medio de reacción están en fases distintas por lo que es posible la recuperación del catalizador para su posterior regeneración. De esta manera se consigue que la vida útil del catalizador sea más elevada haciendo que los procesos industriales sean más competitivos económicamente.

Sin embargo, uno de los principales problemas de la catálisis heterogénea es la desactivación del catalizador. La pérdida de actividad puede venir marcada por el envenenamiento del catalizador o por la inhibición de la actividad. El envenenamiento lo provocan sustancias que originan cambios en el catalizador de modo que queda desactivado de forma irreversible. Un ejemplo sería por ejemplo el envenenamiento de los catalizadores del automóvil por azufre. La inhibición del catalizador es una pérdida de actividad la cual suele ser reversible. Por ejemplo, el catalizador que se utiliza en unidades FCC queda inactivado por la formación de coque en su superficie. Al aplicarle un tratamiento térmico se elimina dicho coque con lo que se consigue recuperar la actividad catalítica inicial.

El mecanismo de una reacción catalítica se puede representar en la siguiente imagen.

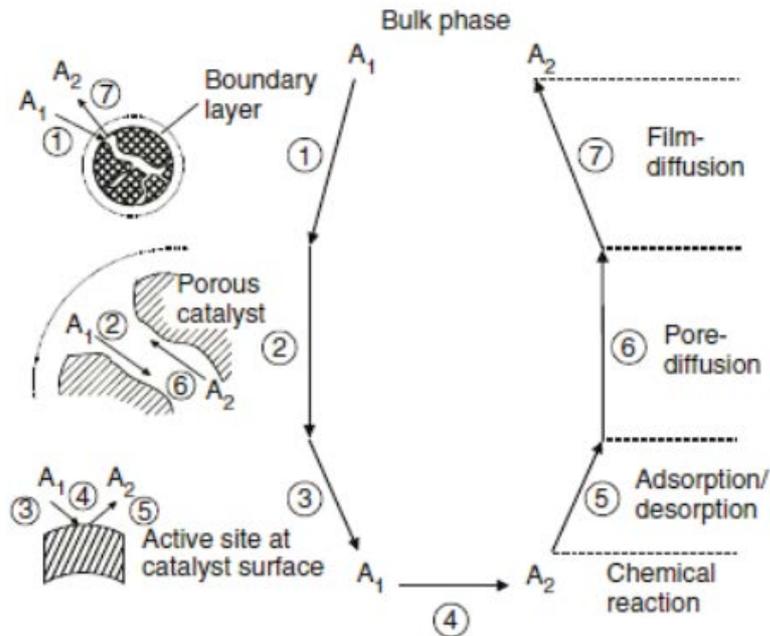


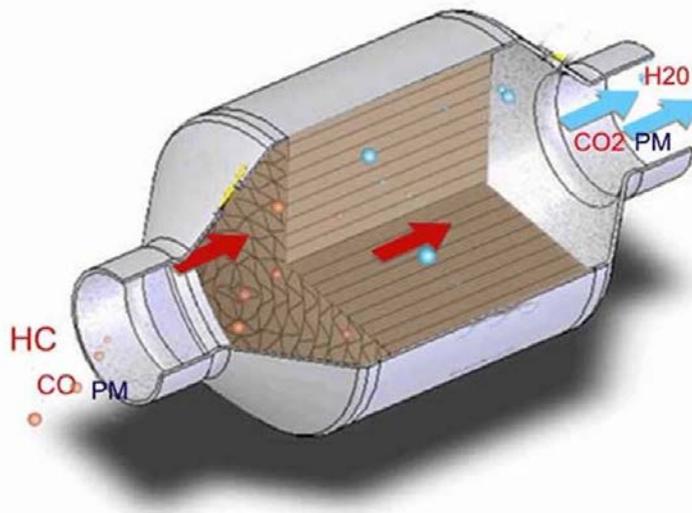
Figura 2. Mecanismo de una reacción catalítica.

El mecanismo de una reacción catalítica aparece esquematizado en la Figura 2. Tal como se ve, la molécula a reaccionar se aproxima a la superficie del catalizador, proceso que se conoce como difusión externa. La siguiente etapa es la difusión interna, esta se produce por las moléculas que difunden hacia el interior del catalizador. Una vez alcanza la molécula la superficie del catalizador se produce la adsorción de la molécula sobre el centro activo del mismo comenzando a partir de este momento la reacción que se esté llevando a cabo. Finalizada la reacción, se produce la desorción del producto, la difusión interna hacia la superficie del catalizador y la difusión externa.

Existen numerosas reacciones químicas que son catalizadas por diferentes materiales y muchos de ellos se pueden utilizar para el control de problemas ambientales. La oxidación catalítica ha sido escogida como estrategia para controlar las emisiones de TCE. Para ello, la corriente gaseosa se calienta a la temperatura de operación del catalizador mezclándose con aire (fuente de oxígeno) y se hace fluir a través de él obteniéndose los productos de oxidación. Los catalizadores que se utilizan para oxidar COV's son metales nobles, por ejemplo, platino, paladio o rodio, soportados en cerámica o zeolitas, u óxidos de metal sencillos o combinados, soportados en un material con alta resistencia mecánica.

Un ejemplo del uso de la oxidación catalítica para el control de contaminantes es el sistema con el que cuentan algunos vehículos para eliminar el CO, los hidrocarburos no quemados y las partículas que se producen en el motor de combustión.

Diesel Oxidation Catalyst



14

Figura 3. Catálisis heterogénea aplicada a la oxidación catalítica.

Como se puede observar en la Figura 3, este método es muy simple. La corriente que contiene los contaminantes a tratar llega al catalizador a la temperatura de operación del mismo. El gas, atraviesa el monolito cerámico en forma de panal de abeja que contiene los catalizadores que son metales preciosos y se produce la oxidación de los contaminantes. Así a la entrada del catalizador la corriente gaseosa contiene hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono; los cuales son oxidados a CO_2 y agua gracias a la actividad redox de los metales.

La oxidación catalítica sigue el mecanismo descrito por Mars-Van Krevelen, en el cual el oxígeno de la red metálica cede el oxígeno al compuesto a oxidar quedando una vacante. Dicha vacante se regenera a partir del oxígeno procedente del aire alimentado para llevar a cabo la oxidación (Grootendorst et al., 1995). Por ello una característica importante de los catalizadores a utilizar es que presenten buena movilidad de los oxígenos en la red metálica que se les incorpora.

Algunos estudios sobre la oxidación catalítica del TCE, proponen que para que esta se produzca es necesaria con la adsorción de la molécula sobre los centros ácidos del catalizador (R. López-Fonseca et al., 2003). El TCE adsorbido reacciona con estos centros dando lugar a intermedios de reacción los cuales se oxidan por el oxígeno de la red metálica del catalizador. Una vez oxidado, se desorben las moléculas de CO_2 , CO, H_2O , Cl_2 y HCl y se produce la reposición de oxígeno, gracias al oxígeno presente en la corriente gaseosa que se sitúa sobre a la vacante creada en la red al oxidarse el TCE.

Como estos estudios y otros publicados indican que los centros ácidos del catalizador son necesarios para la oxidación catalítica se ha seleccionado un material en que se pueden controlar fácilmente estos centros como las zeolitas. De hecho, estudios previos realizados (Intriago et al., 2006) muestran como las zeolitas presentan una buena actividad dada su acidez. Otros estudios muestran como zeolitas ácidas sobre las cuales se ha soportado un óxido metálico presentan aún mejores resultados en la oxidación catalítica del TCE (Gutiérrez-Ortiz, et al., 2003). Una revisión bibliográfica de estos trabajos muestra claramente (Aranzabal et al., 2014) que las zeolitas presentan una buena actividad para la oxidación de COV's mejorándose esta al incorporar metales de transición. No obstante, hay que constatar que también otros materiales que se pueden utilizar como catalizadores para la oxidación del TCE; como por ejemplo materiales mesoporosos como la MCM-48 (Kawi & Te, 1998) o como la mayenita (Cucciniello et al., 2017), pero estos necesitan una mayor temperatura de operación y al tener una baja área superficial suelen ser menos activos. Algo similar ocurre con los catalizadores basados en óxidos metálicos (Miranda, et al., 2006).

Así pues, en este TFM se ha optado por el uso de zeolitas con metales de transición como catalizador para la reacción de oxidación de TCE.

Las zeolitas son sólidos microporosos cristalinos formados por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 unidos por oxígenos. Los metales que conforman el tetraedro son generalmente silicio y aluminio, aunque también se pueden encontrar galio, germanio, fósforo y otros.

Al ser una red tridimensional, las zeolitas presentan la propiedad de poseer microporos (entre 3 y 15 Å) y cavidades a través de las cuales pueden acceder las moléculas. Los canales de la zeolita se definen mediante el número de tetraedros que forman el anillo que delimita cada canal, el diámetro interno del anillo y la disposición mono-, bi- o tridireccional de los canales. Dependiendo del número de átomos de oxígeno que poseen los anillos que permiten acceder al interior de los poros, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro pequeño (8-9 átomos de oxígeno), zeolitas de poro mediano (10 átomos), zeolitas de poro grande (12 átomos) o zeolitas de poro extragrande (>12 átomos).

La presencia de estas cavidades proporciona a la zeolita la característica de poseer una elevada adsorción de las moléculas siempre y cuando puedan acceder a través del poro. Este hecho hace que se puedan llevar a cabo reacciones con una elevada selectividad ya que las moléculas a reaccionar entran a las cavidades e interactúan con el centro activo de la zeolita. Una vez reaccionada la molécula si no puede salir de la cavidad a través del poro continuará reaccionando hasta que se produzca una molécula capaz de salir por el microporo, de esta manera se consigue que las zeolitas presenten selectividades de forma deseada muy elevadas.

Otra de las propiedades de las zeolitas es su elevada área superficial. Al ser una red tridimensional formada por cavidades el área superficial total es mucho mayor que otros compuestos sólidos. Esto es muy importante ya que se facilita la adsorción de los compuestos a reaccionar y se consigue que los centros activos estén muy dispersos de modo que la dispersión del metal sobre su superficie es mucho mayor, lo que suele aumentar el rendimiento de la reacción al haber más centros activos disponibles.

Como se ha comentado anteriormente, las zeolitas se pueden usar como catalizadores para la oxidación del TCE y su actividad dependerá de la acidez (R. López-Fonseca et al., 2001) y de la presencia de especies metálicas. Las cargas metálicas utilizadas son principalmente metales de transición (Li et al., 2010) como el hierro dado su bajo costo (Divakar et al., 2011), aunque también hay trabajo en los que se propone el uso de zeolitas con metales nobles (Rubén López-Fonseca et al., 2005).

Algunas de las propiedades de las zeolitas dependen de la composición de su estructura. En el caso de las zeolitas silicatoaluminosas, se produce un defecto de carga en la red por lo que se precisa de cationes para mantener la electroneutralidad de la estructura. La cantidad de aluminio en red se expresa mediante la relación Si/Al, la cual puede variar desde 1 hasta el infinito, cuanto mayor sea menor será el número de átomos de aluminio menor será la acidez de la zeolita. Aparte de la acidez, el aluminio determina el grado de intercambio iónico posible o la hidrofobicidad.

En este trabajo se ha optado por el uso de la zeolita beta conteniendo cobre cobalto pues algunos estudios previos han mostrado (Palomares et al., 2016) éstos metales son más activos debido a las propiedades oxidantes del metal, siendo además materiales fáciles de preparar que incorporan metales de transición cuyo costo es mucho menor que los metales nobles.

2.- Objetivos.

En este trabajo se va a estudiar la reacción de oxidación catalítica del TCE en corrientes gaseosas. Para ello se van a utilizar catalizadores basados en zeolitas con distintos metales y se analizará la influencia de un posible pretratamiento (steaming) y la presencia de agua en la corriente alimento en la actividad de estos materiales a diferentes temperaturas.

Para preparar los materiales, se ha utilizado una zeolita beta (CP811 comercial) a la cual se le han añadido metales siguiendo un procedimiento de impregnación a volumen de poro.

Los catalizadores utilizados en este proceso fueron los siguientes:

- Zeolita beta con cobalto (Beta Co).
- Zeolita beta con cobre (Beta Cu).
- Zeolita beta con cobre y cobalto (Beta Cu-Co).
- Zeolita beta tratada con vapor con cobalto (Beta Co St).
- Zeolita beta tratada con vapor con cobre (Beta Cu St).
- Zeolita beta tratada con vapor con cobre y cobalto (Beta Cu-Co St).

Con el catalizador que da los mejores resultados estudiar a la estabilidad del mismo tanto en condiciones secas como húmedas y todos los materiales serán

caracterizados por diversas técnicas para intentar relacionar su actividad con sus propiedades físico-químicas.

3.- Procedimiento experimental.

En este apartado se va a detallar el procedimiento experimental seguido para la realización de los experimentos. Se detallará a continuación los materiales utilizados, las técnicas de caracterización utilizadas y el procedimiento experimental.

3.1.- Materiales.

3.1.1.- Líquidos.

Los reactivos líquidos (Aldrich) usados en este trabajo han sido los siguientes:

- Tricloroetileno, C_2HCl_3 , >99,5%.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 95-98%.
- Ácido fosfórico, H_3PO_4 , 85%.
- Difenilamina (DPD).

3.1.2.- Gases.

Los gases empleados han sido:

- Aire sintético 5.0 para llevar a cabo la reacción de oxidación.
- Hidrógeno 5.0 (99,999%) como gas auxiliar en el equipo de cromatografía.
- Helio 5.0 (99,999%) como gas portador en el equipo de cromatografía.
- Balas de composición conocida de CO/ CO₂ para obtener el factor de respuesta en el equipo de cromatografía.

3.1.3.- Sólidos.

Los sólidos utilizados ha sido los siguientes:

- Zeolita beta CP811 comercial.
- Nitrato de cobre (II), $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Fluka.
- Nitrato de cobalto(II) hexahidrato Ni (0.001%), Fluka.
- Sulfato ferroso amoniacal.
- Hidróxido de sodio.

3.2.- Técnicas de caracterización.

A continuación, se van a presentar las técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores usados durante el trabajo realizado. Dichas técnicas permiten conocer las características físico-químicas de los catalizadores E Interpretar los resultados obtenidos las reacciones catalíticas.

3.2.1.- Análisis elemental.

El análisis elemental es una técnica que permite conocer la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que contiene una muestra determinada. Para llevar a cabo la caracterización se pesa la muestra en la cantidad necesaria y se introduce en el analizador. Es importante antes de comenzar la medición desgasificar para eliminar todos aquellos gases que pudieran interferir en la medida. Posteriormente, se realiza una combustión de la muestra en flujo de oxígeno puro a 1.020°C y los gases resultantes se determinan mediante cromatografía gaseosa.

El contenido en carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno de alguna de las muestras utilizadas se ha determinado con un analizador elemental Euro EA-3000 empleando sulfanilamida como referencia.

3.2.2.- Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H₂-TPR).

La técnica de reducción termoprogramada (TPR) se utiliza para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos o de óxidos metálicos soportados, así como el grado de interacción entre las partículas soportadas y el soporte. Esta técnica se pasa en la adición de un agente reductor a distintas temperaturas.

Como agente reductor se utiliza hidrógeno diluido con helio o argón. Durante el proceso se observa si la concentración de hidrógeno disminuye con el tiempo, lo que indicaría que se está produciendo una reducción. El consumo de hidrógeno se detecta pues se produce una modificación de la conductividad térmica del gas y una señal que es detectada en un detector TCD.

Como resultado se obtiene un termograma en el que se representa la señal obtenida en el TCD frente a la temperatura de modo que se obtiene el perfil de reducibilidad del metal.

La caracterización por TPR se realizó en un equipo TPD-TRP Autochem 2910 junto con un detector del tipo TCD. Para poder llevar a cabo el experimento es necesario preparar 100 mg de muestra con una granulometría entre 0,42-0,84 mm. Las muestras se cargan en un lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo en U de cuarzo y se hace pasar Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, el gas circulante se sustituye por 10% H₂ (vol.)/Ar (50mL/min), la temperatura se incrementa desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de 10 °C/min y se registra la variación de la conductividad térmica de la mezcla gaseosa.

3.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de Rayos X (DRX) sirve para determinar la presencia de las distintas fases cristalinas de una muestra. Esto es posible ya que cada material presenta un patrón de difracción característico, de modo que para determinar las fases cristalinas se comparan los picos obtenidos con los que presentan los elementos puros (patrones) de modo que es posible conocer si se han producido cambios estructurales en el catalizador al durante la reacción o al aplicar un tratamiento.

La técnica se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de la muestra objeto de estudio. Este haz se escinde en varias direcciones y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de acuerdo con la ecuación de Bragg.

Se utilizó un difractómetro: PANalytical CUBIX (zeolita). Las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, I $_2$ /I $_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5mm. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2 θ), con un paso de 0.020° (2 θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

3.2.4.- Espectroscopía de emisión plasma-atómico acoplada inductivamente (ICP-OES).

Esta técnica se usa para conocer y cuantificar la composición química de las zeolitas preparadas. Esta técnica se basa en la medida de la luz emitida por un átomo al volver del estado elemental desde el estado excitado. Cada elemento posee una longitud de onda característica, siendo además proporcional a la cantidad de ese mismo elemento, lo que permite conocer la composición del analito. Los átomos de los elementos se excitan al atomizar la muestra dentro de un plasma de argón entre 9.000 y 10.000°C.

Para determinar la composición química de los catalizadores se ha utilizado un equipo Varian 715-ES. Para realizar el análisis, la muestra sólida (entre 20 y 30 mg) debe solubilizarse previamente, lo cual se consigue por disgregación ácida de los catalizadores. La mezcla utilizada para disgregar los catalizadores zeolíticos es una mezcla de HNO $_3$ /HCl en proporción volumétrica 1/3.

3.2.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, es un método de caracterización de superficies muy y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de esta técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

3.2.6.- Área de microporo. Desorción volumétrica de nitrógeno.

Esta técnica de caracterización permite conocer las propiedades texturales de la muestra, de modo que se obtiene información acerca de su superficie específica, volumen de poro y el diámetro de poro. Cuando se hace pasar el nitrógeno por el material, parte de éste se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase gas. Si el poro es suficientemente ancho las moléculas de gas se van adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre el gas adsorbido y la presión del gas con la que está en equilibrio a una temperatura dada, se denomina isoterma de adsorción.

Empleando el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (método B.E.T.) junto con las isotermas de adsorción es posible determinar la superficie específica. Conocida la cantidad del gas adsorbido para formar la monocapa y el volumen de la molécula adsorbida es posible conocer el área de sólido asumiendo las hipótesis de que la superficie adsorbente es uniforme y no porosa, que las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas y que las interacciones laterales entre moléculas vecinas de adsorbato son despreciables.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han obtenido en un equipo Micromeritics ASAP 2420, empleando N₂ como adsorbato a -196°C. Las muestras de aproximadamente 200 mg con un tamaño de partícula de 0,1-0,4 mm, se tratan a 400°C y vacío durante 12 horas antes de las medidas de adsorción.

3.2.7.- Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Py).

Esta técnica de caracterización permite conocer la naturaleza, fortaleza y densidad de los centros ácidos del catalizador utilizado en este trabajo. Para ellos se realizó un proceso de adsorción/desorción de una molécula sonda variando la temperatura de trabajo; la molécula utilizada en este caso es la piridina. Las bandas obtenidas a 1545 y 1450 cm⁻¹ permiten conocer la fortaleza y distribución de los centros Brønsted y Lewis respectivamente. La cantidad de moléculas de piridina adsorbidas en cada tipo de centro ácido se determina a partir de la integración de las bandas teniendo en cuenta el peso de muestra utilizado y los coeficientes de extinción correspondientes. El equipo utilizado ha sido Nicolet IS-10 de Thermo-Fisher.

El proceso mediante el cual se llevó a cabo el experimento es el siguiente.

- Pretratamiento: 400°C en vacío durante toda la noche.
- Adsorción de piridina a temperatura ambiente.
- Desorción en vacío a temperatura programada durante una hora.
 - 250°C.
 - 350°C.
 - 450°C

3.2.8.- Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo y análisis de Rayos X de energía dispersiva.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero una gran resolución.

El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

Para analizar la energía dispersiva de Rayos X se utiliza un detector EDS de Oxford Instruments. Este detector recibe los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra.

3.3.- Ensayos catalíticos.

3.3.1. Descripción del sistema de reacción.

El sistema de reacción utilizado en este trabajo está basado en un reactor de lecho fijo al que se le hace pasar en continuo una corriente gaseosa que se analiza en un cromatógrafo de gases conectado en serie como se puede observar en la Figura 4, lo que permite operar sin necesidad de recoger muestras puntuales facilitando el trabajo. El caudal de gases es regulado por caudalímetros y la temperatura controlada por un controlador de temperatura el cual actúa a través de una manta térmica. El TCE es añadido al hacer pasar el gas por un burbujeador que contiene el TCE líquido el cual está colocado en un baño termostático y un cromatógrafo Varian 3600.



Figura 4. Montaje experimental.

La corriente gaseosa utilizada en los experimentos es aire que contiene TCE. El aire sintético es regulado con controladores de flujo másico y entra por la parte superior del reactor con un caudal de 400 ml/min. Una pequeña porción de este caudal (20 ml/min) se desvía hacia un burbujeador que contiene TCE que se encuentra dentro del baño termostático a 0 °C, de este modo el aire que entra al burbujeador arrastra una cantidad de TCE determinada y se redirige hacia la entrada del reactor dónde se mezcla con la corriente de aire, obteniendo así un caudal de aire de 400 ml/min que contiene 1000 ppm de TCE (valor calculado con la Ec. de Antoine).

Para llevar a cabo la reacción se colocan en el interior del reactor 0,68 g de catalizador con un diámetro de partícula entre 0,250-0,425 mm sobre la placa porosa que se encuentra a mitad del reactor. Una vez colocado el catalizador se colocan 1,30 g de carburo de silicio de modo que se consigue que la corriente gaseosa se homogeneice y precaliente antes de entrar en contacto con el catalizador. Con estos parámetros se consigue que la velocidad espacial del gas (GHSV) sea de 15.000 h⁻¹ con un tiempo de residencia de 0,24 s. Antes de comenzar los experimentos se debe de asegurar que no hay fugas. Para ello, se cierra la salida del reactor y se conecta el flujo de aire creándose una sobrepresión. Este aumento de presión en el sistema es el que permite comprobar si hay fugas en el sistema ya que de haberlas no se produce la misma.

Una vez comprobadas las fugas, se aumenta la temperatura del reactor a 150 °C por medio de mantas calefactoras. Cuando se estabiliza la temperatura, se hace pasar el flujo de gases y se deja estabilizar el sistema durante media hora. Tras esto se hace pasar el gas por el cromatógrafo obteniendo el pico de TCE a 1,9 min. El área de este pico se corresponde con las 1000 ppm de TCE y se toma este valor como referencia para el resto de medidas.

La actividad de los catalizadores se determina representando la conversión a cada punto experimental frente a la temperatura. Este tipo de gráficas recibe el nombre de curva de encendido (light-off) y permiten obtener la temperatura $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$, que es la temperatura a la cual se alcanza un valor de conversión del 50 o del 90%. Para establecer la conversión de TCE se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión de TCE (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

dónde C_0 es la concentración de TCE (ppm) a la entrada del sistema y C es la concentración de TCE tras reaccionar.

El rendimiento a productos se define como la cantidad de un producto obtenido respecto a la cantidad de reactante alimentado. Proporciona información de cómo se distribuyen los productos de la reacción.

3.3.2. Análisis de productos de reacción. Cromatografía de gases, potenciometría volumétrica

La selección de los métodos de análisis se hizo en base a los reactivos utilizados y a los productos formados. Los métodos elegidos han sido la cromatografía gaseosa, la potenciometría y la volumetría. Mediante cromatografía de gases se han analizado el CO, CO₂ y los diferentes COVCs. Para poder determinar la concentración de HCl y Cl₂, como no es posible la cromatografía, es necesario retenerlos en un medio líquido en el que se realizará su posterior determinación. Para ello, los gases de reacción se han burbujeado durante 20 minutos en una disolución de NaOH 0,125 M que capta el HCl y el Cl₂. Transcurrido ese tiempo, el HCl se ha analizado mediante potenciometría y el Cl₂ mediante volumetría.

Cromatografía gaseosa.

La cromatografía gaseosa es una técnica que permite separar los componentes de una mezcla, líquida o gaseosa, y cuantificar la cantidad de cada uno de ellos a través de la integración de los picos que se obtienen como respuesta. Para ello, una pequeña cantidad de la muestra a analizar se inyecta en el inyector dónde, si la muestra es líquida, se vaporiza y es arrastrada por una corriente gaseosa (fase móvil). La corriente se hace pasar por una columna dónde los distintos componentes de la corriente se separan.

Así pues, se puede decir que un cromatógrafo está formado principalmente por una fase móvil, una fase estacionaria, un horno (para acondicionar la temperatura adecuada para la separación), un detector y un registrador de datos Figura 5.

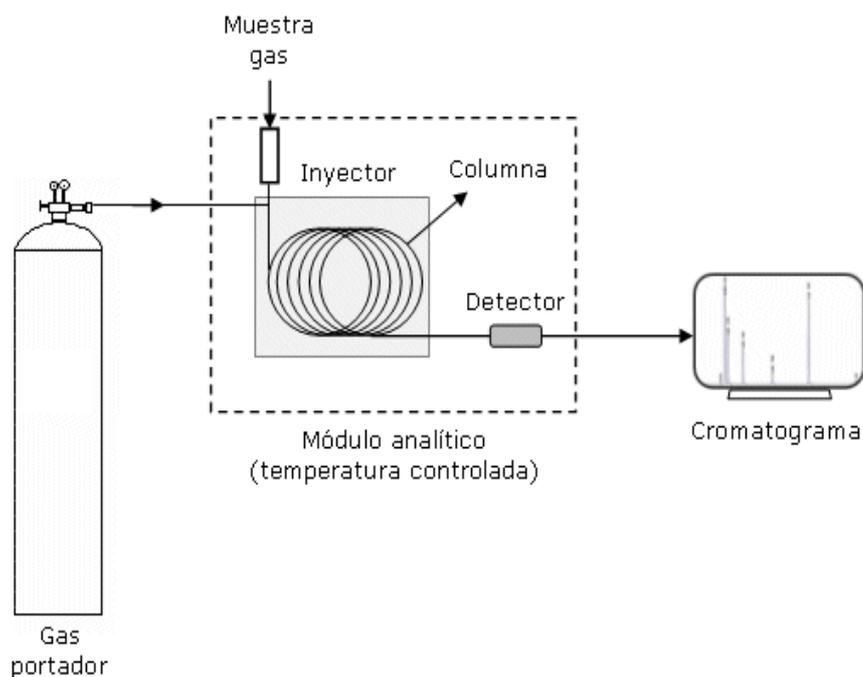


Figura 5. Esquema de un cromatógrafo de gases.

La fase móvil debe ser un gas inerte que se encarga de arrastrar la muestra inyectada a lo largo del sistema. La fase estacionaria es la encargada de separar los componentes de la muestra a analizar. Esta se encuentra en el interior de la columna y la separación se puede producir aprovechando las características del analito a analizar.

La elección del tipo de columna es muy importante ya que de ello depende una correcta separación de los compuestos. Las columnas pueden ser empaquetadas, las cuales presentan longitudes de 1-10 m y diámetros de 2-4 mm, y cuentan con un relleno en su interior (menor al diámetro del tubo) o capilares, con diámetros de 0,1-0,5 mm y longitudes hasta 200 m, las cuales presentan una elevada permeabilidad.

Una vez la corriente gaseosa pasa la columna llega al detector. Los detectores son dispositivos que permiten identificar y cuantificar los analitos presentes en la corriente del gas portador. Para realizar las mediciones de los analitos se utilizaron un detector tipo TCD (detector de conductividad térmica) y conectado en serie un detector FID (detector por ionización de llama).

Un detector tipo TCD mide la diferencia entre la conductividad térmica entre el gas portador y el gas portador más la muestra a analizar. Para poder efectuar esta medición cuenta con dos celdas con dos sensores termoelectrónicos; por uno de ellos pasa el gas portador y por el otro sensor el gas portador más el analito a medir.

El detector tipo FID se basa en la medida de las variaciones de la corriente de ionización de una llama de oxígeno-hidrógeno debido a la presencia de analitos. Para ello se mezcla la corriente saliente de la columna con hidrógeno y se hace pasar por una

chispa eléctrica lo que provoca una llama a alta temperatura provocando que los compuestos orgánicos se oxiden produciendo sus iones. Se puede asumir que el número de iones es proporcional al número de carbonos consiguiéndose de este modo determinar la cantidad presente en la muestra a analizar.

El equipo utilizado para medir los gases de la corriente de salida es un cromatógrafo Varian Star 3600CX el cual está equipado con un detector tipo TCD y un FID. Cuenta con tres columnas en serie. Para el FID se utilizó una columna BP5 de SGE Analytical (30m x 0,25mm rellena con un film de fenil silicona de un cuarto de micra de espesor). Para separar los gases permanentes se utilizan una Shin Carbon de ST Columns (2m x 0,53mm 80/100 mesh) y una columna de Agilent Molsieve 80/100 (1,2m x 1/16'' 1mm D_i).

Potenciometría.

La potenciometría permite determinar aniones cloruro de forma rápida y precisa. Para ello se dispone de un electrodo selectivo a cloruros el cuál se debe de calibrar con un patrón externo con concentraciones de cloruro conocida. En la Tabla 1, se van a presentar los datos obtenidos para realizar la calibración del electrodo, así como la gráfica que recoge la recta de calibración Figura 6.

Calibración electrodo

Patrón n ^o	NaCl (g/l)	Cl (mol/l)	mV
1	0,0067	$1,146 \cdot 10^{-4}$	129,2
2	0,0592	$1,0130 \cdot 10^{-3}$	73,8
3	0,5803	$9,929 \cdot 10^{-3}$	16,6

Tabla 1. Calibración del electrodo.

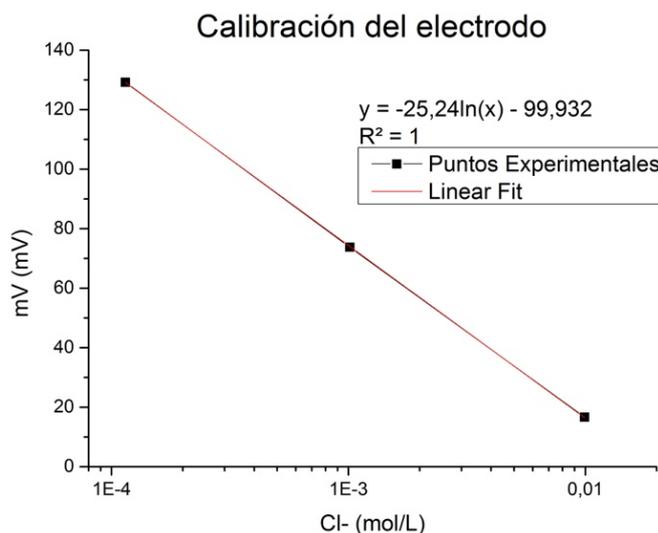


Figura 6. Calibrado del electrodo.

Representando los potenciales obtenidos frente al logaritmo de la concentración de cloruros se obtiene la ecuación de la recta que obedece a la ecuación de Nerst quedando relacionado el potencial con la concentración.

$$ppm\ HCl = \left(\frac{\left(e^{\left(\frac{mV-B}{A} \right)} * V * 0,001 \right)}{\frac{P * Q * 0,001}{R * T}} \right) * 10^6$$

Ecuación 2. Cálculo de las ppm de HCl.

donde:

A = primer término de la ecuación de calibrado $Y=A*\ln(X)+B$, adimensional

B = segundo término valor de la ecuación de calibrado $Y=A*\ln(X)+B$, adimensional

mV = valor de potencial medido, en mV

V = volumen de disolución NaOH 0,0125 M utilizada en el borboteador, en mL (500 mL)

t = tiempo de borboteo, en min. (20 min)

P = presión a la que se mide el caudal, en atm. (1 atm)

Q = caudal de aire que se borbotea, en mL/min. utilizado en la reacción (400 mL/min)

R = constante universal de los gases ideales, en atm·L/mol·K (0,082 atm·L/mol·K)

T = temperatura a la que se mide el caudal, en K, (T_{amb}).

Volumetría.

Para determinar el cloro residual libre en el agua con la disolución de NaOH se utilizó el método colorimétrico con difenildiamina (DPD). Al añadir el DPD a la muestra se produce una reacción entre el cloro de la muestra y el DPD que se oxida volviéndose de un color rosa. Para valorar la cantidad de cloro reaccionado se añade sulfato ferroso amoniacal (FAS) que reduce al DPD oxidado hasta que se vuelve incolora la muestra.

Para realizar este ensayo se extraen 50 mL de la disolución captadora de NaOH y se le añaden 0,6 mg de ácido fosfórico al 10% para corregir la basicidad de la muestra, 2,5 mg de disolución tampón y 2,5 mg de DPD. La cantidad de FAS a añadir es proporcional a la cantidad de cloro que presente la muestra. Un mililitro de la disolución de sulfato ferroso amoniacal equivale a 0,1 mg de cloro y como se han valorado 100 mL de disolución captadora, cada mililitro de FAS utilizado equivale a 1 mg/L de cloro. Para calcular las ppm de cloro de la muestra se utiliza la siguiente expresión.

$$ppm Cl_2 = \left(\frac{\left(\frac{FAS * f}{Mr * 1000} \right) * V * 0,001}{t} \right) \frac{1}{\left(\frac{P * Q * 0,001}{R * T} \right)} * 10^6$$

Ecuación 3. Cálculo de las ppm de Cl₂.

donde:

FAS = volumen de disolución FAS utilizada, en mililitros.

f = factor de calibrado de la disolución FAS.

Mr = masa molar del cloro, g/mol. (70,906 g/mol).

V = volumen de disolución NaOH 0,125 M utilizada en el borboteador, en mililitros (500 mL).

t = tiempo de borboteo, en min. (20min).

P = presión a la que se mide el caudal, en atm. (1atm).

Q = caudal de aire que se borbotea, en mL/min. utilizado en la reacción (400mL/min).

R = constante universal de los gases ideales, en atm·L/mol·K (0,082 atm·L/mol·K).

T = temperatura a la que se mide el caudal, en K, (T_{amb}).

3.3.3. Ensayos catalíticos: procedimiento experimental.

Para realizar los ensayos catalíticos se pesan 0,68 g de catalizador tamizado entre 0,250-0,425 mm y se colocarán dentro del reactor distribuyéndolo lo mejor posible para evitar caminos preferenciales de la corriente gaseosa. A continuación, se pesan 1,30 g de carburo de silicio tamizado a 0,6 mm y se coloca sobre el catalizador de este modo se consigue que la corriente gaseosa se homogeneice y se precaliente antes de llegar al catalizador.

Tras comprobar que no hay fugas en el sistema se conecta el sistema de calefacción hasta alcanzar los 150 °C y se abre la corriente gaseosa para un pre acondicionamiento del sistema. Tras un periodo de estabilización a dicha temperatura, se hace pasar la corriente gaseosa que contiene el TCE sobre el catalizador y se deja fluyendo un periodo de tiempo de unos 20-30 min para que se estabilice el catalizador.

Se realiza un primer experimento 150°C y los gases de salida se analizarán en el cromatógrafo. Además, se hace pasar la corriente de salida durante 20 minutos por una determinada solución captadora de NaOH para determinar las concentraciones de HCl (por potenciometría) y cloro (por valoración). Tras esto se modifica la temperatura de reacción y se sigue el mismo proceso descrito anteriormente. Esto se hace cada 50°C hasta alcanzar una temperatura de 550 °C.

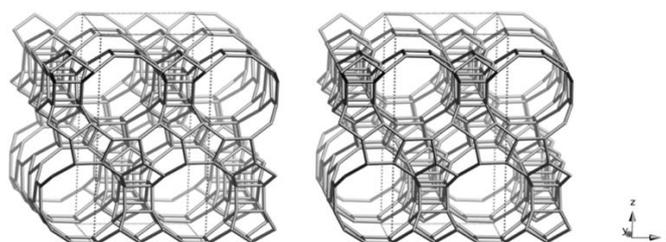
Los residuos líquidos generados se introducen en un tanque para tratarlos con una columna de carbón activo capaz de adsorber los restos de hidrocarburos en las aguas.

4.- Evaluación de los resultados.

4.1. Introducción.

La zeolita seleccionada para realizar los experimentos es la zeolita Beta. Su elevada área superficial, su acidez Brønsted y la capacidad de intercambio con metales de transición le proporcionan las características necesarias para ser utilizada como un catalizador óptimo para la oxidación de TCE.

La zeolita beta posee un sistema tridimensional de canales de tamaño de poro grande (anillos de 12 átomos de oxígeno) y puede sintetizarse con un amplio rango de relaciones Si/Al. A continuación, se muestra una imagen de la estructura tridimensional de la zeolita beta.



framework viewed along [010]
Figura 7. Estructura de la zeolita beta.

En este apartado se van a discutir los resultados obtenidos al utilizar la zeolita beta impregnada con distintos metales como catalizador para la oxidación de TCE.

4.2. Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores han sido preparados a partir de una zeolita beta comercial (CP811) a la cual se le han añadido metales de transición (cobre y/o cobalto) por impregnación a volumen de poro. Para realizar la impregnación es necesario conocer cuál es el volumen de disolvente que es capaz de absorber la zeolita. En este caso el disolvente utilizado es agua, y el ensayo se realiza tomando un gramo de la zeolita a la que se le comienza a añadir agua gota a gota mientras se mezcla con una espátula. Cuando se observa un cambio de textura del sólido dejando de ser polvoroso y adquiriendo un aspecto de pasta homogénea en la que no hay un exceso de agua se establece el volumen de agua usado y se considera que este es el volumen de agua que pueda absorber el material. En el caso de la zeolita escogida se comprobó que era necesario aproximadamente 1 ml de agua por cada gramo de zeolita. En este volumen de agua se disuelve el precursor del metal que se quiere incorporar.

En este caso la cantidad de metal que se desea incorporar a la zeolita es del 3% en peso. Para ello se pesó la cantidad necesaria del precursor (nitratos de cobalto o cobre) y se disolvieron en el volumen de agua que es capaz de absorber la zeolita (1 ml/g zeolita). Esta disolución se fue añadiendo gota a gota a la zeolita y de este modo que se prepararon los siguientes catalizadores.

Tras impregnar las zeolitas y dejarlas secar durante un día a temperatura ambiente se introdujeron en una mufla para calcinarlas. La rampa de calcinación utilizada se muestra en la imagen a continuación, Figura 8.

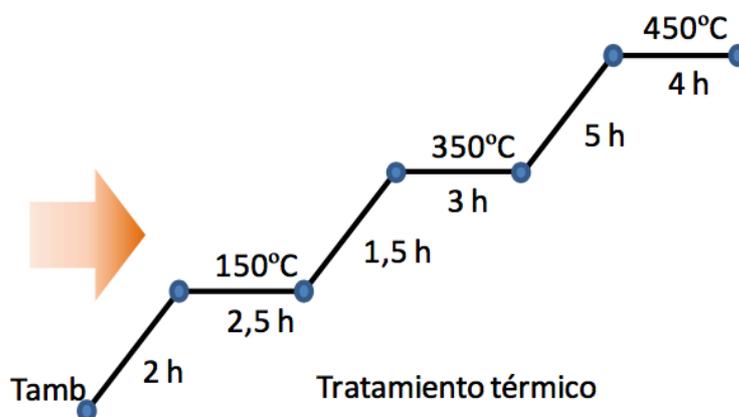


Figura 8. Rampa de calcinación.

Además de las zeolitas con 3% de cobre y 3% de cobalto, se prepararon siguiendo el mismo método otras zeolitas con ambos metales, de tal forma que los catalizadores preparados fueron los siguientes.

- Zeolita Beta impregnada con cobalto al 3% (Beta Co).
- Zeolita Beta impregnada con cobre al 3% (Beta Cu).
- Zeolita Beta impregnada con cobre y cobalto al 3+3% (Beta Cu-Co).
- Zeolita Beta impregnada con cobre y cobalto al 1,5+1,5% (Beta Cu-CP 1,5)

Por otra parte, se hicieron también experimentos con zeolitas que antes de incorporar el metal habían sido sometidas a un tratamiento con vapor de agua a alta temperatura (steaming). Este tratamiento reduce la cantidad de aluminio en la red quedándose parte de él en posiciones fuera de la red. Esto hace que se reduzca la acidez Brønsted de la zeolita y permitirá determinar la influencia de este factor en la actividad del catalizador. La rampa de temperatura para el tratamiento con vapor debe de llegar desde T_{amb} hasta 700 °C en 3 horas y mantener esta temperatura durante 3 horas más.

La impregnación a volumen de poro fue escogida como método de carga de los metales ya que de esta manera tanto en las zeolitas tratadas con vapor como las que no lo habían sido que se incorpora es la misma lo que no hubiera ocurrido si se hiciera por intercambio iónico. Esto es debido a que las zeolitas que fueron tratadas con vapor tienen menos cantidad de aluminio en red y por tanto menos sitios de interacción que los que no han sido sometidos al tratamiento. Las zeolitas preparadas tras el tratamiento fueron.

Finalizado el tratamiento con vapor se añadió a los catalizadores cobre y/o cobalto mediante el método de impregnación a volumen de poro.

- Zeolita Beta impregnada con cobalto al 3% (Beta Co St).
- Zeolita Beta impregnada con cobre al 3% (Beta Cu St).
- Zeolita Beta impregnada con cobre y cobalto al 3+3% (Beta Cu-Co St).

4.3. Caracterización de los catalizadores.

En este apartado se van a mostrar las principales propiedades de los catalizadores utilizados. Para obtener dichas propiedades se han utilizado las técnicas descritas anteriormente.

Área B.E.T. y composición química.

La composición química y el área superficial de los catalizadores preparados aparecen en la Tabla 2.

Catalizador	Si/Al	%peso	Área BET(m²/g)	V_{poro} (cm³/g)
Beta	13,0	-----	587	0,18
Beta-Co	11,0	4,43	521	0,16
Beta-Co St	11,2	3,69	450	0,14
Beta-Cu	11,0	4,00	535	0,16
Beta-Cu St	11,3	3,54	491	0,15
Beta Cu-Co	11,1	3,93/4,14	491	0,15
Beta-Cu-Co St	11,1	2,69/3,73	435	0,13

Tabla 2. Propiedades de los catalizadores utilizados.

Como se puede observar en la Tabla 2, la relación Si/Al de la zeolita es prácticamente la misma en todos los casos con un valor próximo al suministrado por el

fabricante (13), lo que indica que la adición del metal y la posterior calcinación de la zeolita no modifica su composición química. Lo mismo ocurre con las zeolitas sometidas a un tratamiento hidrotérmico, pues, aunque este tratamiento extrae el aluminio en la red no modifica la composición química final del catalizador.

Por otro lado, el porcentaje de metal incorporado en todos los casos es próximo al 3% en peso y se encuentra dentro del margen de error producido tanto en la parte experimental de preparación del catalizador como los márgenes de error de medida del equipo de ICP.

Respecto al área B.E.T y el volumen de poro de las zeolitas, como se puede observar el área B.E.T de la zeolita Beta comercial es de $587 \text{ m}^2/\text{g}$ y su tamaño de poro es $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$. Si se comparan estos datos con las zeolitas cargadas con metales se puede observar como el área B.E.T disminuye ligeramente, en torno a $50\text{-}90 \text{ m}^2/\text{g}$ en el caso de las zeolitas Beta con cobre y cobalto que no ha sido sometidos al tratamiento hidrotérmico. La pérdida de área B.E.T puede ser debida a la incorporación de la carga metálica queda en la superficie de la zeolita disminuyendo el área superficial de la misma al taponar algunos canales y poros. En cualquier caso, la pérdida de área BET no es muy importante.

En el caso de las zeolitas tratadas con vapor, la pérdida de área B.E.T es mayor de $100\text{-}150 \text{ m}^2/\text{g}$ y es consecuencia de la desaluminización de la zeolita, que rompe la estructura de la zeolita, lo que hace bajar el área superficial.

Determinación de las propiedades ácidas.

Las propiedades ácidas de los catalizadores preparados fueron determinadas por adsorción de piridina y los resultados se muestran en la Figura 9.

En esta técnica se analizan las bandas asociadas a los centros ácidos presentes. La primera banda aparece a 3745 cm^{-1} y es la correspondiente a los silanoles presentes en la estructura de la zeolita. La siguiente banda localizada a 1550 cm^{-1} , es debida a los grupos OH presentes, esta acidez es la conocida como acidez puramente Brønsted. Conforme se aumenta la temperatura se observa como la banda se reduce quedando solo los centros Brønsted más fuertes. La banda que aparece a 1450 cm^{-1} es la debida a los centros puramente Lewis provocados por los aluminios extrared.

En la Figura 9 aparecen los espectros de adsorción de piridina de la muestra tratada con vapor. En ella se ven los picos a 3745 cm^{-1} asociados a los silanoles y los picos a 1450 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} asociados a los centros Brønsted y Lewis. Como se observa el pico 1450 cm^{-1} desaparece al aumentar la temperatura y el de 1550 cm^{-1} permanece, lo que indica que no hay centros ácidos Brønsted fuertes. De hecho, si se comparan estos resultados con la zeolita comercial se estima que se redujo la acidez en un 61%.

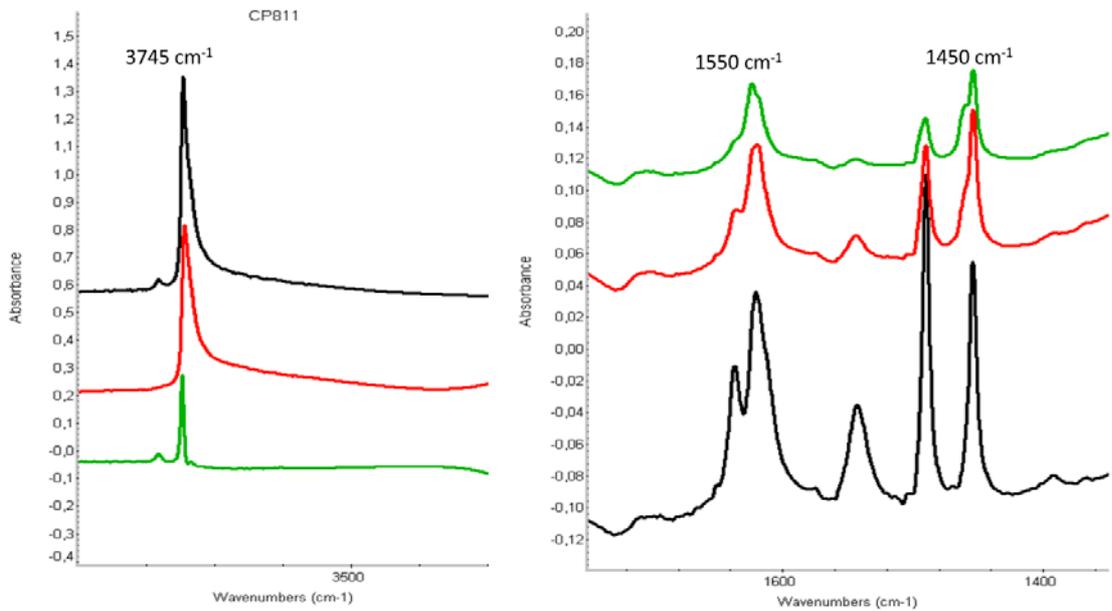


Figura 9. Determinación de las propiedades ácidas de la zeolita beta tratada con vapor.

Difracción de Rayos X.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD). Esta técnica permite conocer la estructura y las fases de una muestra cristalina. La Figura 10, muestra los difractogramas de los catalizadores propuestos.

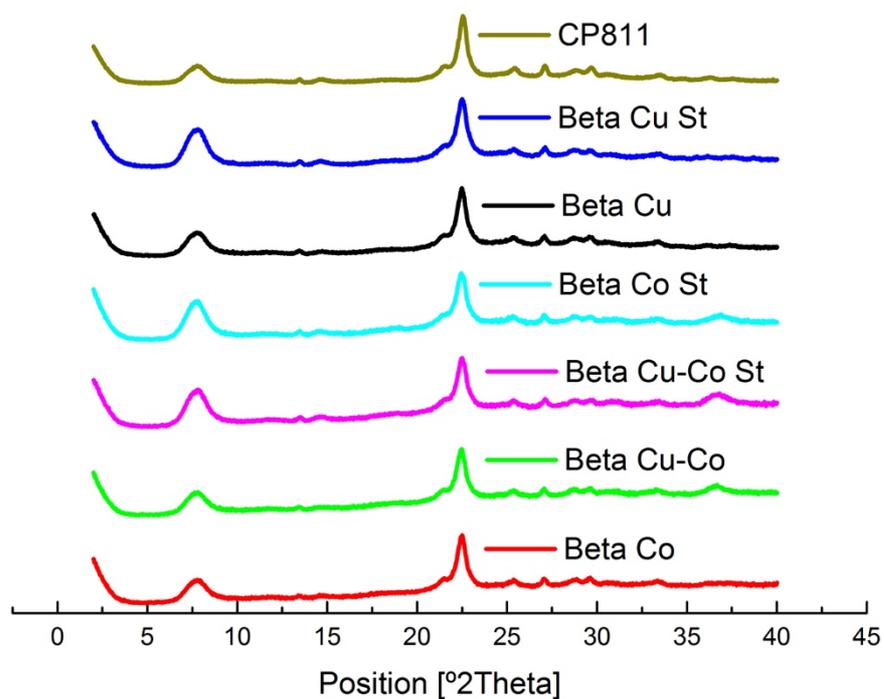


Figura 10. Difractogramas de los catalizadores frescos.

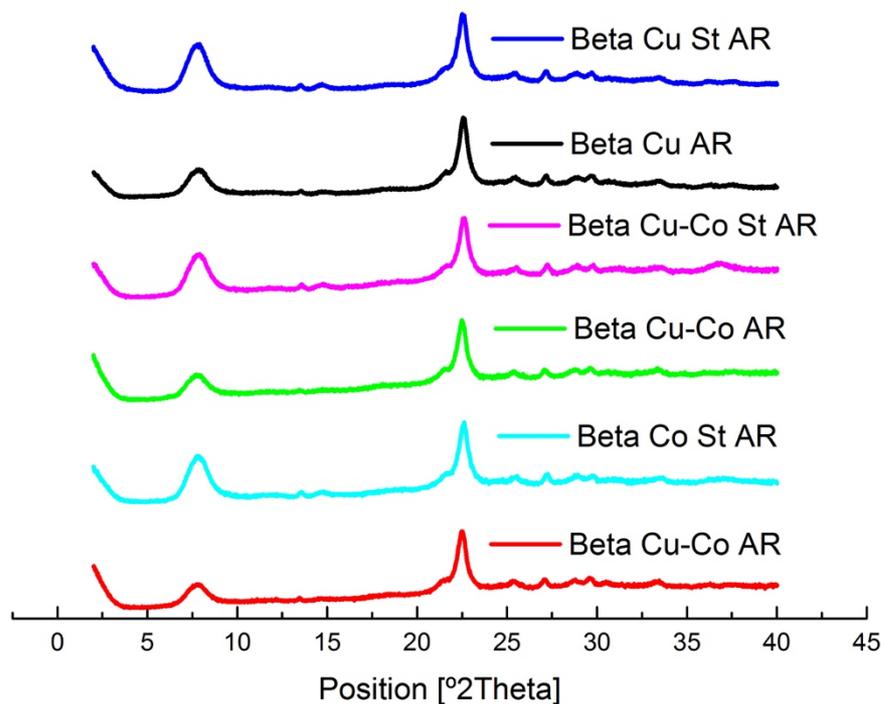


Figura 11. Difractogramas de los catalizadores usados.

Como se puede observar en la Figura 10, la zeolita BEA (curva CP811) presenta cinco picos principales que se distinguen con claridad en 7.5, 22.5, 27.5 30° característicos de la zeolita beta. Si se observan tanto los catalizadores frescos como los utilizados en reacción, estos picos aparecen todas las muestras, incluso en las muestras tratadas con vapor lo que indica que la estructura permanece estable tras este tratamiento y la cristalinidad de las muestras no parece verse muy afectada.

La diferencia entre el difractograma de la zeolita beta y el resto es la línea base. Al cargar la zeolita con cobre y cobalto se produce un fenómeno de fluorescencia lo que produce que la línea base aumente con el ángulo de difracción.

El hecho de que todos difractogramas sean iguales, proporciona una idea de cómo están repartidos los metales en la zeolita. Al no apreciarse los picos característicos de los óxidos empleados, quiere decir que el tamaño de cristal es pequeño y por tanto están muy dispersos sobre la superficie de modo que se aumenta la accesibilidad de los centros activos (Palomares et al., 2016).

Reducción a temperatura programada con Hidrógeno.

Las muestras también se caracterizan por reducción a temperatura programada de hidrógeno y los resultados obtenidos aparecen en la (Figura 12).

Tal como se observa en la zeolita beta impregnada con cobre, se pueden observar dos picos claramente. El primer pico a 200 °C se corresponde al cobre en bulk sobre la superficie en forma de óxido CuO a Cu⁰. El segundo pico a 300 °C se

corresponde con el cobre catiónico, pasando del estado Cu^{+2} a Cu^+ (Larsson et al., 1996).

Si se compara con la TPR de la zeolita tratada con vapor se puede observar que la principal diferencia es el segundo pico el cual prácticamente desaparece. Esto indicaría que en este caso la mayor parte del cobre se encuentra en forma de óxido, lo que puede ser debido a que cuando se tratan las zeolitas con se forman menos especies Cu^{+2} las cuales solo pueden aparecer en los sitios de intercambio de la zeolita. Al desaluminizar partes de estos sitios desaparecen con lo que es menos probable que se forme esta especie en la zeolita tratada con vapor.

Para el catalizador que contiene cobalto aparecen tres picos. El primero de ellos a 250°C se corresponde al óxido metálico en bulk sobre la superficie de la zeolita, el segundo de ellos a 300°C al cobalto catiónico y el tercero de ellos a 750°C se corresponde a una interacción entre el cobalto interaccionando con el aluminio (Rokicińska et al., 2017).

Si se compara este TPR con el mismo catalizador, pero tratado con vapor, se puede apreciar como aparece alguna diferencia en la posición de los picos. Así el primer pico parece a menor temperatura aproximadamente 275°C y pasa a ser el pico característico lo que indica que en este caso se forma mayoritariamente especies oxidadas de cobalto, disminuyendo la presencia de Co^{+2} intercambiado y de especies Co-Al.

En el caso del catalizador que contiene los dos metales, tanto el tratado con vapor como el que no fue tratado, se observa como parece un pico principal alrededor de 250°C en ambos casos. Este pico podría asignarse a una reducción de los óxidos de cobre cobalto sobre la superficie del catalizador. Se observa también como no aparece el pico característico de la espinela presente en los catalizadores que contienen cobalto lo que indicaría una menor interacción del cobalto con el aluminio de la zeolita.

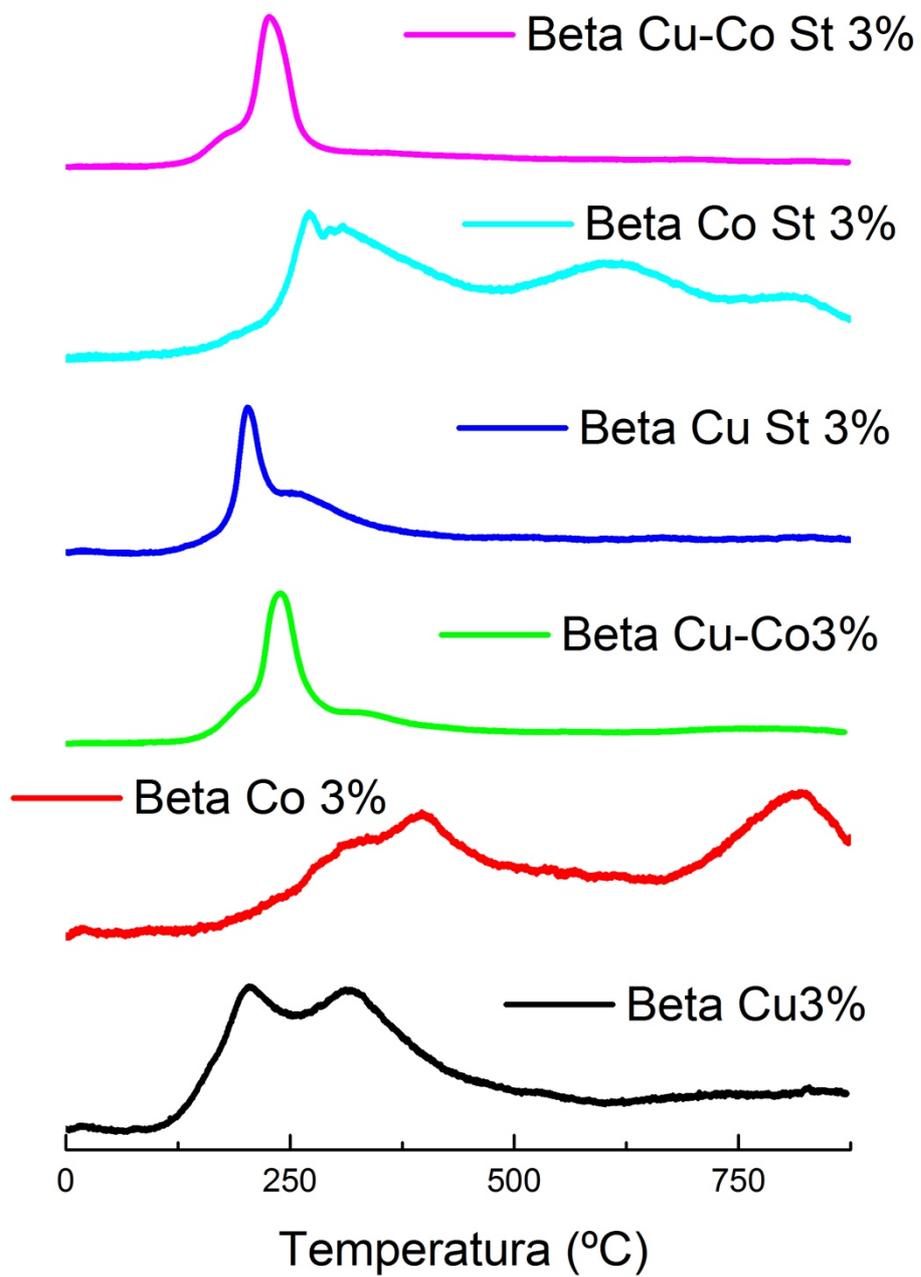


Figura 12. TPR con H_2 de la zeolita comercial tratada con vapor.

<i>Catalizador</i>	H₂ consumido (mmol/g)	H₂/metal (mmol/mmol)
<i>Beta Cu</i>	0,73	1,00
<i>Beta Co</i>	0,33	0,64
<i>Beta Cu-Co</i>	1,29	1,31
<i>Beta Cu St</i>	0,68	1,00
<i>Beta Co St</i>	1,02	1,33
<i>Beta Cu-Co St</i>	1,40	1,43

Tabla 3. Consumo de H₂ en TPR.

Por último, en la Tabla 3 se muestran los valores de hidrógeno consumido en la termoreducción de las zeolitas con cobre y cobalto y se compara con la relación de moles hidrógeno consumido por moles de metal. En el caso de las muestras que contienen cobre, cuanto más cercano sea el valor de la relación a la unidad mayor cantidad de metal se habrá reducido. En el caso de los catalizadores, Beta Cu y Beta Cu St, este valor es prácticamente la unidad lo que quiere decir que todo el metal introducido en la zeolita se ha reducido.

En el caso del catalizador que contiene cobalto y que no se ha sometido tratamiento con vapor, se puede observar como la cantidad de hidrógeno consumido es bajo. En este caso hay que tener en cuenta que se puede formar el CoO, o el Co₃O₄. Este último es el más habitual al calcinar a 450 °C, por tanto, para reducir todo el metal presente en las muestras con cobalto hace falta una relación H₂/metal cercana a 1,33.

En la Tabla 3 se puede observar como la relación H₂/metal es de 0,64 mmol/mmol, lo que indica que solo se ha reducido el 50% del metal incorporado en la zeolita. Esto demuestra que el cobalto impregnado no es capaz de reducirse lo que puede influir en su actividad catalítica. Cuando se trata la zeolita con vapor se aumenta la hidrofobicidad de la misma, y se favorece probablemente al no haber especies Co⁺² la incorporación como óxido o espinelas que son más difíciles de reducir.

En el caso de los catalizadores que contienen ambos metales, se puede observar tanto en la Tabla 3 como en la Figura 12 como los resultados son semejantes tanto los sometidos a vapor como los que no. Esto apunta al hecho de que aparezca un solo pico en la TPR indica que el cobre mejora la reducibilidad del cobalto consiguiendo que este se reduzca a menor temperatura y no forme espinelas con el aluminio presente fuera de la red.

4.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE).

En este apartado se van a presentar los resultados obtenidos al estudiar la actividad de la oxidación de TCE de los catalizadores anteriores. Este estudio se hizo analizando la conversión al aumentar la temperatura y los resultados obtenidos con los catalizadores de cobre cobalto aparece en la Figura 13.

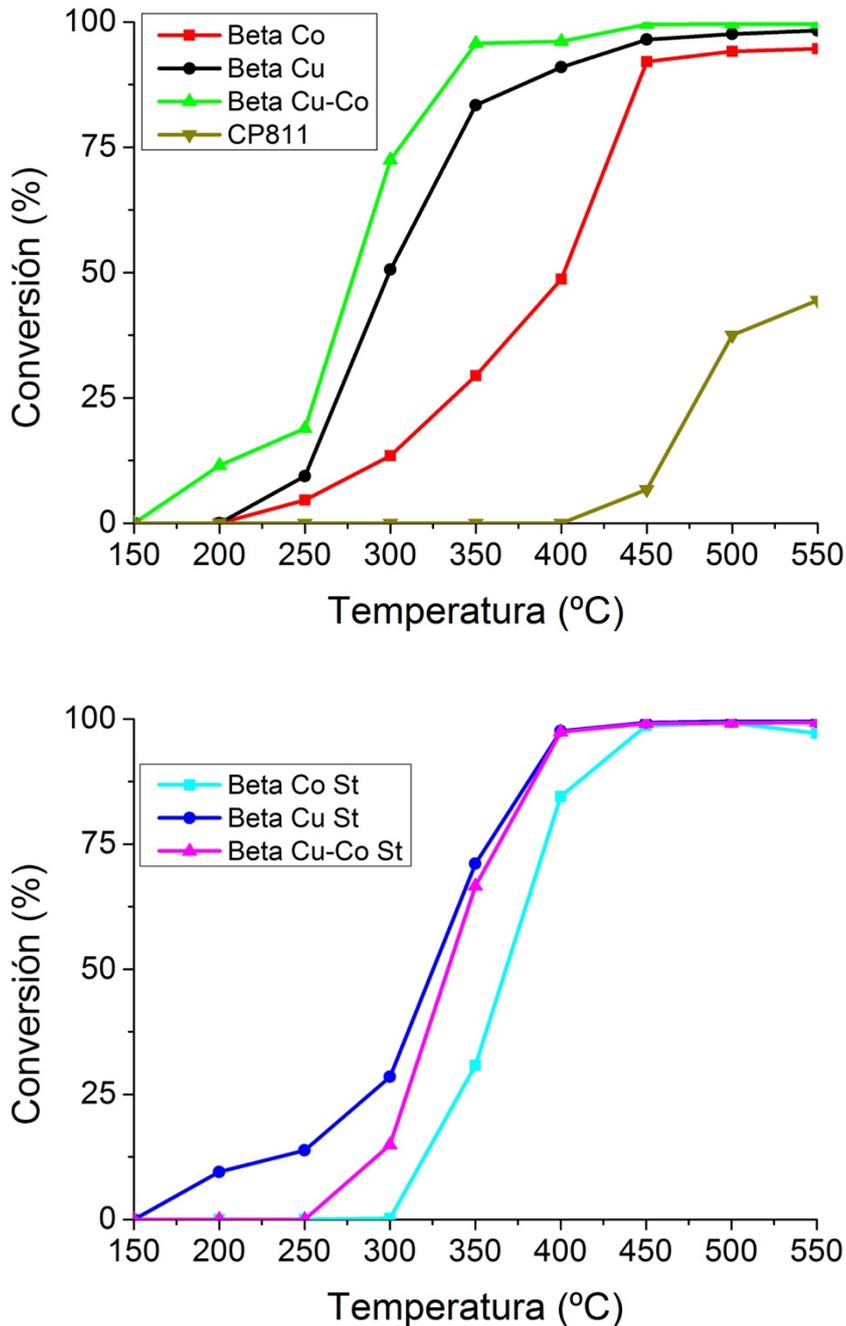


Figura 13. Conversión frente a temperatura.

Como se observa en la Figura 13, la actividad del catalizador sin carga metálica es muy baja, y sólo aparece conversión a partir de 400 °C alcanzando la $T_{50\%}$ (temperatura a la cual aparecen 50% de conversión) a casi 550 °C.

Al añadir cobalto, aumenta la actividad y la $T_{50\%}$ se desplaza a 400°C obteniendo casi una conversión total a 450°C.

El catalizador cargado con cobre presenta aún mejor actividad y en este caso la $T_{50\%}$ se sitúa en torno a los 300°C y una $T_{90\%}$ a 350 °C.

Los mejores resultados se tienen con el catalizador cargado con ambos metales presenta la mejor actividad ya que comienza a convertir el TCE a temperaturas menores y consiguiendo reducir la $T_{50\%}$ a 275 °C alcanzando la $T_{90\%}$ a 325 °C.

Estos resultados podrían relacionarse con los resultados contenidos al analizar el TPR de las muestras. Cuanto mayor es la facilidad para conseguir que se reduzca metal (esto es cuando se reduce a menores temperaturas) mejor son las propiedades redox del mismo. Es por esto que el catalizador con cobre y cobalto, que se reducen a temperaturas mucho menores, presenta una mejor actividad respecto al resto de catalizadores.

En la Figura 13 (inferior) aparecen también los resultados obtenidos con las muestras tratadas con vapor. Se observa claramente que el catalizador Beta Cu St y el Beta Cu-Co St presentan una menor actividad catalítica respecto sus homólogos sin pretratamiento. En este caso se produce un aumento de la $T_{50\%}$ de 275 - 300 °C a 325 °C y la $T_{90\%}$ de 325 - 350 °C a 400 °C.

Esto puede ser debido a que disminuye el área y sobre todo las propiedades ácidas del catalizador. Muchos estudios (Aranzabal et al., 2014; Intriago et al., 2006; Palomares et al., 2016) dicen que los centros ácidos son necesarias para adsorber el TCE, con lo que cabría esperar que al disminuir estas disminuye la actividad del catalizador. Sin embargo, esta disminución no es tan acusada como cabría esperar (se calcula que se ha reducido un 60% de los centros ácidos) ya que es compensada por la actividad redox de dos óxidos formados. Viendo el TPR se observa que los centros activos en las zeolitas tratadas con vapor son más fácilmente reducibles lo que indica mejores propiedades redox.

En el caso del catalizador Beta Co St se produce un aumento de la actividad en la zona de 350 – 400 °C obteniendo la $T_{50\%}$ a 375 °C. En este caso también perdido de acidez y cabría esperar una disminución de la actividad. Sin embargo, esta disminución de la actividad es compensada por el cambio de especies de cobalto formadas sobre el catalizador. Como se ve en la TPR, las especies formadas en la zeolita tratada con vapor son mucho más reducibles y esto compensa la pérdida de acidez haciendo aumentar ligeramente la actividad del catalizador.

Estos resultados muestran claramente que la adición de los metales provoca un descenso de la temperatura mínima a la cual el catalizador comienza a ser activo. Este hecho indica que las propiedades ácidas de la zeolita no son los responsables de la conversión de TCE y que los centros ácidos no son capaces de activar el doble enlace

presente en la molécula (Intriago et al., 2006). Por ello es necesaria la presencia de metales en la zeolita que le otorga al catalizador propiedades redox las cuales sí son fundamentales en la oxidación catalítica.

Con estos catalizadores también se realizaron experimentos en los que se añadía agua la corriente alimento para analizar la influencia de la posesión de la misma en la actividad de los catalizadores. Los resultados aparecen en la Figura 14.

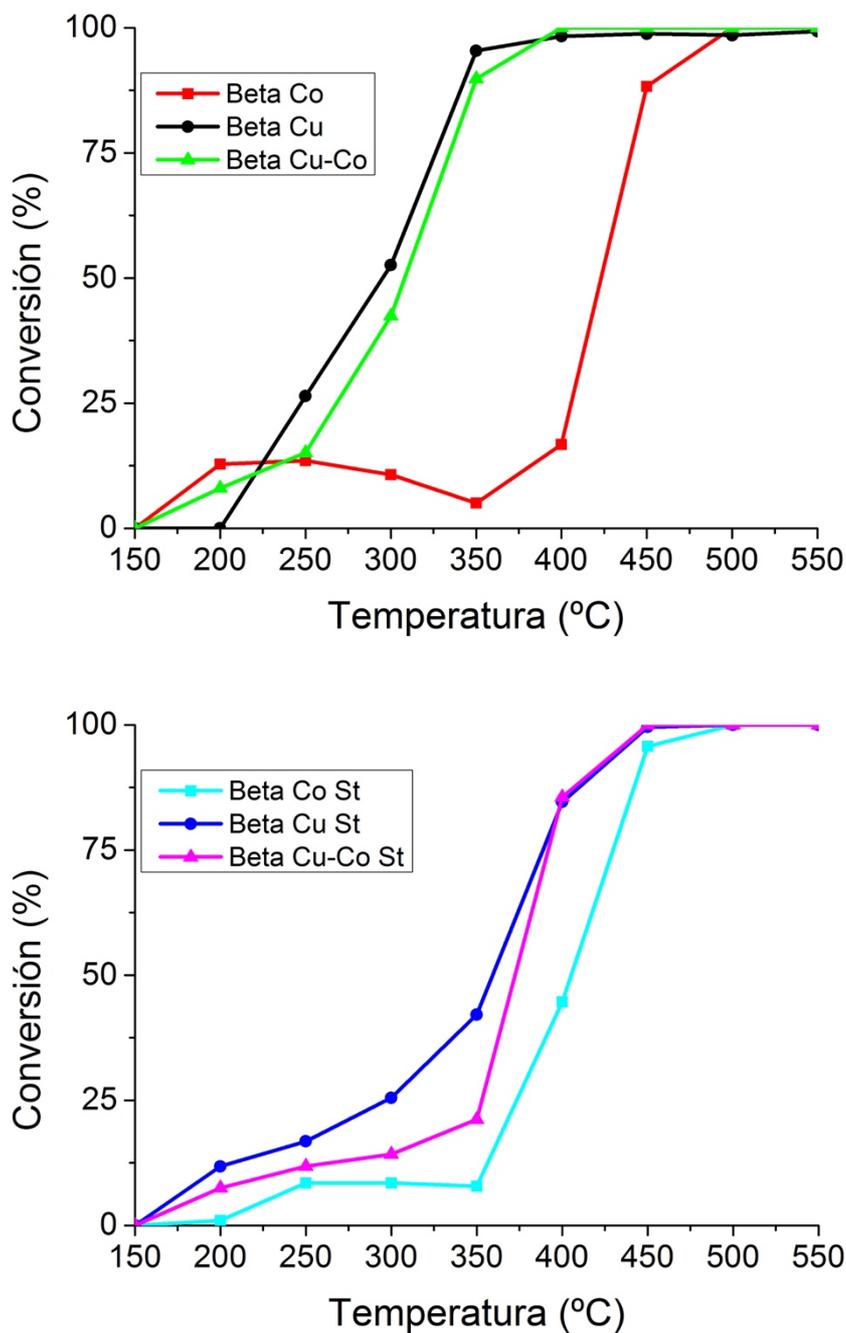


Figura 14. Conversión frente a temperatura en condiciones húmedas.

Como en el caso anterior, cuando los catalizadores no han sido tratados con vapor de agua se obtienen mejores resultados con los catalizadores que contienen cobre y/o cobalto y los peores resultados con el catalizador que contiene cobalto. Además, en todos los casos se observó una menor actividad por lo que la presencia de agua empeora la actividad catalítica, lo que podría indicar que el agua compite con el TCE por los centros activos disminuyendo la actividad catalítica. Esta disminución de la actividad catalítica al añadir agua se observó también con los catalizadores tratados con vapor, lo que indicó que la incorporación de aguas sistema no mejora la actividad como se ha descrito en la bibliografía (Aranzabal et al., 2014).

En esta reacción se estudió también la selectividad a productos en función de la temperatura de trabajo.

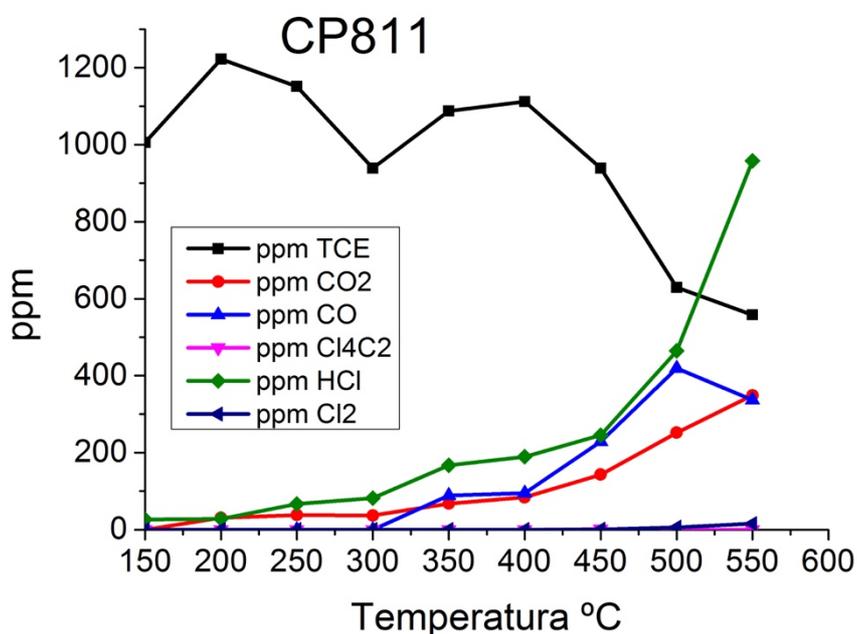


Figura 15. Selectividad a producto de la zeolita beta comercial.

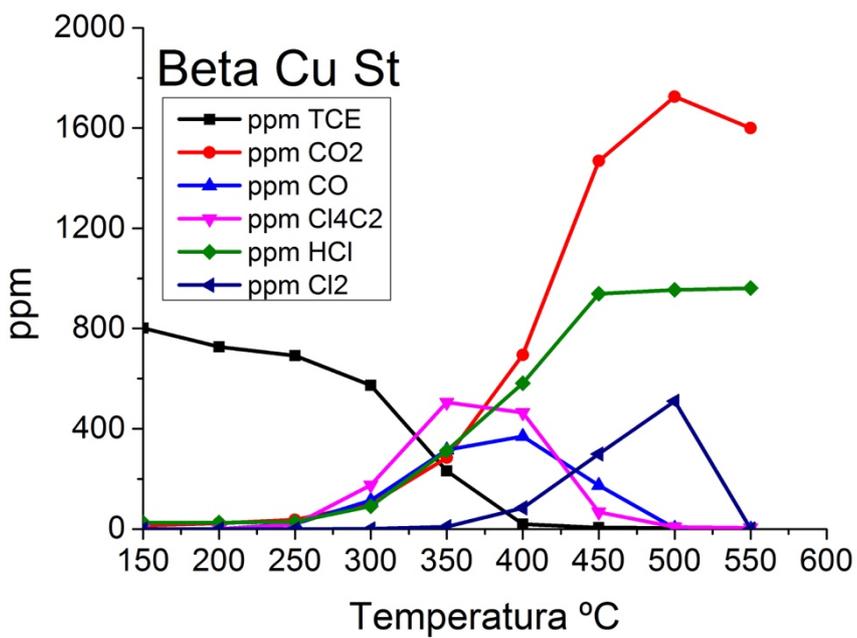
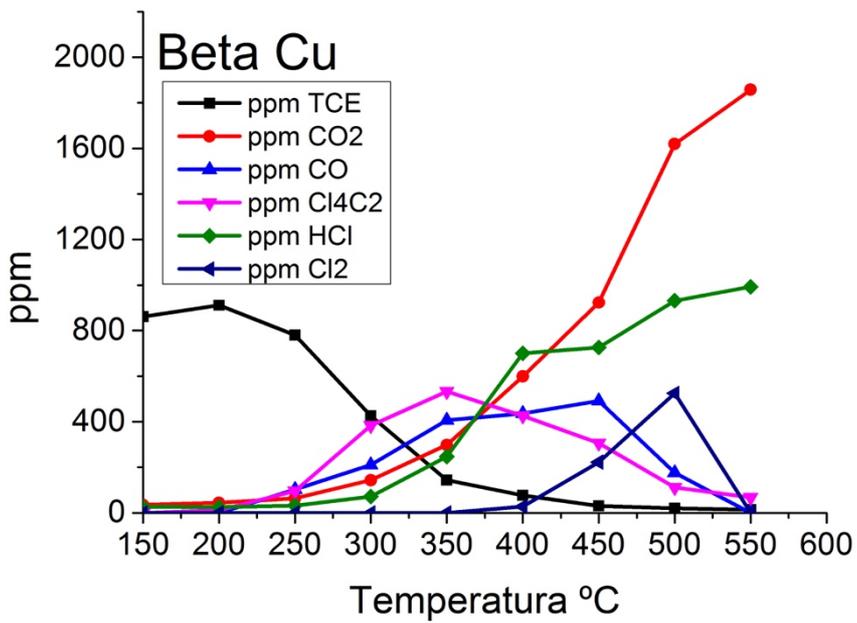


Figura 16. Selectividad a productos de la zeolita beta impregnada con cobre..

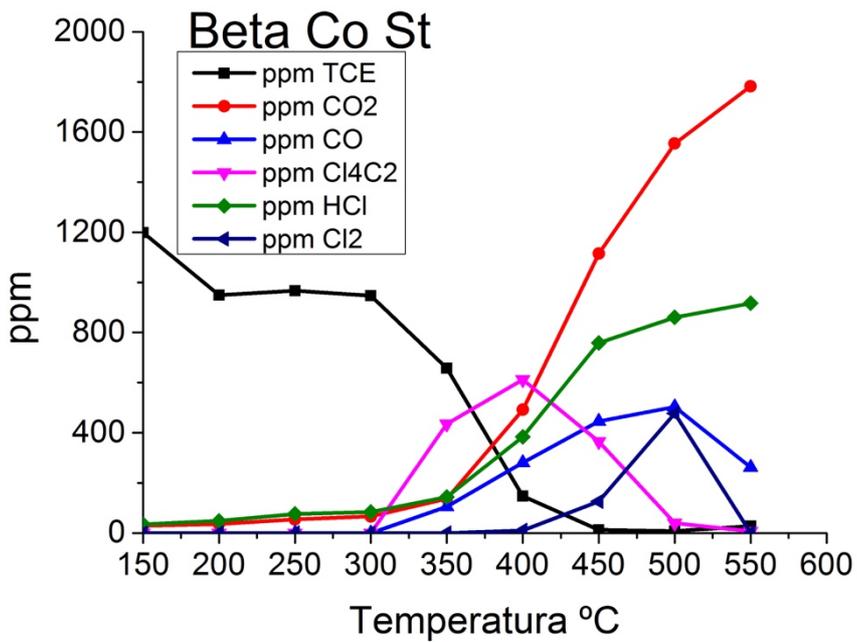
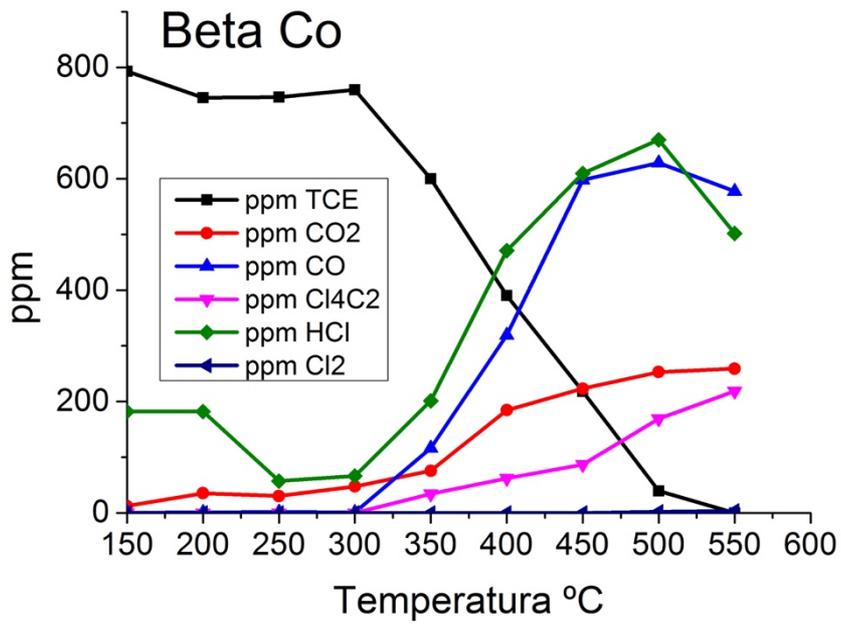


Figura 17. Selectividad a productos de la zeolita impregnada con cobalto.

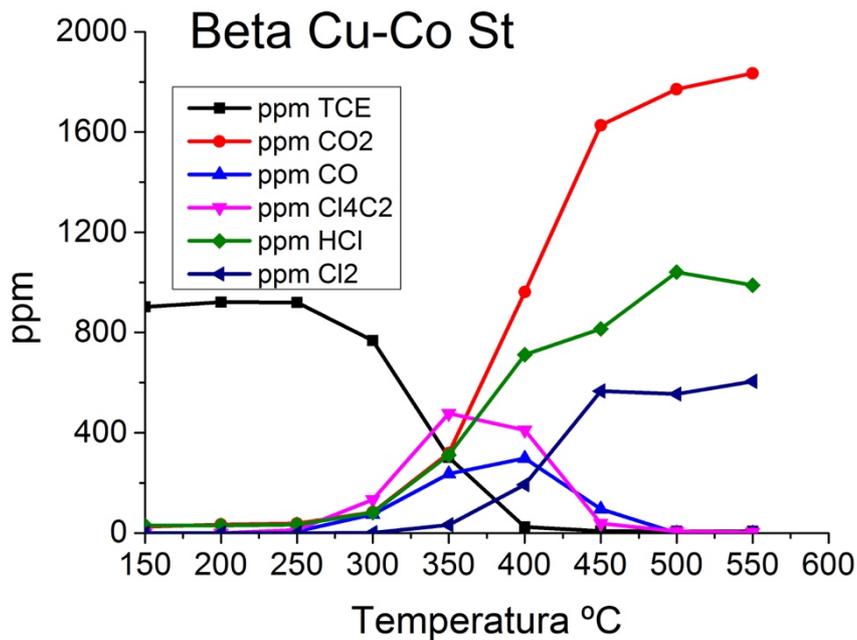
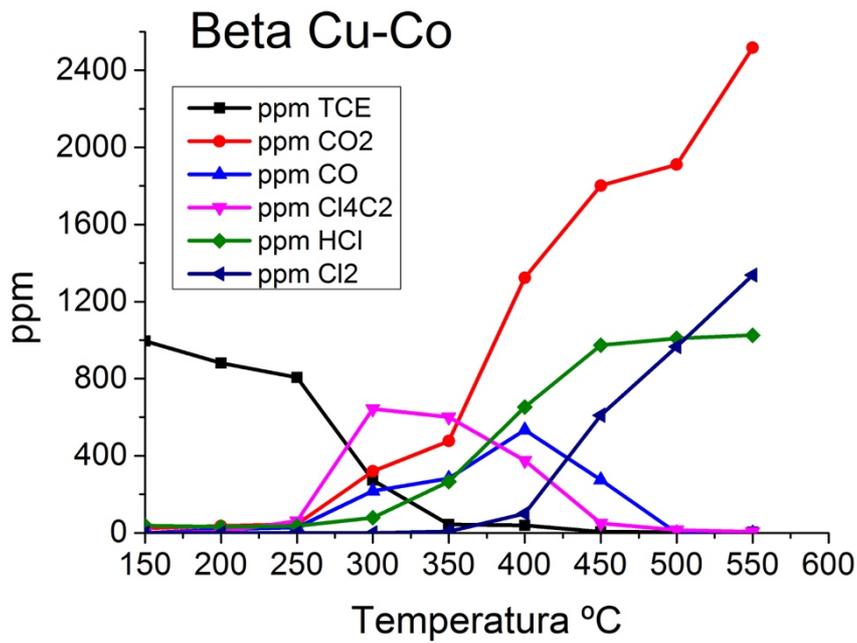


Figura 18. Selectividad a productos de la zeolita impregnada con cobre y cobalto.

Como se puede observar en la Figura 15 a la Figura 18, los productos de reacción son CO_2 , CO , HCl , Cl_2 y Cl_4C . En el caso de la zeolita Beta comercial, la conversión no es muy elevada. Es a partir de $450\text{ }^\circ\text{C}$ comienza a convertir el TCE en los productos de la oxidación, presentando una selectividad muy elevada al ácido clorhídrico y apenas rendimiento hacia la formación del tetracloroetileno (PCE) o cloro. Por otro lado, se observa también como en este caso la formación de CO y CO_2 es prácticamente la misma.

Estos resultados son diferentes al añadir los metales a la zeolita, lo que hace aumentar sus propiedades redox. Como norma general la temperatura de activación del catalizador es menor y los productos obtenidos a elevada temperatura son principalmente dióxido de carbono y ácido clorhídrico a excepción del caso de las zeolitas cargadas con ambos metales que presentan un rendimiento elevado a cloro.

La otra diferencia se observa con la zeolita cargada con cobalto, se puede observar que aparte de necesitar más temperatura para comenzar la oxidación catalítica, presenta una elevada selectividad a CO y HCl. Esto también se puede relacionar con la mayor temperatura necesaria para reducir este material ya que forma una fase espinela (Co-Al) que no es activa por lo que la actividad catalítica de este material es menor.

Se observó también que los catalizadores que contienen cobalto cambian el color tras reacción a uno azul eléctrico. Una búsqueda bibliográfica sugiere que los catalizadores que contenían cobalto adquirirían un tono azulado debido a la formación de enlaces Co-Al presentes en la espinela (Llusar et al., 2001). La formación de la espinela (Co-Al) se favorece durante la reacción debido a que al trabajar a elevadas temperaturas, y a que se está formando HCl como producto, se está favoreciendo la desaluminización de la zeolita (Cakicioglu-Ozkan et al., 2005) con lo que el aluminio de la red pasa a ser extrared de modo que puede reaccionar con el cobalto presente en la superficie.

Existen también diferencias menores en la selectividad a CO₂ y CO entre la zeolita Beta Cu y Beta Cu St presentando la primera mayor formación de CO a temperaturas intermedias. Pero la Beta Cu St la selectividad a CO es menor debido a que hay menos especies catiónicas. Esto hace que todo el metal esté en forma de óxido teniendo un poder oxidante muy elevado debido a la movilidad de oxígenos.

Los resultados obtenidos muestran que el catalizador más activo es el que contiene cobre y cobalto, pero hay que tener en cuenta que los catalizadores cargados con ambos metales cuentan con un 3% en peso de cada metal por lo que la cantidad de metal total sobre el catalizador es del 6%. Para comprobar si los buenos resultados son debido a la cantidad de metal que contiene o a la interacción entre ellos se ha preparado un catalizador que contiene un 1,5% de cada metal; de modo que la cantidad total en este caso es del 3%.

A continuación, se van a presentar los resultados obtenidos para este catalizador.

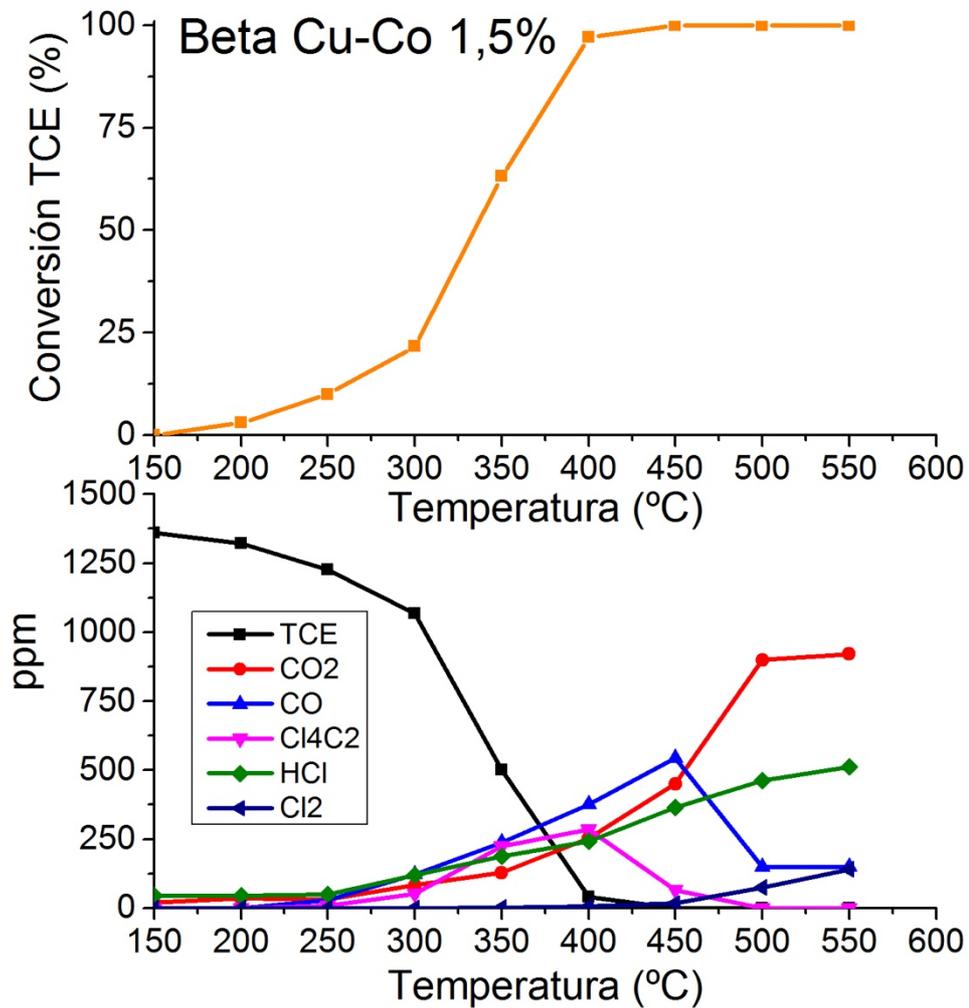


Figura 19. Resultados Beta Cu-Co 1,5%.

El comportamiento mostrado por la Beta Cu-Co 1,5% es el esperado ya que alcanza la $T_{50\%}$ a 325°C como se puede observar en la Figura 19, temperatura similar a la Beta Cu y Beta Cu St este caso contenido el cobre es la mitad, lo que realmente indica que hay un efecto sinérgico del cobalto sobre el cobre que hace con cantidades menores el cobre alcance actividades similares.

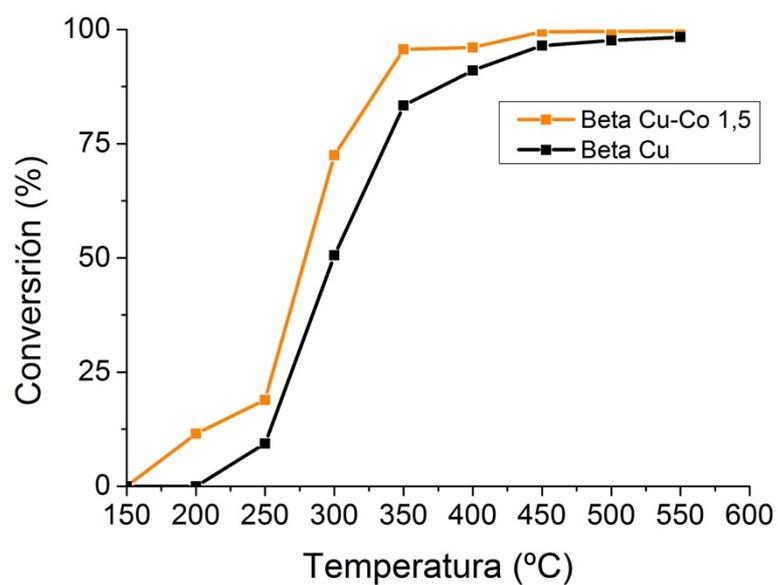


Figura 20. Comparación Beta Cu-Co y Beta Cu-Co 1,5%.

Como se puede apreciar en la Figura 20, la cantidad de metal sí que influye en la actividad del catalizador. Esto es debido a que las propiedades redox del catalizador son las más influyentes y dichas propiedades están relacionadas con la cantidad de metal presente.

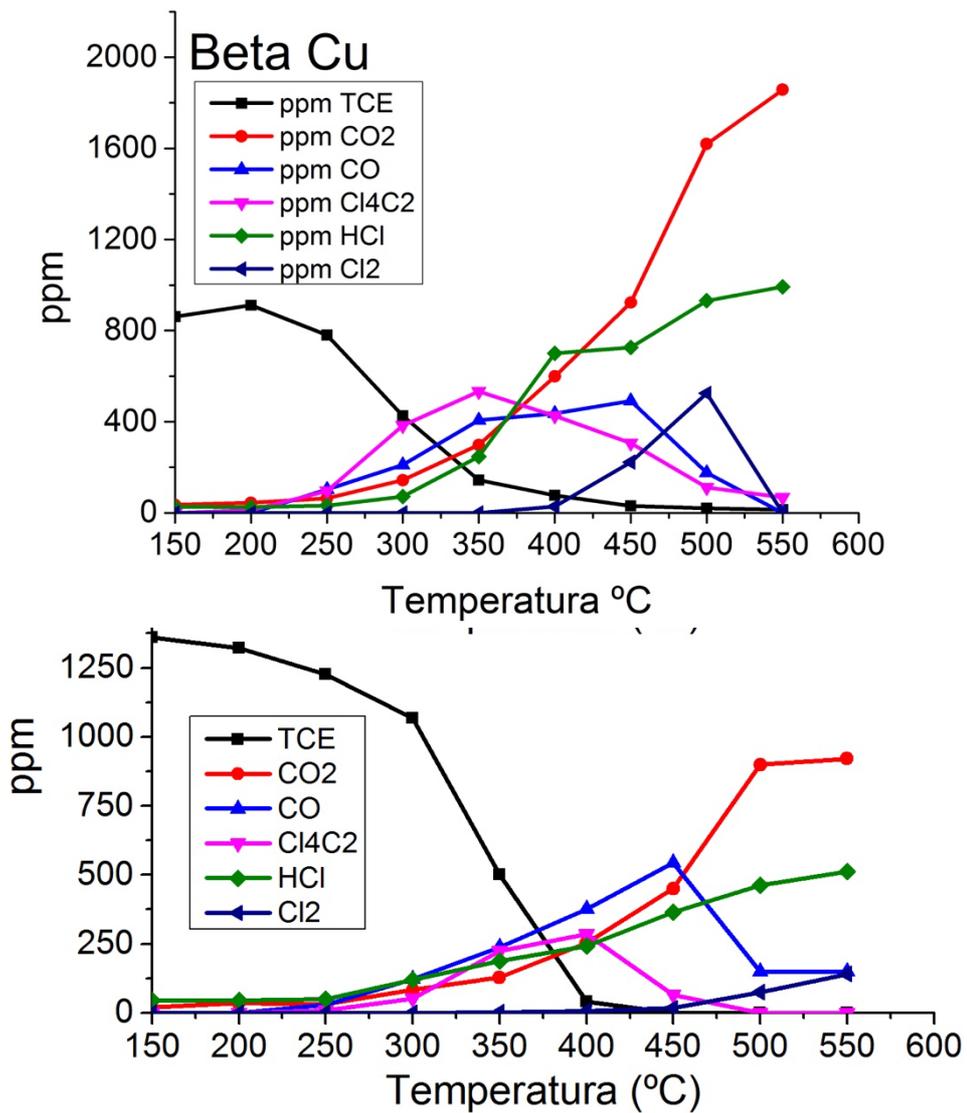


Figura 21. Comparación entre Beta Cu y Beta Cu-Co 1,5%.

En la Figura 21, la distribución de productos es similar por tanto se puede decir que presentan actividades muy similares.

Se estudió también la selectividad distintos productos en la reacción en presencia de agua y resultados se muestran en la Figura 22 a Figura 24.

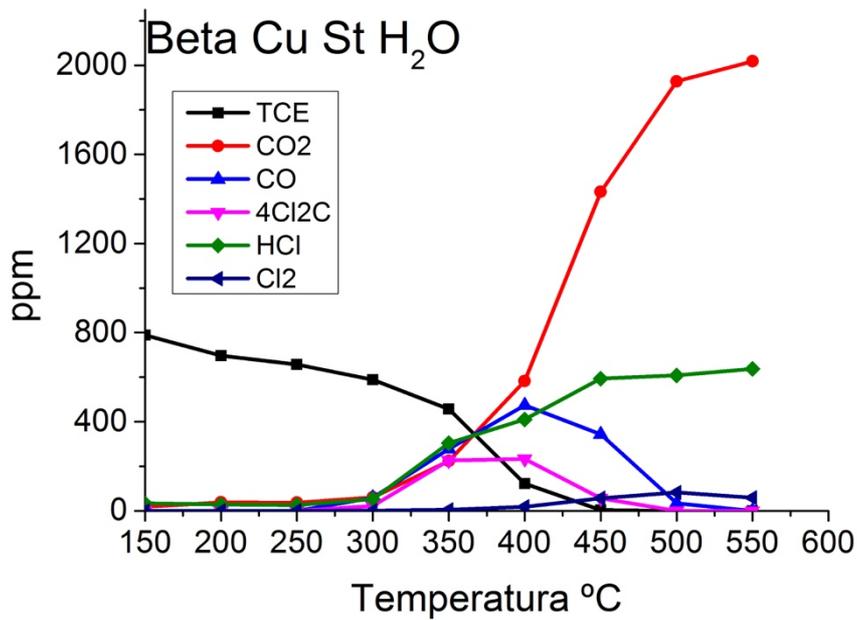
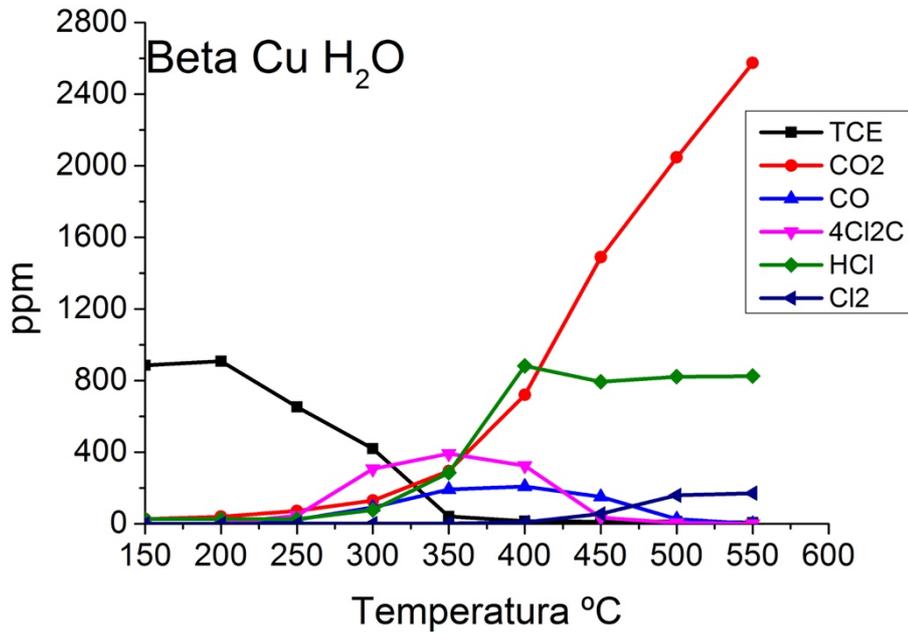


Figura 22. Selectividad a productos en condiciones húmedas de la zeolita impregnada con cobre.

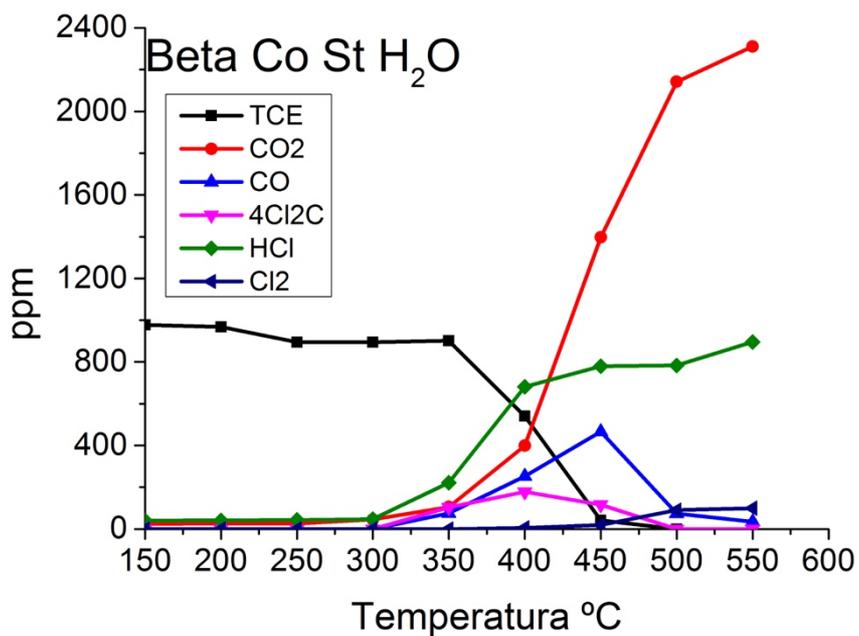
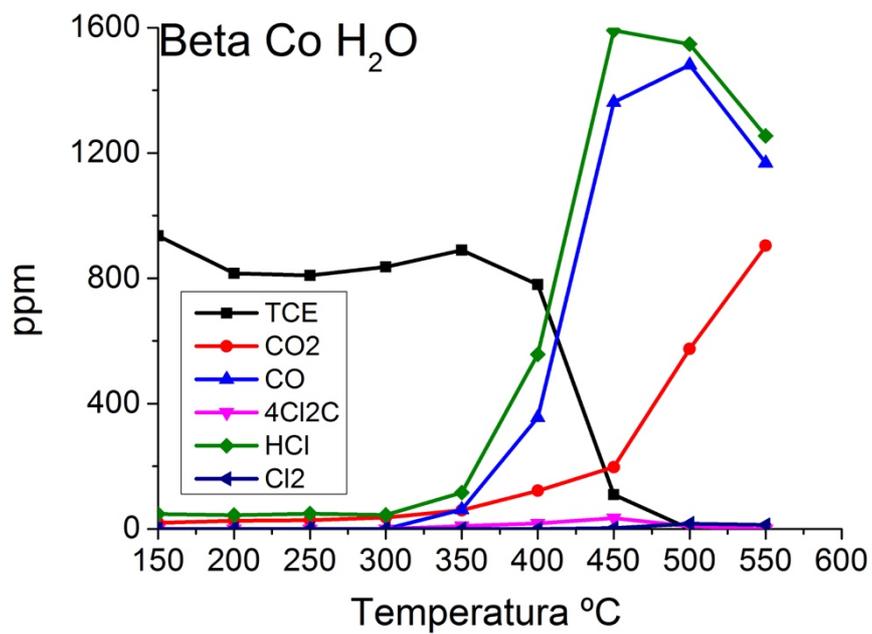


Figura 23. Selectividad a productos en condiciones húmedas de la zeolita impregnada con cobalto.

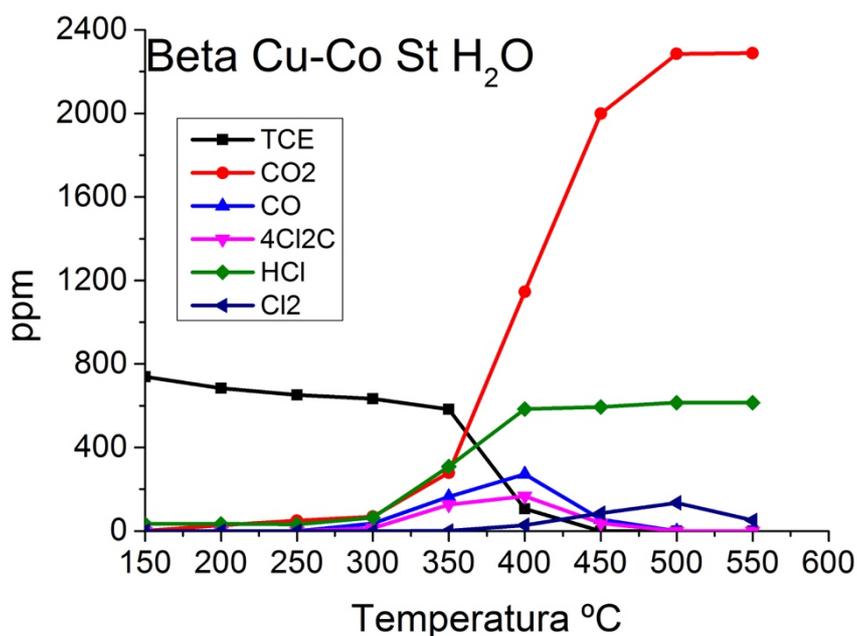
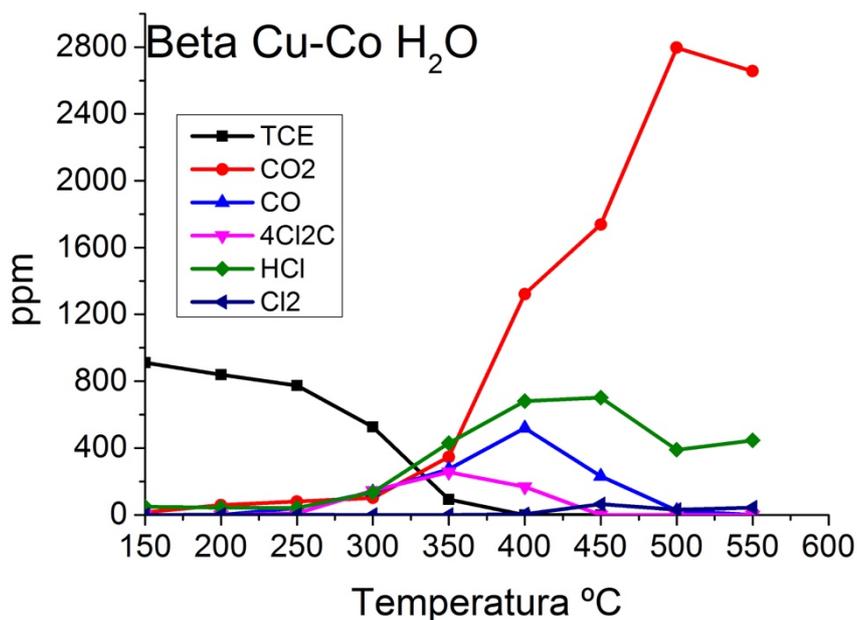


Figura 24. Selectividad a productos en condiciones húmedas de la zeolita impregnada con cobre y cobalto.

Si se comparan estos resultados con los de la reacción en la que no había agua se observa que la adición de agua no produce cambios drásticos en el comportamiento de los catalizadores. En la Figura 14 se puede observar como al incluir el agua el catalizador necesita mayor temperatura para alcanzar la $T_{50\%}$ debido posiblemente a la adsorción competitiva entre el agua y el TCE.

La principal diferencia al añadir agua es el mayor rendimiento a dióxido de carbono, hecho que puede ser debido a dos factores. El primero de ellos es la formación

de coque, ya que si se compara la cantidad de TCE que hay en la entrada y el CO₂ y CO formado se observa como el balance de carbono a alta temperatura no cierra presentando un aumento de la cantidad de carbono del sistema. Esto sólo puede ser explicado la formación de coque a las temperaturas (temperaturas menores a 400 °C) ya que se observa conversión, pero no se observa formación de productos. Por otro lado, la reacción de *Water Gas Shift* favorece la oxidación completa del CO.

Se observa también una mayor selectividad a HCl ya que al añadir agua se favorece la reacción de *Deacon* inversa produciendo una disminución del cloro siendo por tanto beneficioso para disminuir el rendimiento a Cl₂.

La adición de pequeñas cantidades de agua disminuye la transcloración de TCE a tetraclorado debido a la ausencia de Cl₂ (R. López-Fonseca et al., 2001) como se puede observar si se comparan la Figura 22, la Figura 23 y la Figura 24, con la Figura 16, Figura 17 y Figura 18. Esto se observa claramente con la Beta Co. Si se compara la selectividad a productos de este catalizador en condiciones secas y húmedas, se puede observar como la distribución de productos es la misma a excepción de que en condiciones húmedas no hay formación de PCE. Este hecho está contemplado en la literatura (Aranzabal et al., 2014).

Estudio de la estabilidad delo catalizador.

Las pruebas de estabilidad se realizarán para el catalizador Beta Cu-Co tanto sin la adición de agua a la corriente alimento cómo con la adición.

En estas pruebas se puede comprobar cómo se comporta el catalizador en función del tiempo. Para estas pruebas se modificó el método del GC de modo que se inyecta una muestra de la corriente gaseosa cada hora; se mantuvo el mismo método a excepción de que se modificó el tiempo de estabilización a 30min. Al trabajar durante largos periodos de tiempo no se pudo recoger información del HCl y Cl₂ formado durante la reacción siendo únicamente considerados los compuestos gaseosos de oxidación.

Los experimentos de estabilidad fueron llevados a cabo a 350 °C (T_{90%} obtenida al realizar la curva de encendido) utilizando como catalizador la Beta Cu-Co tanto en condiciones secas como húmedas.

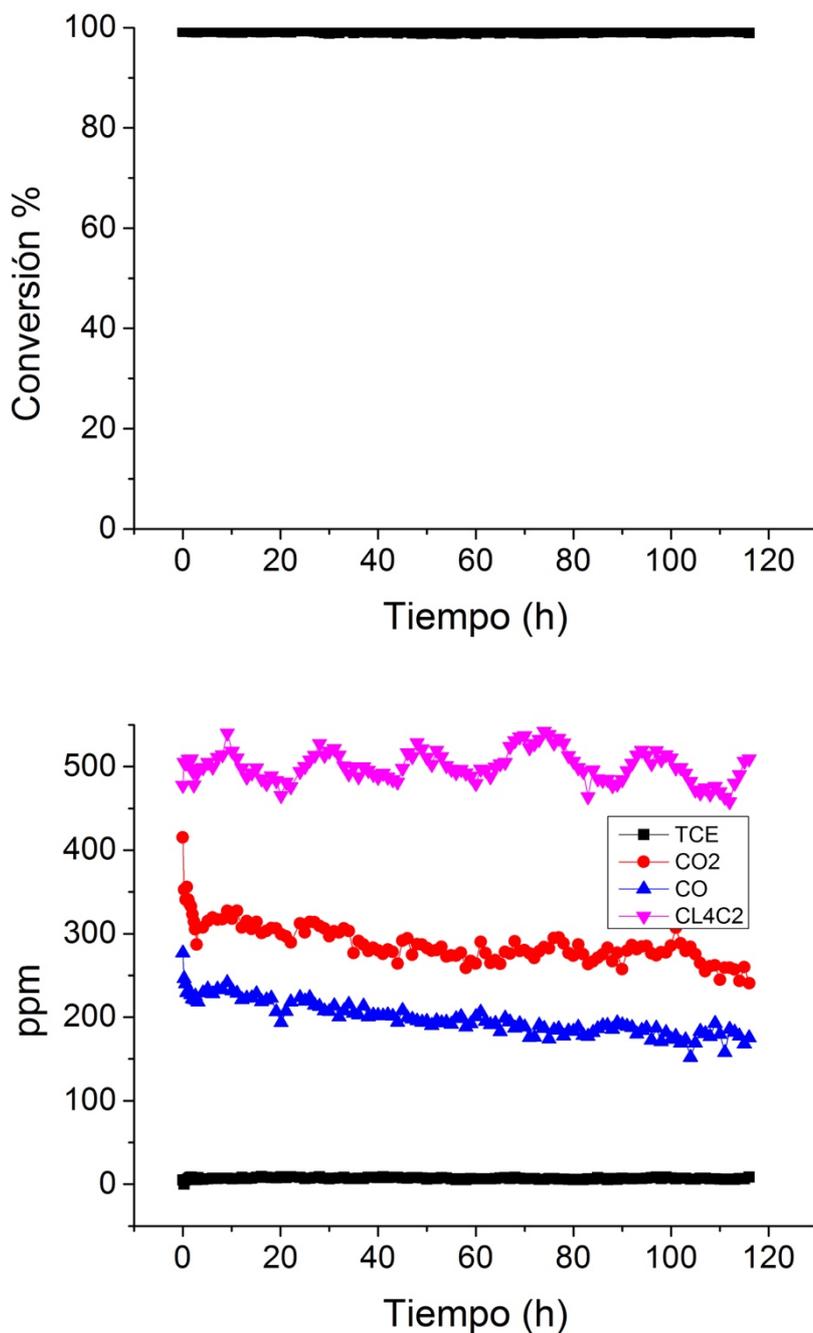


Figura 25. Estabilidad Beta Cu-Co.

Observando la Figura 25, se puede apreciar como a 350 °C el catalizador mantiene constante la actividad durante 120h. El color del catalizador después de la reacción no se vuelve azul (como pasaba con la curva de encendido de la Beta Co y Beta Co St); color característico de la espinela que forma el cobalto con el aluminio (Llusar et al., 2001), probablemente debido a que no se alcanzó la temperatura suficiente.

La distribución de productos es la esperada tras observar la curva de encendido obteniéndose mayoritariamente PCE, CO₂ y CO. Se puede observar en la Figura 25 como las ppm de PCE se mantienen constantes en torno a 500 ppm. Si se observan las

curvas del CO₂ y CO, se aprecia una leve disminución de la selectividad a esos productos. En un principio se pensó que la posible pérdida de actividad estuviera relacionada con la formación de coque, por lo que se realizó un análisis elemental de la muestra tras la prueba de estabilidad. A continuación, se presenta la tabla que recoge los resultados de análisis elemental tanto para el catalizador en condiciones húmedas como secas.

<i>Name</i>	N%	C%	H%	S%	O%	Weight (mg)
<i>JGS CuCo STAB</i>	0.000	0.120	0.988	0.000	-	0.88
<i>JGS CuCo ES H2O</i>	0.000	0.079	0.878	0.000	-	0.918

Tabla 4. Resultados de análisis elemental.

En la Tabla 4 se aprecia como el porcentaje de carbono en la muestra es muy bajo por lo que queda descartada la formación de coque como posible causa de modificación de las selectividades.

Durante las 120h de prueba se utilizaron un total de 10,56 g de TCE, por lo que el 0,12% de carbono es equivalente a 0,0126 g de carbono en la muestra de zeolita.

Se analizó también por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo la muestra tras reacción. Esta técnica permite observar la superficie del catalizador y analizar la composición en el punto deseado por EDX. A continuación, se van a mostrar los datos obtenidos por esta técnica.

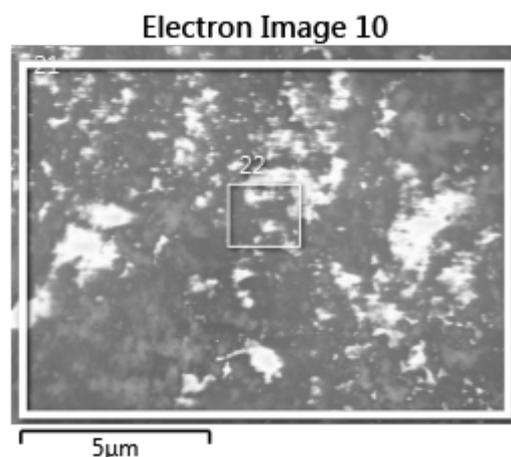


Figura 26. FESEM-EDX.

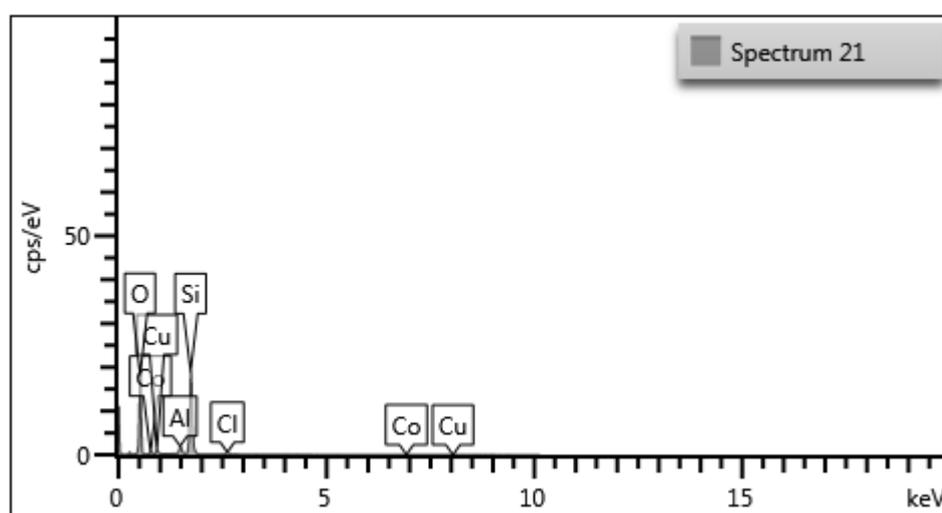


Figura 27. Distribución de elementos FESEM-EDX.

<i>Element</i>	<i>Line Type</i>	<i>Apparent Concentration</i>	<i>k Ratio</i>	<i>Wt%</i>	<i>Wt% Sigma</i>
O	K series	59,46	0,20007	43,53	0,19
Al	K series	2,94	0,02113	3,31	0,06
Si	K series	37,23	0,29500	43,82	0,18
Cl	K series	1,58	0,01380	2,22	0,07
Co	L series	1,68	0,01683	3,57	0,19
Cu	L series	1,63	0,01635	3,55	0,12
Total:				100	

Tabla 5. Resultados FESEM-EDX.

Si se observa la Tabla 5, y se compara con la Tabla 2, se puede observar como la cantidad de carga de metal es prácticamente semejante. Este hecho permite confirmar que la cantidad de metal cargado fue la deseada, así como una dispersión de la carga metálica elevada, ya que esta es una técnica puntual y los resultados coinciden con los obtenidos con una técnica bulk, hecho que también se pudo comprobar al no obtener difractogramas de los óxidos metálicos correspondientes. Como se puede apreciar, el valor del porcentaje de carga de los metales, es a efectos prácticos, el mismo antes y

después de reacción. Esto permite descartar la pérdida de la fase metálica debido a la formación de compuestos metálicos oxiclорados volátiles (Aranzabal et al., 2014). La cantidad de cloro presente en la estructura se puede apreciar como es una cantidad muy baja por lo que la estructura no se ve alterada por el ataque del Cl.

Por último, se analizan las imágenes obtenidas por FESEM-EDX del catalizador utilizado en la prueba de estabilidad.

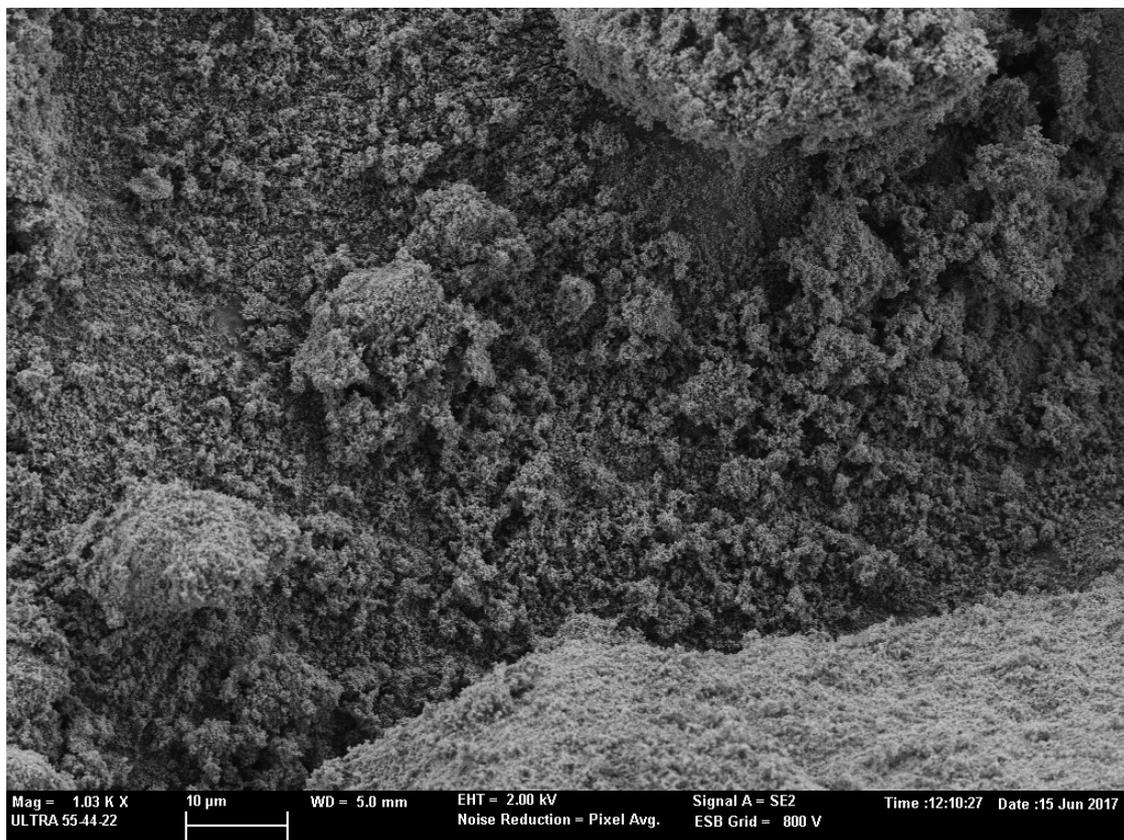


Figura 28. FESEM Beta Cu-Co después de la prueba de estabilidad.

Los diferentes tamaños de cristal se observan de la Figura 28 a la Figura 30. En ellas se aprecia como al impregnar la zeolita con cobre y cobalto se consigue una distribución de tamaño de partícula uniforme y una morfología redonda de 200nm.

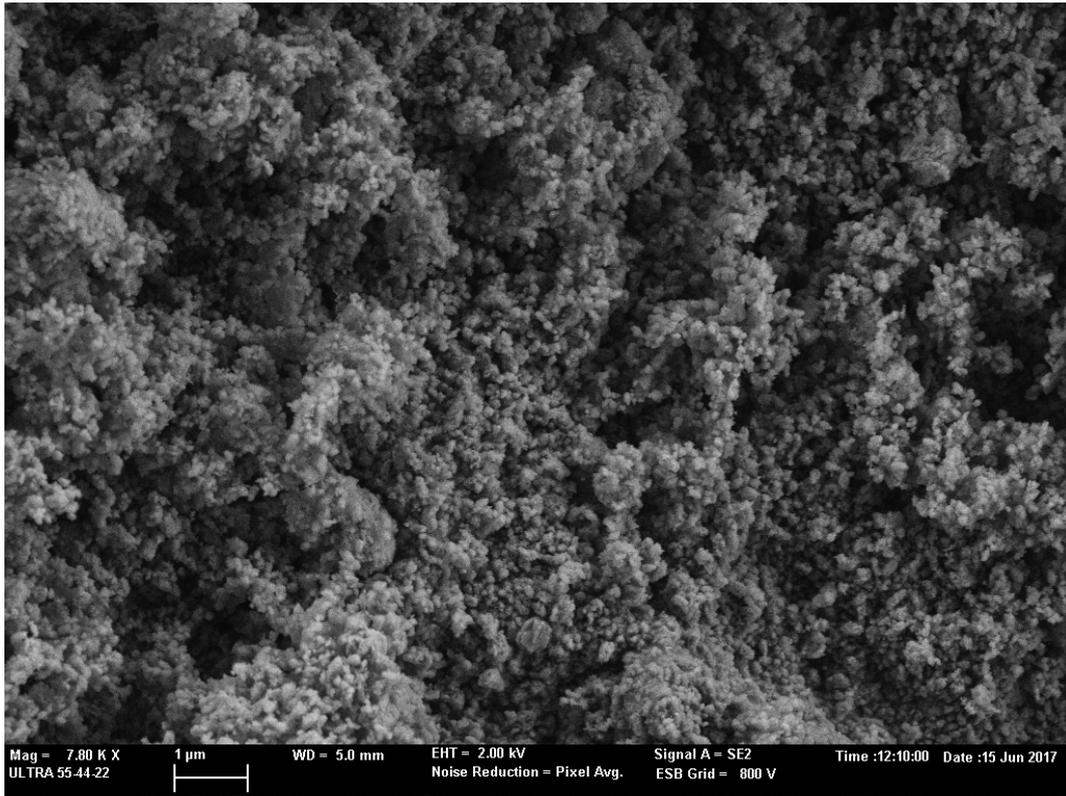


Figura 29. FESEM Beta Cu-Co después de la prueba de estabilidad.

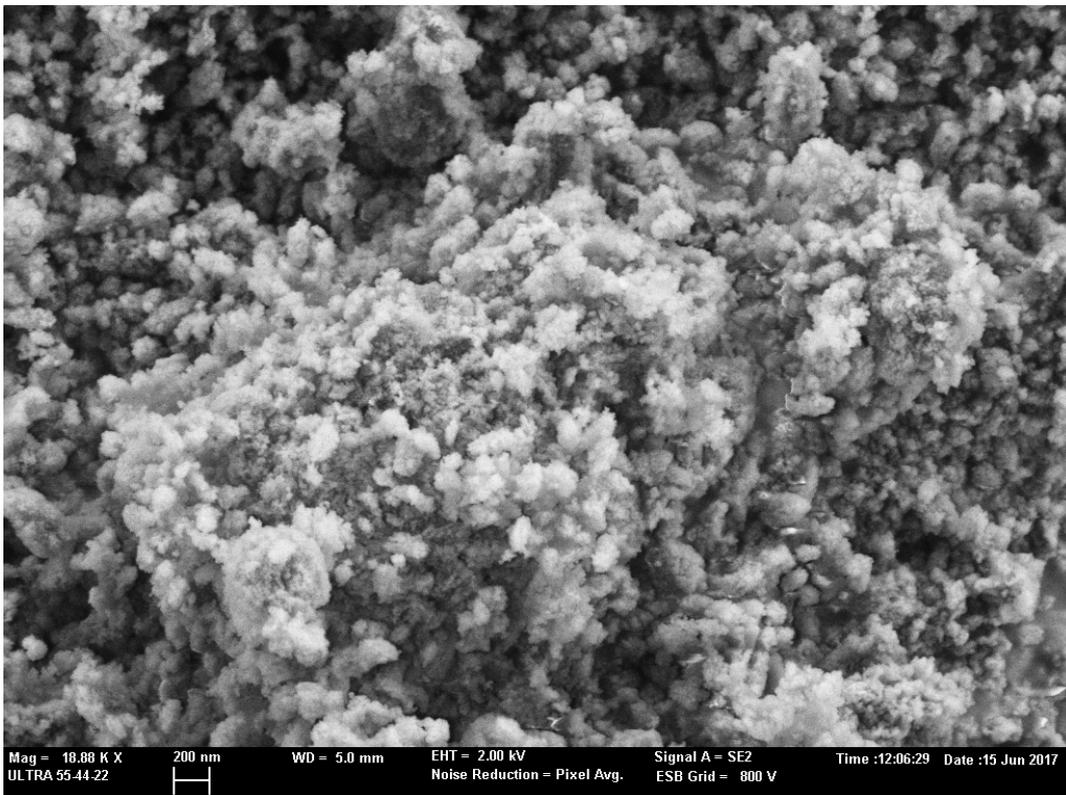


Figura 30. FESEM Beta Cu-Co después de la prueba de estabilidad.

Por último, se realizó una prueba de estabilidad en presencia de agua para ver la evolución del catalizador con el tiempo.

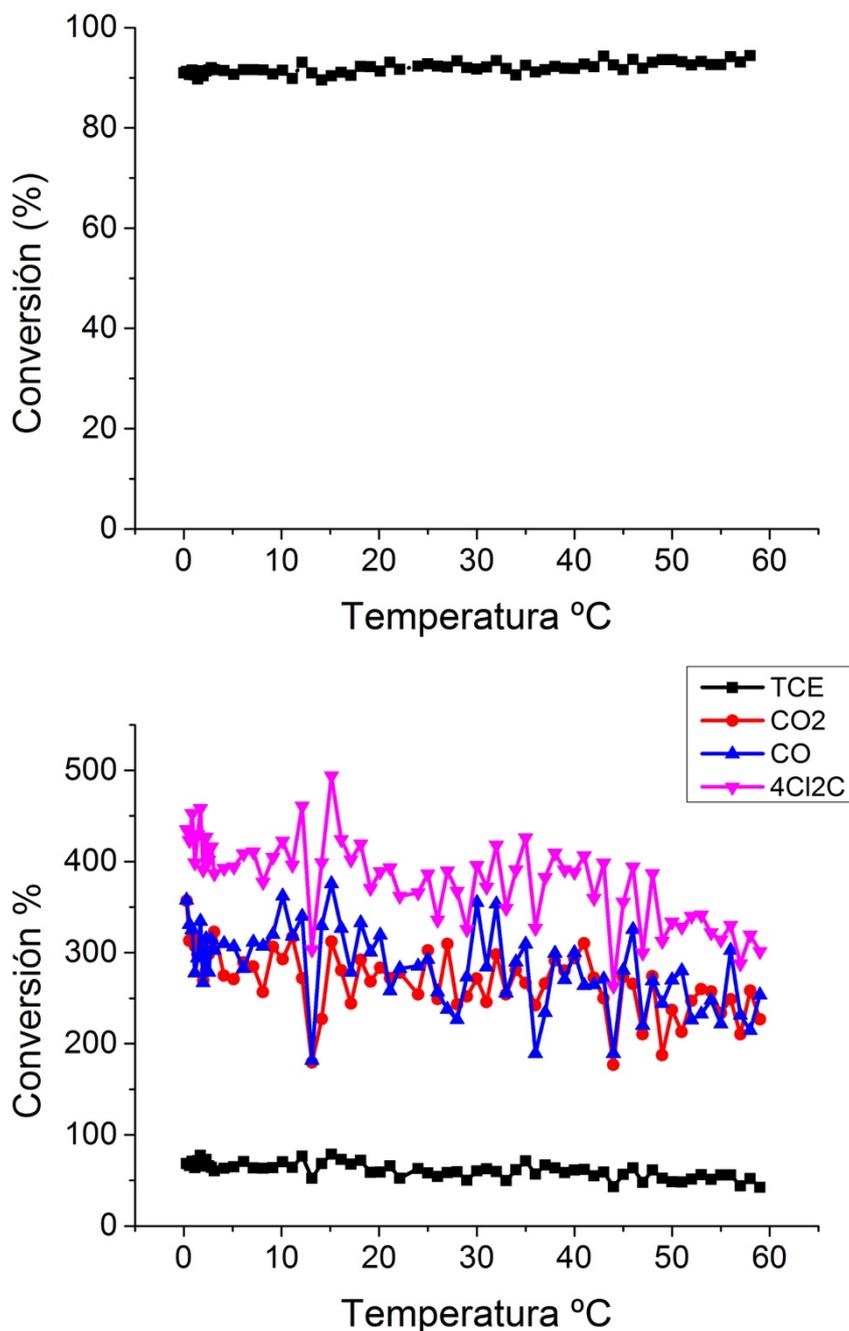


Figura 31. Estabilidad Beta Cu-Co en condiciones húmedas.

En la Figura 31 se pueden observar los resultados obtenidos para la prueba de estabilidad en condiciones húmedas a 350 °C con el catalizador Beta Cu-Co. Como se puede observar la conversión se mantiene constante entorno al 90%, por lo que se puede decir que el catalizador no se desactiva con el tiempo apreciablemente.

En cuanto al rendimiento a productos, se puede observar como disminuye el rendimiento a CO₂ y CO con el tiempo respecto al mismo ensayo sin agua. La selectividad a CO₂ es menor respecto la otra prueba en ausencia de agua ya que al

incluir agua se puede producir adsorción competitiva entre el agua y el monóxido de carbono; hecho por el cual se favorece la oxidación incompleta.

Como se puede apreciar en la Tabla 4, la cantidad de carbono es del 0,079%; lo que es equivalente a 0,005 g de carbono al utilizar 7,54 g de TCE durante 24 h de reacción.

5.- Conclusiones.

Las zeolitas beta intercambiar un cobre y/o cobalto son catalizadores activos para la oxidación catalítica del TCE. Las propiedades de redox del metal cargado son necesarias para el catalizador sea activo, ya que la zeolita Beta comercial no presenta actividad hasta elevadas temperaturas.

Catalizadores con cobre y cobre/cobalto son más activos que los de cobalto lo que se puede relacionar con la facilidad de reducirse que presentan cobre.

Al comparar la actividad de los catalizadores tratados con vapor con los que no han sido tratados se observa una ligera pérdida actividad excepto en el caso del catalizador que contiene cobalto, lo que indicaría una cierta influencia de la acidez en la actividad, aunque parece ser más importante el efecto redox que proporciona el metal.

La presencia de agua disminuye la actividad del catalizador probablemente por la adsorción competitiva entre el agua y el TCE. Sin embargo, la dirección de agua favorece la formación de HCl frente a la formación de cloro por la reacción de Deacon inversa.

Los catalizadores son estables observando una ligera disminución de la selectividad a los productos que no se puede atribuir a la formación de coque, a la pérdida de fase metálica o a la formación de compuestos oxiclорados.

Se observa que el mejor catalizador el que contiene cobre y cobalto ya que parece que el cobalto favorece las propiedades oxidativas del cobre viéndose reflejado en la mejor actividad este catalizador.

6.- Bibliografía.

- Aranzabal, A., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, M., González-Marcos, J., López-Fonseca, R., & González-Velasco, J. (2014). State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds. *Chemical Papers*, 68(9), 1169–1186. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0505-7>
- Cakicioglu-Ozkan, F., & Ulku, S. (2005). The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(1), 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>
- Cucciniello, R., Intiso, A., Castiglione, S., Genga, A., Proto, A., & Rossi, F. (2017). Total oxidation of trichloroethylene over mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.035>
- Divakar, D., Romero-S?ez, M., Pereda-Ayo, B., Aranzabal, A., Gonz?lez-Marcos, J. A., & Gonz?lez-Velasco, J. R. (2011). Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites. *Catalysis Today*, 176(1), 357–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.065>
- Grootendorst, E. J., Verbeek, Y., & Ponec, V. (1995). The Role of the Mars and Van Krevelen Mechanism in the Selective Oxidation of Nitrosobenzene and the Deoxygenation of Nitrobenzene on Oxidic Catalysts. *Journal of Catalysis*, 157(2), 706–712. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1336>
- Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R., Aurrekoetxea, U., & González-Velasco, J. R. (2003). Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 218(1), 148–154. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00142-8)
- Intriago, L., Díaz, E., Ordóñez, S., & Vega, A. (2006). Combustion of trichloroethylene and dichloromethane over protonic zeolites: Influence of adsorption properties on the catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1–3), 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.043>
- Kawi, S., & Te, M. (1998). MCM-48 supported chromium catalyst for trichloroethylene oxidation. *Catalysis Today*, 44(1–4), 101–109. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00178-3)
- Larsson, P.-O., Andersson, A., Wallenberg, L. R., & Svensson, B. (1996). Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron, and Manganese Oxide. *Journal of Catalysis*, 163(2), 279–293. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0329>
- Li, W. B., Wang, J. X., & Gong, H. (2010). Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 148(1–2), 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
- Llusar, M., Forés, A., Badenes, J. A., Calbo, J., Tena, M. A., & Monrós, G. (2001). Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(8), 1121–1130. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00295-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00295-8)
- López-Fonseca, R., Aranzabal, A., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Álvarez-Uriarte, J. I., & González-Velasco, J. R. (2001). Comparative study of the oxidative decomposition of trichloroethylene over H-type zeolites under dry and humid conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(3–4), 303–313. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00244-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00244-7)
- López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., & González-Velasco, J. R. (2003). Catalytic

- combustion of chlorinated ethylenes over H-zeolites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(1), 15–22. <https://doi.org/10.1002/jctb.726>
- López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Gutiérrez-Ortiz, M. A., & González-Velasco, J. R. (2005). Catalytic oxidation of aliphatic chlorinated volatile organic compounds over Pt/H-BETA zeolite catalyst under dry and humid conditions. *Catalysis Today*, 107–108, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.091>
- Miranda, B., Díaz, E., Ordóñez, S., & Díez, F. V. (2006). Catalytic combustion of trichloroethene over Ru/Al₂O₃: Reaction mechanism and kinetic study. *Catalysis Communications*, 7(12), 945–949. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.007>
- Palomares, A. E., Valencia, S., Martínez, J., & Blanch, N. (2016). Applied Catalysis B: Environmental Cu and Co modified beta zeolite catalysts for the trichloroethylene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.029>
- Rokicińska, A., Drozdek, M., Dudek, B., Gil, B., Michorczyk, P., Brouri, D., ... Kuśtrowski, P. (2017). Cobalt-containing BEA zeolite for catalytic combustion of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 212, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.067>
- <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>

FIGURA 1. MECANISMO DE REACCIÓN CON CATALIZADOR.....	6
FIGURA 2. MECANISMO DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA.....	7
FIGURA 3. CATÁLISIS HETEROGÉNEA APLICADA A LA OXIDACIÓN CATALÍTICA.....	8
FIGURA 4. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	16
FIGURA 5. ESQUEMA DE UN CROMATÓGRAFO DE GASES.....	18
FIGURA 6. CALIBRADO DEL ELECTRODO.....	19
FIGURA 7. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA BETA.....	22
FIGURA 8. RAMPA DE CALCINACIÓN.....	23
FIGURA 9. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LA ZEOLITA BETA TRATADA CON VAPOR.....	26
FIGURA 10. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES FRESCOS.....	26
FIGURA 11. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES USADOS.....	27
FIGURA 12. TPR CON H ₂ DE LA ZEOLITA COMERCIAL TRATADA CON VAPOR.....	29
FIGURA 13. CONVERSIÓN FRENTE A TEMPERATURA.....	31
FIGURA 14. CONVERSIÓN FRENTE A TEMPERATURA EN CONDICIONES HÚMEDAS.....	33
FIGURA 15. SELECTIVIDAD A PRODUCTO DE LA ZEOLITA BETA COMERCIAL.....	34
FIGURA 16. SELECTIVIDAD A PRODUCTOS DE LA ZEOLITA BETA IMPREGNADA CON COBRE.....	35
FIGURA 17. SELECTIVIDAD A PRODUCTOS DE LA ZEOLITA IMPREGNADA CON COBALTO.....	36
FIGURA 18. SELECTIVIDAD A PRODUCTOS DE LA ZEOLITA IMPREGNADA CON COBRE Y COBALTO.....	37
FIGURA 19. RESULTADOS BETA CU-CO 1,5%.....	39
FIGURA 20. COMPARACIÓN BETA CU-CO Y BETA CU-CO 1,5%.....	40
FIGURA 21. COMPARACIÓN ENTRE BETA CU Y BETA CU-CO 1,5%.....	41
FIGURA 22. SELECTIVIDAD A PRODUCTOS EN CONDICIONES HÚMEDAS DE LA ZEOLITA IMPREGNADA CON COBRE.....	42
FIGURA 23. SELECTIVIDAD A PRODUCTOS EN CONDICIONES HÚMEDAS DE LA ZEOLITA IMPREGNADA CON COBALTO.....	43
FIGURA 24. SELECTIVIDAD A PRODUCTOS EN CONDICIONES HÚMEDAS DE LA ZEOLITA IMPREGNADA CON COBRE Y COBALTO.....	44
FIGURA 25. ESTABILIDAD BETA CU-CO.....	46
FIGURA 26. FESEM-EDX.....	48
FIGURA 27. DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS FESEM-EDX.....	48
FIGURA 28. FESEM BETA CU-CO DESPUÉS DE LA PRUEBA DE ESTABILIDAD.....	49
FIGURA 29. FESEM BETA CU-CO DESPUÉS DE LA PRUEBA DE ESTABILIDAD.....	50
FIGURA 30. FESEM BETA CU-CO DESPUÉS DE LA PRUEBA DE ESTABILIDAD.....	50
FIGURA 31. ESTABILIDAD BETA CU-CO EN CONDICIONES HÚMEDAS.....	51

TABLA 1. CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO.....	19
TABLA 2. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS.....	24
TABLA 3. CONSUMO DE H ₂ EN TPR.....	30
TABLA 4. RESULTADOS DE ANÁLISIS ELEMENTAL.....	47
TABLA 5. RESULTADOS FESEM-EDX.....	48