



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

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CLORADOS EN CORRIENTES GASEOSAS

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
NEUS BLANCH RAGA

Dirigida por:
Dr. Antonio Eduardo Palomares Gimeno
Dr. Luís Joaquín Martínez Triguero

VALENCIA, 2014

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CLORADOS EN CORRIENTES GASEOSAS

MEMORIA

Presentada por:
NEUS BLANCH RAGA

Dirigida por:
Dr. Antonio Eduardo Palomares Gimeno
Dr. Luís Joaquín Martínez Triguero

Para optar al título de:
DOCTOR INGENIERO INDUSTRIAL

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

VALENCIA, 2014

Agradecimientos / Agraïments

Aquesta aventura va començar l'any 2009, quan feia el projecte fi de carrera sobre eliminació catalítica de NOx a l'ITQ. Després va continuar amb el màster de Química Sostenible, també sobre NOx, i finalment amb el doctorat. Però el projecte de tesi ja no era sobre NOx, sinó sobre eliminació de compostos gasosos clorats. Després d'una extensa cerca bibliogràfica i gràcies a l'ajuda dels meus tutors Edu i Ximo, vam aconseguir centrar la investigació. Estudiaria l'eliminació catalítica de compostos orgànics volàtils clorats, en concret, el tricloroetilè. Però el tema era nou per a tots, ningú tenia cap experiència relacionada i tampoc hi havia equip. Així és que gran part del primer any el vaig consumir dissenyant i optimitzant un sistema de reacció. A partir del segon any vaig començar a provar distints catalitzadors i a obtenir resultats, però no va ser fins al tercer any quan les nostres investigacions començaren a donar fruits, amb la meua participació en diversos congressos nacionals i internacionals i amb la publicació de diversos articles científics.

Fer la tesi m'ha donat l'oportunitat de fer dos de les coses que més m'agraden: aprendre moltes coses i viatjar. El viatge al 15é ICC congrés a Munich va ser impressionant i anar uns dies al sincrotró ALBA de Barcelona, tota una experiència!. I ara, ací estic. No tot el món pot dir que amb 29 anys u és enginyera industrial i doctora (em donaran el títol, no? 😊). Però el camí no ha sigut gens fàcil: resultats estranys que no quadren, repeticions, correccions, correccions i més correccions, dubtes, preguntes, desesperació, càlculs, equip que no funciona, abstracts, pòsters, hores i hores, més hores ... En resum: problemes per a avorrir.

I per a acabar-ho d'adobar, constantment el "run-run", la famosa pregunteta de: què, quan acabes?, acabes prompte?, quant et queda?, acabes ja això que fas?...

Doncs sí. Per a tranquil·litat de tots aquells que m'ho han preguntat cada volta que em veien ara puc dir per fi que sí, que això que estava fent (encara que no tingueren ni idea del que era) s'ha acabat.

Però tot açò no haguera sigut possible sense l'ajuda de moltes persones, que han estat presents des que va començar tot. Així és que des d'ací vull donar les gràcies a tots ells (espere no deixar-me a ningú): als meus pares, John, Senent, Inés i resta de la família, pel seu suport constant. A Juan Carlos Asensi (†), per creure en mi fins i tot més que jo mateixa i a qui m'haguera agradat convidar a llegir aquest treball. A la Càtedra Cemex Sostenibilitat – UPV i a la SECAT, per les beques. Als meus tutors Edu i Ximo, per guiar-me en aquest procés i ajudar-me a entendre moltes coses, inclús a desxifrar autèntics jeroglífics (eh Edu? hahaha). A tots els companys, becaris, professors, científics i personal de serveis i d'administració de l'ITQ que en algun moment han format part d'aquest treball, o simplement m'han dit bon dia, en especial a Miguel Palomino i Alejandro Prieto, Judit Oliver i Paula Rubio, Cris Alonso i Eva Díaz, per la seua amistat, i a Fernando Rey, Susana Valencia, J.Manuel López Nieto i Marta Puche, per la seua ajuda sempre que l'he necessitada. A Pedro Bosch i Geolar Fetter, dos persones que a més d'ajudar-me durant la tesi m'han animat molt i als què m'agradaria conèixer algun dia en persona. I finalment i no per això menys important, a la meua "família" de Bilbao: Rubén, Jonatan, JuanRa, J. Ignacio, Edwin, Karina, Unai, Asier, ... perquè sense els coneixements que m'han transmés no haguera sigut possible acabar açò.

and THIS IS IT

El mal d'acabar alguna cosa és que la gent sempre vol més (és un poc ànsies, què hi farem!). Així que quan ja pensava que m'havia lliurat de les preguntetes, va i arriba la de: I ara què?, què faràs???

De moment, hui dormiré ben tranquil·la.

Ara bé, demà serà el principi d'una nova aventura!

Al cap i a la fi, per a això estan els problemes, per a resoldre'ls.

La clau, una pregunta: I per què?

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. La atmósfera	3
1.2. Contaminación atmosférica	4
1.3. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs)	6
1.3.1. Definición y fuentes de emisión de COVs	
1.3.2. Efectos de los COVs en el medio ambiente y en la salud	
1.3.3. Normativa legal	
1.3.4. Emisiones de COVs en España y en la Unión Europea	
1.3.5. El tricloroetileno	
1.4. Control de las emisiones de COVs	22
1.4.1. Medidas primarias	
1.4.2. Medidas secundarias	
1.4.3. Técnicas emergentes	
1.5. La oxidación catalítica de COVs	29
1.5.1. Proceso de oxidación catalítica	
1.5.2. Tipos de catalizadores	
1.6. Referencias	39
2. OBJETIVOS	45
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	49
3.1. Materiales	49
3.1.1. Gases	
3.1.2. Líquidos	
3.1.3. Sólidos	
3.2. Técnicas de caracterización	51
3.2.1. Análisis elemental	
3.2.2. Adsorción volumétrica de nitrógeno	

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
3.2.4. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H ₂ -TPR)	
3.2.5. Determinación de propiedades ácidas	
3.2.6. Intercambio isotópico de oxígeno a temperatura programada (TPIE)	
3.2.7. Difracción de Rayos X (DRX)	
3.2.8. Espectroscopía de emisión plasma-atómico acoplada inductivamente (ICP-OES)	
3.2.9. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	
3.2.10. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-vis DRIFT)	
3.3. Ensayos catalíticos	60
3.3.1. Descripción del sistema de reacción	
3.3.2. Análisis de productos de reacción	
- Cromatografía de gases	
- Potenciometría	
- Volumetría	
3.3.3. Ensayos catalíticos: procedimiento experimental	
- Ensayo en blanco	
3.4. Referencias	74
4. CATALIZADORES TIPO BRONCE	74
4.1. Introducción	74
4.2. Síntesis de los catalizadores	79
4.3. Caracterización de los catalizadores	80
4.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)	89
4.5. Conclusiones parciales	95
4.6. Referencias	96
5. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS	101
5.1. Introducción	101
5.2. Síntesis y/o preparación de los catalizadores	104
5.3. Caracterización de los catalizadores	106
5.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)	112
5.5. Conclusiones parciales	117
5.6. Referencias	118

6. CATALIZADORES BASADOS EN HIDROTALCITAS	123
6.1. Introducción	123
6.2. Síntesis de los catalizadores	126
6.3. Hidrotalcitas Mg/Al y Ni/Al con cobre	129
6.3.1. Caracterización de los catalizadores	
6.3.2. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)	
6.4. Hidrotalcitas (Mg, Ni o Co)/(Fe y/o Al)	143
6.4.1. Caracterización de los catalizadores	
6.4.2. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)	
6.5. Conclusiones parciales	155
6.6. Referencias	156
7. CATALIZADORES BASADOS EN SEPIOLITAS	161
7.1. Introducción	161
7.2. Preparación de los catalizadores	162
7.3. Caracterización de los catalizadores	163
7.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)	166
7.5. Conclusiones parciales	170
7.6. Referencias	170
8. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS	175
8.1. Análisis de los resultados catalíticos obtenidos	175
8.2. Comparación de los resultados catalíticos obtenidos con la bibliografía existente	178
8.3. Oxidación catalítica de 1,2-dicloroetano (DCE)	181
8.4. Perspectivas de futuro	184
8.5. Referencias	185
9. CONCLUSIONES GENERALES	189

ANEXO I	195
Índice de figuras	
Índice de tablas	
ANEXO II	203
Resumen	
Resum	
Abstract	
ANEXO III	211
Currículum obtenido durante el periodo de tesis doctoral	

1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. La atmósfera

La atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea nuestro planeta, aislándolo del espacio exterior. Se trata de un sistema dinámico muy complejo en el que se producen gran cantidad de fenómenos y procesos. La atmósfera es fundamental para la vida, pues:

- Absorbe los rayos cósmicos y gran parte de la radiación ultravioleta.
- Desempeña un papel fundamental en el mantenimiento del balance térmico de la Tierra.
- Es un componente básico del ciclo hidrológico.
- Es una fuente de determinados compuestos necesarios para la vida.

Por ello es necesario conseguir elevados niveles de calidad en la misma. La composición local de la atmósfera varía con la altitud y latitud, y para un punto dado varía con la estación del año, actividad solar, etc. En la troposfera, el aire seco está formado principalmente por nitrógeno y oxígeno moleculares (tab. 1.1), aunque también presenta otros componentes minoritarios como argón, dióxido de carbono y trazas de una gran variedad de sustancias.

Componente	Concentración aproximada (% en volumen)
Nitrógeno (N ₂)	78,08
Oxígeno (O ₂)	20,95
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,0314
Argón (Ar)	0,934
Neón (Ne)	0,00182
Helio (He)	0,000524
Criptón (Kr)	0,000114
Xenón (Xe)	0,0000087
Hidrógeno (H ₂)	0,00005
Metano (CH ₄)	0,0002
Oxido nitroso (N ₂ O)	0,000025

Tabla 1.1: Composición del aire natural seco [1].

1.2. Contaminación atmosférica

La calidad del aire y su composición pueden verse alteradas por la actividad humana o por procesos naturales, y entonces se hablará de problemas de contaminación atmosférica. En España, la ley 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera, define la contaminación atmosférica como “la presencia en el aire de sustancias que puedan tener efectos nocivos sobre la salud humana, el medioambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza”.

De acuerdo con esta definición, un contaminante no es necesariamente una sustancia extraña a la composición habitual del aire, sino aquella que se encuentre en una proporción tal que pueda afectar de alguna manera al hombre o a cualquiera de sus bienes.

La contaminación atmosférica está relacionada principalmente con la explotación intensiva de los recursos naturales y el desarrollo de grandes concentraciones industriales y urbanas, que pueden llegar a saturar la capacidad asimiladora y regeneradora del medio natural, dando lugar a perturbaciones irreversibles del equilibrio ecológico general, cuyas consecuencias a largo plazo no son fácilmente previsibles.

Se podría decir que la contaminación del aire debida a factores antropogénicos tiene sus inicios en el momento en que el hombre empieza a utilizar el fuego, puesto que las partículas y los gases formados en la combustión son uno de los principales causantes de esta contaminación. Sin embargo, no es hasta el siglo XIX cuando los problemas derivados de las combustiones empiezan a ser preocupantes. Así, mientras que a mediados del siglo XIX la mayoría de la población europea consideraba que las “chimeneas humeantes” representaban el progreso, la agricultura y la vida en el campo empezaron a sentir los efectos de estas instalaciones industriales [1-3]. En esta época, algunas extensiones de bosque empezaron a desaparecer en los alrededores de los centros industriales de Centroeuropa, en las regiones de Turingia, Sajonia y en las cercanías de Rhur. Entre 1850 y 1871 comenzaron a publicarse investigaciones que relacionaban el desarrollo industrial de estas zonas con la

muerte de ciertos tipos de especies arbóreas, por la acción de sulfuros y de metales pesados. Por ello, países como Inglaterra y Francia, a la vanguardia de la industrialización, reconocieron la existencia de problemas medioambientales y se dieron cuenta de que para estas nuevas situaciones, las antiguas regulaciones eran insuficientes y era necesario desarrollar nuevas leyes. Por eso, ya en 1810, Francia publicó un decreto sobre la necesidad de realizar un control de la calidad del aire.

A partir de entonces empezaron a desarrollarse sistemas para evitar la emisión de contaminantes con el objetivo de tener “menores y mejores emisiones” y se empezaron a desarrollar procedimientos para controlar las emisiones de los procesos industriales. Desde el siglo XX y hasta nuestros días, el importante desarrollo industrial de Europa y Norteamérica, unido a un aumento exponencial del uso del automóvil, ha obligado a diseñar nuevos métodos de control de las emisiones de contaminantes, aunque a día de hoy éstos no son suficientes y sobre todo en las grandes ciudades, todavía continúa el problema.

Los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar de distintas formas según lo que se pretenda estudiar de ellos [2]. Según su origen, éstos pueden clasificarse en primarios o secundarios. Los contaminantes primarios son aquellos que proceden directamente de las fuentes de emisión y los más importantes son:

- Aerosoles.
- Óxidos de azufre, óxidos de carbono y óxidos de nitrógeno.
- Compuestos orgánicos volátiles.
- Metales tóxicos.

Por otra parte, los contaminantes secundarios son aquellos que se originan en el aire por interacción entre dos o más contaminantes primarios, o por sus reacciones con los constituyentes normales de la atmósfera. Un ejemplo sería el ácido sulfúrico generado por las emisiones de SO_2 .

Estos contaminantes pueden proceder tanto de fuentes naturales (volcanes, incendios forestales y procesos de descomposición de la materia orgánica) como antropogénicas (chimeneas de las instalaciones de combustión, vehículos y procesos industriales en general) y tal como se observa en la tabla 1.2 [2], el porcentaje de contaminantes procedentes de focos naturales es mayor que el procedente de la actividad del hombre, aunque no hay que olvidar que los problemas originados por estos últimos son más graves que los originados a partir de fuentes naturales.

Contaminante	Focos de emisión	
	Antropogénicos (%)	Naturales (%)
Aerosoles	11,3	88,7
SOx	42,9	57,1
CO	9,4	90,6
NOx	11,3	88,7
COVs	15,5	84,5

Tabla 1.2: Procedencia de los contaminantes mayoritarios.

1.3. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Entre los distintos contaminantes atmosféricos, unos de los más difíciles de controlar son los compuestos orgánicos volátiles. En esta tesis se va a estudiar la posibilidad de eliminar este tipo de contaminantes mediante un proceso catalítico.

1.3.1. Definición y fuentes de emisión de COVs

Los compuestos orgánicos volátiles se definen como aquellos compuestos de carácter orgánico que a 293,15 K (20°C) tienen una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o aquellos que tienen una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Así, son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y pueden contener otros elementos como oxígeno, flúor,

cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno [4].

Los compuestos orgánicos volátiles tienen unas propiedades características que pueden causar efectos negativos sobre la salud y el medio ambiente [5]. Estas propiedades son:

- **Volatilidad:** Por definición los COVs son compuestos orgánicos que se evaporan rápidamente, pues tienen una temperatura de ebullición baja. Esto permite que pasen rápidamente a la atmósfera, contaminándola y generando importantes riesgos para la salud, siendo la inhalación la principal vía de entrada al organismo de estos compuestos.
- **Liposolubilidad:** Los COVs son moléculas orgánicas y la mayor parte de ellas son liposolubles. Presentan afinidad por las grasas por lo que se acumulan en los tejidos grasos del cuerpo humano.
- **Inflamabilidad:** Generalmente los COVs son compuestos inflamables, es decir que arden con facilidad en contacto con el aire. Por ello suponen un riesgo importante en caso de incendio.
- **Toxicidad:** Las propiedades tóxicas de los COVs dependen de cada compuesto y de las condiciones de exposición. A corto plazo pueden causar reacciones alérgicas o mareos y en exposiciones más prolongadas se relacionan con lesiones neurológicas y otros efectos psiquiátricos como irritabilidad, la falta de memoria o la dificultad de concentración.

Como todos los contaminantes, los COVs tienen dos orígenes, natural y antropogénico. El COV natural más común es el metano, un gas de efecto invernadero generado por la descomposición de la materia orgánica o por los procesos de digestión y defecación de animales (especialmente del ganado). Otros COVs de origen natural son los aceites esenciales constituidos por terpenos, como el isopreno, el pineno y el limoneno. Por otra parte, las

emisiones antropogénicas son debidas principalmente a la evaporación de disolventes orgánicos y al transporte.

Los COVs se pueden clasificar de diversas formas. La mayoría de fuentes oficiales los clasifica en dos grupos, metano (CH_4) y compuestos orgánicos volátiles distintos del metano (COVNM). No obstante, existen clasificaciones un poco más específicas que los clasifican según su composición. Así, según Ojala *et al.* [6] los compuestos orgánicos volátiles pueden clasificarse en COVs normales (compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno como los alcoholes, los acetatos y los compuestos aromáticos simples), COVs clorados COVCs (como el tricloroetileno o el 1,2-dicloroetano) y COVs sulfurosos o COVVs (como los tioles o las sulfonamidas).

En este trabajo nos hemos centrado en el control de las emisiones de COVs clorados de origen antropogénico. Las principales actividades donde se generan estos contaminantes son la industria química, la fabricación de pinturas y barnices y la limpieza y desengrase de metales. En España estas fuentes son normalmente industrias de tamaño mediano y pequeño, por lo que están muy repartidas geográficamente y su control es comparativamente más complejo que el de otros contaminantes. Dentro de una misma industria estas emisiones pueden proceder de [7]:

- **Focos puntuales:** son aquellos que tienen una salida a la atmósfera localizada, como puede ser una chimenea o una torre de humos. Al estar localizados, las emisiones son fácilmente controlables y medibles.

- **Focos o fuentes difusas:** son emisiones no localizadas (no salen por una chimenea), como por ejemplo los vapores o emanaciones de gases ocasionados por fugas, derrames o manipulación de sustancias. Son difíciles de controlar puesto que antes de salir a la atmósfera se propagan por el interior de las instalaciones.

1.3.2. Efectos de los COVs en el medio ambiente y en la salud

La principal problemática ambiental de las emisiones de COVs radica por un lado en su propia peligrosidad, pero también en el hecho de que estos compuestos reaccionan en la atmósfera con los óxidos de nitrógeno (NOx) en presencia de radiación solar ultravioleta, dando lugar a la contaminación fotoquímica [3, 8-10].

El mecanismo de formación de los contaminantes fotoquímicos es el siguiente: el NO emitido se oxida a NO₂ por el O₂ atmosférico cuando la radiación solar es muy intensa. El NO₂ absorbe esa radiación y se disocia produciendo NO y oxígeno atómico (ec. 1.1). El oxígeno atómico formado es muy reactivo y se combina con el oxígeno molecular del aire dando lugar a la formación de un gas contaminante, el ozono (ec. 1.2). Pero este gas es muy inestable y, en presencia de NO, se puede reducir con facilidad oxidando al NO para producir de nuevo NO₂ y oxígeno molecular (ec. 1.3).



Además, debido a su alto poder oxidante el ozono puede participar en otras reacciones, oxidando los hidrocarburos presentes en el aire e iniciar un ciclo muy complejo en el que se producen cetonas, aldehídos, ácidos peróxidos, etc. La condensación de estos compuestos origina aerosoles fuertemente irritantes, que junto con el ozono troposférico, forman el denominado *smog fotoquímico*.

El smog fotoquímico produce irritación de ojos, garganta y vías respiratorias, reducción de la visibilidad (fig. 1.1) y daños en las hojas de las plantas y junto con el ozono, puede atacar el tejido vivo de plantas y animales e incluso lesionar el sistema nervioso central en caso de dosis altas y continuadas.



Figura 1.1: Pekín en un día después de llover (izda.) y en un día soleado con smog (dcha.).

Por otra parte, además de participar en la generación del smog fotoquímico, algunos compuestos orgánicos volátiles también causan problemas directos sobre los seres vivos. Tal y como se ha comentado en el apartado 1.3.1, muchos de estos compuestos son liposolubles, y gracias a su afinidad por las grasas se acumulan en diversas partes del cuerpo humano. Sus efectos son variados y dependen del compuesto y del periodo al que se ha estado expuesto. A corto plazo tienen efectos irritantes en los ojos y en el tracto respiratorio, pudiendo desencadenar también reacciones asmáticas. A largo plazo pueden dañar el hígado, los riñones o el sistema nervioso central. Algunos además son carcinógenos, como por ejemplo el benceno, y pueden dañar el intestino delgado [11].

Según su peligrosidad los COVs se pueden clasificar en tres grupos:

- Compuestos extremadamente peligrosos para la salud, como el benceno, el cloruro de vinilo y el 1,2-dicloroetano y el azufre.
- Compuestos de clase A como el acetaldehído, la anilina, el tetracloruro de carbono, el 1,1,1-tricloroetano, el tricloroetileno o el triclorotolueno, que pueden causar daños significativos al medio ambiente.
- Compuestos de clase B como la acetona, el etanol y los combustibles fósiles, que tienen un menor impacto en el medio ambiente.

1.3.3. Normativa Legal

El primer antecedente al régimen jurídico actual sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes, se encuentra en la adopción por parte de la Comunidad Europea del **Convenio de Ginebra** de 1979, relativo a la contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia. Posteriormente se firmó el **Protocolo de Ginebra** de 18 de diciembre de 1991, sobre el control de COVs para reducir flujos transfronterizos tanto de éstos como de los oxidantes fotoquímicos generados a partir de ellos [12].

De forma adicional cabe señalar que la Comunidad Europea y sus Estados miembros son parte del **Protocolo de Gothenburg**, firmado el 1 de diciembre de 1999, cuyo objetivo es reducir la acidificación, la eutrofización y el ozono de la atmósfera inferior. El Protocolo de Gothenburg establece los valores límite de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, así como los valores límite de las emisiones de COVs procedentes de fuentes fijas.

Como consecuencia de la aceptación de los citados compromisos internacionales por parte de la Comunidad Europea y de los Estados Miembros, y de la creciente preocupación por la preservación del Medio Ambiente, se aprobaron las siguientes normas que guardan relación con el control de las emisiones de COVs:

- La **Directiva 96/61/CE** aprobada el 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y control integrado de la contaminación, trata sobre la reducción de las emisiones de los principales contaminantes atmosféricos emitidos por los distintos sectores industriales. Esta Directiva fue traspuesta al ordenamiento jurídico español a través de la **Ley 16/2002**, de 1 de julio, modificada con la **Ley 27/2006**, y más recientemente con la **Ley 42/2007**. El objetivo de estas leyes es evitar o, cuando ello no sea posible, reducir y controlar la contaminación en su conjunto, mediante sistemas de prevención y control que eviten su transmisión de un medio a otro. En

esta ley, también se introducen los conceptos de Mejores Técnicas Disponibles y de Valores Límite de Emisión.

Se define como Mejores Técnicas Disponibles la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión. La decisión sobre qué técnicas deben aplicarse en cada instalación industrial para alcanzar un elevado grado de protección ambiental, está muy condicionada por aspectos locales propios de cada fábrica, por lo que la información suministrada por el Ministerio de Medio Ambiente a las industrias se considera como una sugerencia o directriz para que después, individualmente, cada industria aplique aquella técnica que se adapte mejor a sus características.

Por otra parte, los valores límite de emisión (VLE) son los valores máximos de sustancia contaminante que puede emitir una instalación y están fijados en la autorización ambiental integrada (AAI), basándose en las mejores técnicas disponibles, en las características técnicas de la instalación, en su localización geográfica y en las condiciones locales del medio ambiente.

- La **Directiva 1999/13/CE** publicada el 11 de marzo de 1999 trata sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. La transposición de esta Directiva se llevó a cabo en España de forma literal a través del **Real Decreto 117/2003**, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. Este Real Decreto, regula las obligaciones de los titulares de instalaciones en las que se realizan determinadas actividades que consumen disolventes, así como el control y los límites de emisión de los compuestos orgánicos volátiles generados, con el fin de evitar o, en cualquier caso, reducir los efectos directos o indirectos de las emisiones de COVs sobre el medio ambiente y la salud de las personas.

Las actividades relacionadas en su anexo I, son las que se ven afectadas por esta directiva siempre que superen los umbrales de consumo de disolventes establecidos en su anexo II. Algunas de las actividades relacionadas en el anexo I son las siguientes:

- *Actividades de recubrimiento*
 - *Limpieza en seco*
 - *Fabricación de recubrimientos, barnices y tintas*
 - *Fabricación de productos farmacéuticos*
 - *Imprenta*
 - *Conversión de caucho natural o sintético*
 - *Limpieza de superficies*
 - *Actividades de extracción y refinado de aceite y grasa vegetal*
- Posteriormente se aprobó la **Directiva 2001/81/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2001 sobre los techos nacionales de emisión de determinados contaminantes, incluidos los COVs, que debían cumplirse en el año 2010 como parte de la estrategia comunitaria integrada para luchar contra la acidificación y el ozono de la atmósfera interior. El techo fijado en España para la emisión de COVs fue de 662 Kilotoneladas.
 - Para complementar la normativa anterior, el 21 de abril de 2004 se aprobó la **Directiva 2004/42/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la limitación de las emisiones de COVs debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modificaba la Directiva 1999/13/CE.

La transposición de esta directiva al derecho español se realizó el 24 de febrero de 2006, mediante el **Real Decreto 227/2006**, por el que se complementaba el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de COVs en determinadas pinturas y

barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos. En él se establecían una serie de requisitos exigibles para la comercialización de dichos productos. En particular, se fijaba el contenido máximo de COVs en su composición este valor tenía que alcanzarse en una primera fase antes del 1 de enero de 2007 y, en una fase posterior, antes del 1 de enero de 2010. Además, imponía la obligación de llevar una etiqueta indicando el tipo de producto y el contenido máximo de COVs.

- Además, existen dos Reales Decretos que regulan las emisiones de COVs en las gasolinas: el **Real Decreto 2102/1996** de 20 de septiembre, sobre el control de emisiones de COVs resultantes de almacenamiento y distribución de gasolina desde una terminal a otra o de una terminal a una estación de servicio y el **Real Decreto 1437/2002** de 27 de diciembre, por el que se adecuan las cisternas de gasolina al Real Decreto 2102/1996.

En cuanto a los requisitos de información pública, en 1998 en Aarhus, Dinamarca, los registros de emisiones y transferencias de contaminantes fueron reconocidos como herramientas útiles de seguimiento y como instrumentos adecuados para la difusión pública de este tipo de información, dando lugar al Registro Europeo de Emisiones de Sustancias Contaminantes, EPER (European Pollutant Emission Register). Este registro se regulaba en la **Decisión 2000/479/CE** de acuerdo con el artículo 15.3 de la **Directiva 96/61/CE** relativa a la Prevención y Control de la Contaminación (IPPC).

Según la Decisión EPER, los Estados Miembros tenían que informar a la Comisión Europea, cada tres años, de las emisiones generadas al aire y al agua por los complejos industriales afectados por la IPPC de 50 sustancias si se superaban los umbrales de notificación indicados en el Anexo A1 de la misma. La Decisión EPER, además, obligaba a la Comisión a hacer estos datos públicos y accesibles. Este registro se actualizó tras la firma y adopción del Protocolo PRTR (**P**ollutant **R**elease and **T**ransfer **R**egisters) en el marco del mismo convenio y dio como resultado la publicación del **Reglamento 166/2006/CE** que establece un Registro Europeo de

Emisiones y Transferencia de Contaminantes (registro E-PRTR). Este nuevo Reglamento obliga a los Estados Miembros a informar a la Comisión Europea de los datos de emisiones y transferencias notificados por los complejos industriales. La diferencia con el anterior (EPER) es que se aumenta el tipo de complejos industriales que deben informar y el número de sustancias contaminantes. Así mismo, considera las emisiones a más medios (al suelo) y obliga a dar información sobre emisiones de carácter accidental, emisiones de fuentes difusas y sobre las transferencias de residuos fuera del emplazamiento. A nivel estatal, esta normativa se traspuso en el **Real Decreto 508/2007** y se puede acceder al mismo a través de la página web <http://www.prtr-es.es/>.

Por último, y aunque existe diversa legislación referente al control de la calidad del aire en las ciudades, la **Ley 34/2007** es la más importante. Esta Ley tiene por objeto establecer las bases en materia de prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica con el fin de evitar y cuando esto no sea posible, aminorar los daños que de ésta puedan derivarse para las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza. Los contenidos de esta ley han sido actualizados y ampliados recientemente mediante los **Reales Decretos 100/2011** y **102/2011**.

1.3.4. Emisiones de COVs en España y en la Unión Europea

En España, según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes [13], existen desde el año 2001 más de 6.520 complejos industriales registrados como emisores a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles diferentes del metano (COVNM).

En el siguiente gráfico (fig. 1.2) se muestra la evolución del total de emisiones de COVNM anuales en España desde el año 2001 hasta 2012 según el registro EPER, que considera sólo las emisiones de aquellas instalaciones o complejos industriales que realizan una o varias de las actividades incluidas en el anexo de este Reglamento y que además superan el valor umbral de información pública de emisiones a la atmósfera establecido en el mismo, que está fijado en 100 t/año para los COVNM.

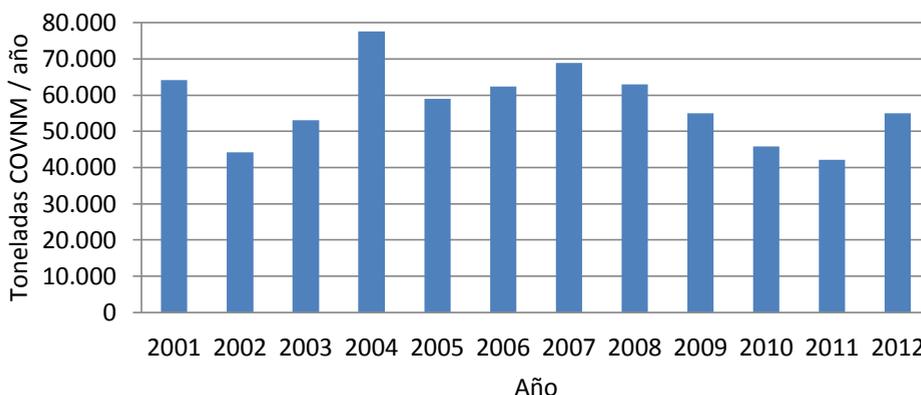


Figura 1.2: Evolución de las emisiones a la atmósfera de COVNM en España de 2001 a 2012.

Como puede observarse, la evolución es creciente hasta el año 2007, con algún pico de emisiones en 2001 y 2004. A partir de 2007, las emisiones de COVNM disminuyen hasta el año 2011, debido en su mayor parte a la disminución de la producción industrial por la crisis económica que sufría España en este periodo. En 2012 las emisiones aumentaron de nuevo, aunque este último valor no es definitivo, pues continúan recogiendo datos de las emisiones de ese año.

En cuanto al tipo de actividades, aquellas que emiten mayor cantidad de COVNM a la atmósfera son en primer lugar y con diferencia, el tratamiento de superficies con disolventes orgánicos y en segundo lugar, las refinerías de petróleo y gas. Respecto a la localización de este tipo de industrias, en el periodo entre 2001 a 2012 los principales emisores de COVNM fueron en este orden Cataluña, el País Vasco, la Comunidad Valenciana, Castilla La Mancha, Galicia y Andalucía.

1.3.5. El Tricloroetileno

Dentro de todos los compuestos orgánicos volátiles que existen, en este trabajo se han estudiado los compuestos orgánicos volátiles clorados y en concreto se ha trabajado

principalmente con el tricloroetileno, por ser uno de los COVs clorados más utilizados en la industria y por ser una importante fuente de contaminación ambiental.

El tricloroetileno (TCE) es un disolvente clorado (también conocido como 1,1,2-Tricloroeteno, 1,1-Dicloro-2-Cloroetileno, 1-Cloro-2,2-Dicloroetileno, Tricloruro de acetileno, Trietileno, Tricleno, Tri, Trimar, Tricloroeteno y Trileno), descubierto en 1864. Su fórmula molecular es C_2HCl_3 . Es un líquido denso, incoloro con un olor ligeramente dulce. Es poco soluble en agua pero miscible con la mayoría de líquidos orgánicos, incluso en disolventes comunes como éter, alcohol y cloroformo. Es altamente volátil (su presión de vapor es de 7,6 kPa a 200°C) y poco inflamable. Es una sustancia sintética que no se produce de forma natural en el medio ambiente y su estructura esquematizada se muestra en la figura 1.3.

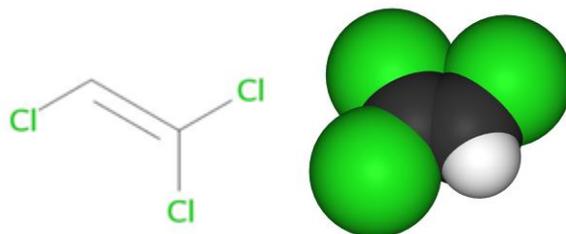


Figura 1.3: Estructura de una molécula de tricloroetileno.

La producción comercial de tricloroetileno se inició en Estados Unidos en 1925 para su uso como desengrasante de metales y como agente para limpieza en seco. Se suele producir de dos formas diferentes, por cloración directa del dicloruro de etileno y por oxiclорación del dicloruro de etileno. El tricloroetileno también puede ser producido como subproducto durante la producción del cloruro de vinilideno o dicloruro de etileno. Los principales productores europeos de tricloroetileno son Reino Unido, Francia, Alemania, Italia, Países Bajos, Austria y Bélgica [13].

En la actualidad, a nivel mundial, alrededor del 85% del TCE producido se utiliza en el desengrase en vapor y otro 5% se utiliza en limpieza en frío. Estos procesos se utilizan en la fabricación de automóviles, electrónica, muebles, electrodomésticos, joyas y en fontanería.

Otro 5% del TCE se utiliza como modificador de la longitud de cadena en la producción de cloruro de polivinilo (PVC) y el 5% restante se utiliza en otras aplicaciones diversas como disolvente en formulaciones adhesivas, como disolvente en pinturas y recubrimientos y como disolvente en la síntesis de diversos productos químicos (por ejemplo como materia prima para los sustitutos de los CFCs, los HCFCs y los HFCs).

Además de estos usos, resulta curioso el hecho de que en el pasado fue utilizado como fumigante de granos, para corregir escritura a máquina, como quitamanchas y tuvo una aplicación limitada como anestésico para uso médico y dental.

La liberación de tricloroetileno al medio ambiente puede ocurrir como resultado de la fabricación, uso y eliminación de éste, y puede tener lugar tanto en forma de vapor como de efluentes líquidos. Así, la eliminación de productos que contienen tricloroetileno, tales como disolventes y pinturas, pueden dar lugar a su liberación en los procesos de tratamiento y en los vertederos de residuos donde son depositados. También se pueden encontrar trazas de esta sustancia química en el aceite de desecho y en diverso equipamiento de los vehículos de motor. Además también se han descrito altos niveles de contaminación asociados con derrames accidentales de estos productos.

El tricloroetileno no se acumula significativamente en plantas y animales. Además, se evapora rápidamente de la superficie del agua al aire, por lo que normalmente se encuentra en forma de vapor en el aire. Se evapora con menos facilidad de la tierra, ya que puede adherirse a partículas y permanecer en el suelo durante mucho tiempo. El tiempo de vida del tricloroetileno en la atmósfera es de poco más de cuatro días, por tanto no es un compuesto persistente en la atmósfera, aunque está continuamente liberándose al medio.

El principal problema del tricloroetileno es que puede causar cáncer y daños genéticos. La exposición excesiva puede afectar al cerebro y al sistema nervioso central, al corazón, a los riñones y al hígado, y causar irritación cutánea y ocular. Por ello, la IARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer) ha clasificado el tricloroetileno como agente

carcinógeno del grupo A, es decir, que es probablemente carcinógeno en los seres humanos. La inhalación del tricloroetileno aerotransportado es la ruta principal de exposición para la población en general, aunque la relación de la dosis-respuesta para estos efectos no se conoce con exactitud, lo que hace que sea difícil determinar el riesgo para la salud en caso de que la exposición a TCE sea a largo plazo y con concentraciones bajas.

En condiciones atmosféricas normales los niveles de tricloroetileno son bajos [14], variando las concentraciones medias de TCE en el aire ambiente desde $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas rurales hasta $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas urbanas. Las concentraciones en aire interior son similares, aunque se pueden esperar concentraciones más altas en ciertas áreas, por ejemplo en zonas próximas a industrias.

Las emisiones de tricloroetileno en España según los datos del registro EPER se muestran en la figura 1.4. Se observa que en 2001 hubo un pico de emisiones de 81,3 toneladas y durante los siguientes cuatro años la cantidad de TCE emitida fue muy inferior, de alrededor de 12 toneladas. En 2006 y 2007 la cantidad de emisiones volvió a ascender hasta 53,8 toneladas y en 2008 aumentó hasta 78,2 toneladas de TCE emitidas a la atmósfera.

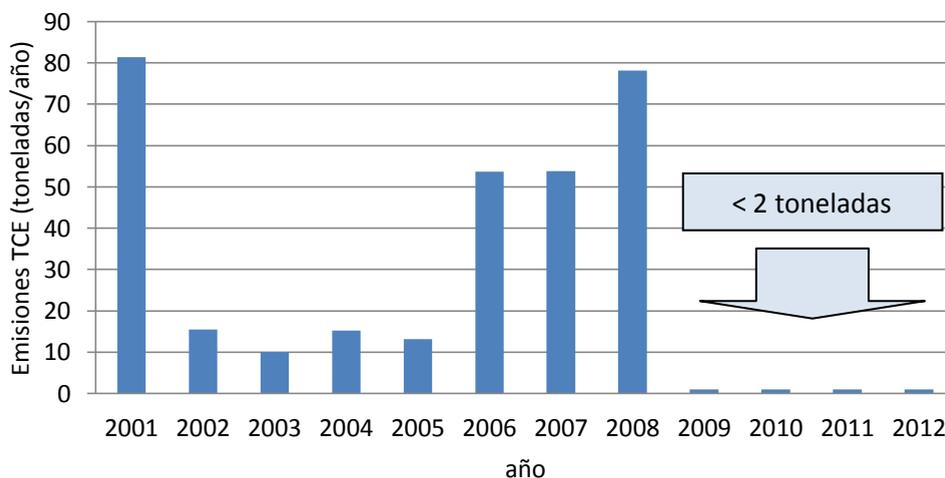


Figura 1.4: Evolución de emisiones de TCE a la atmósfera en España de 2001 a 2012.

Durante 2009, 2010, 2011 y 2012, no aparecen en el registro EPER industrias con emisiones de TCE a la atmósfera superiores a 2 toneladas anuales, que es el valor umbral de información pública de emisiones de TCE a la atmósfera. Esto no indica que no se hayan producido emisiones, sino que todas las industrias que se han registrado no han superado este límite y por tanto, sus valores de emisión no son públicos. Esto puede deberse a la creciente conciencia medioambiental de las empresas y a la adopción de medidas para minimizar las emisiones de TCE a la atmósfera, aunque también puede estar relacionado con la crisis económica del país, que ha obligado a disminuir la capacidad de producción e incluso a cerrar muchas fábricas, dando lugar a una disminución de las emisiones de TCE a la atmósfera.

En España, básicamente existen dos tipos de actividades industriales responsables de las mayores emisiones de TCE a la atmósfera, que son el tratamiento de superficies por procesos electrolíticos o químicos (con un volumen de cubetas o líneas completas $> 30 \text{ m}^3$) y el tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (con una capacidad de consumo $> 200 \text{ t/año}$). Respecto a la localización de estas industrias, durante 2006, 2007 y 2008 las comunidades autónomas con más emisiones de TCE fueron Andalucía en primer lugar y Madrid en segundo lugar.

A nivel europeo [15], Reino Unido fue el país con mayor número de emisiones (fig. 1.5), llegando a un valor de 483 toneladas de TCE emitidas a la atmósfera durante 2010 (76% del total) y el principal sector industrial responsable fue la producción y procesado de metales (fig. 1.6).

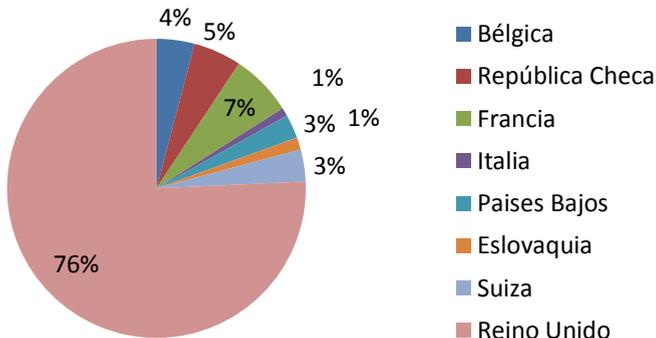


Figura 1.5: Distribución de emisiones a la atmósfera de TCE en Europa en 2010 según el E-PRTR.

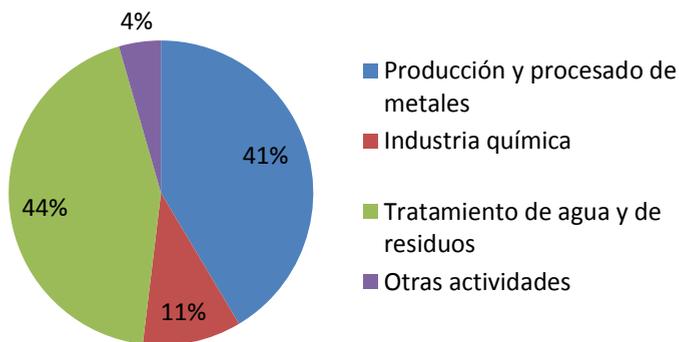


Figura 1.6: Principales actividades industriales responsables de las emisiones a la atmósfera de TCE en Europa en 2010 según el E-PRTR.

Con todo esto se puede deducir que aunque a nivel español las emisiones atmosféricas de TCE son actualmente bajas, es necesario continuar reduciéndolas para evitar así todos los efectos nocivos derivados de su presencia en el ambiente. Este esfuerzo debe ser mucho mayor a nivel europeo, especialmente en países como Reino Unido, donde hay unos niveles de emisión de TCE muy elevados.

1.4. Control de las emisiones de COVs

Con el fin de reducir las emisiones de COVs a la atmósfera existen dos tipos de medidas que pueden tomarse: medidas primarias, las cuales se basan en la prevención de la contaminación, y medidas secundarias, que consisten en el tratamiento de los gases una vez son emitidos. A continuación se describen algunas de las más importantes, que son aplicables en general para eliminar cualquier COV y que en particular se aplican para la eliminación de TCE.

1.4.1. Medidas primarias de control

Las medidas primarias para la reducción de las emisiones de COVs a la atmósfera [7, 13] son bastante generales y consisten en reducir, sustituir o evitar el uso de sustancias que contengan algún COV como el TCE. Por ejemplo, en la formulación de pinturas se puede reducir la cantidad de disolvente utilizando una base acuosa o una base biodegradable.

Si no es posible cambiar de disolvente, se debe evitar el uso del mismo en un espacio abierto y se debe confinar o aislar ese espacio de trabajo para poder controlar y depurar esas emisiones correctamente. Para ello, se pueden emplear máquinas en circuito cerrado, que permiten trabajar en condiciones seguras y evitan generar emisiones de disolvente, pues éste se recoge y se puede volver a utilizar.

1.4.2. Medidas secundarias de control

Empleando sólo medidas primarias suele ser difícil controlar las emisiones de COVs a la atmósfera, por lo que es necesario adoptar también medidas secundarias. Estas consisten en eliminar los COVs formados en los diferentes procesos industriales antes de que salgan al ambiente. Las más importantes son [16]:

- **Incineración térmica:** Este proceso consiste en quemar los gases que contienen COVs. Para ello son necesarias temperaturas muy elevadas ($>1.000^{\circ}\text{C}$), lo que genera importantes costes energéticos y además da lugar a la formación de subproductos clorados de reacción no deseados. Si se utiliza esta técnica conviene precalentar los gases con intercambiadores de calor (incineración térmica recuperativa, fig. 1.7) o hacerlos pasar por un material cerámico que almacena el calor de los gases ya incinerados y lo cede a los gases de entrada cuando se invierte periódicamente el sentido del flujo de gases (incineración térmica regenerativa, fig. 1.8).



Figura 1.7: Instalación de oxidación térmica recuperativa.



Figura 1.8: Instalación de oxidación térmica regenerativa.

En este último caso se alcanzan eficiencias térmicas entre el 94 y el 99%, consiguiéndose trabajar con menos combustible. El gas a incinerar atraviesa el lecho cerámico caliente, aumentando su temperatura hasta la de reacción y después es oxidado en la cámara de combustión, consiguiéndose eliminar, por regla general, más del 99,9% de los

contaminantes. La elección del relleno cerámico para acumular el calor es fundamental. Generalmente tiene forma de panel de abeja, buscando una gran superficie de intercambio térmico con un mínimo de pérdida de carga al paso de los gases. Además, debe ser resistente a altas temperaturas y a los ácidos. Admite concentraciones relativamente elevadas de COVs a la entrada, normalmente hasta los 10 g/Nm^3 , pero puede trabajar hasta los 20 g/Nm^3 en casos límite.

- **Incineración catalítica:** Este proceso es muy parecido al anterior (fig. 1.9). La diferencia reside en que dentro de la cámara de combustión se coloca un catalizador que permite que la reacción de combustión se lleve a cabo a temperaturas notablemente inferiores (entre 300 y 500°C). Por regla general, el catalizador se dispone sobre un soporte cerámico, a menudo en forma de múltiples conductos paralelos (monolito) por donde circula el gas a incinerar, o bien se dispone en forma de malla metálica. El objetivo es exponer la máxima superficie de contacto entre el catalizador y el gas, con un mínimo de pérdida de carga. Esta tecnología permite una eficiencia elevada de incineración, con un consumo energético relativamente bajo, minimizando la formación de óxidos de nitrógeno; pero tiene el grave inconveniente de la sensibilidad del catalizador que puede ser fácilmente envenenado, por lo que requiere frecuentes intervenciones de mantenimiento para limpieza.



Figura 1.9: Instalación de oxidación catalítica.

Esta técnica se explicará con más detalle en el siguiente capítulo, pues es la que se ha utilizado en el presente trabajo para la eliminación del tricloroetileno.

- **Adsorción:** Los sistemas que se basan en la adsorción suelen ser relativamente flexibles a un amplio abanico de COVs (fig. 1.10). Se fundamentan en el fenómeno de la adsorción, por el cual los gases son retenidos sobre la superficie del material adsorbente por enlaces débiles, lo que permite la fácil regeneración del adsorbente, es decir, la desorción del gas retenido.

El adsorbente más frecuente es el carbón activo, aunque a veces se emplean alúmina, gel de sílice o tamices moleculares. El carbón activo es un material con una extraordinaria superficie efectiva, gracias a su estructura microporosa. Ello permite la adsorción de moléculas en su superficie cuando la corriente de aire atraviesa el lecho de carbón activo. Cuando el lecho está saturado (toda la superficie activa ha adsorbido moléculas), el carbón se debe regenerar, generalmente haciendo pasar vapor de agua, que provoca la desorción de las moléculas de COVs retenidas. La mezcla de COVs/vapor se hace condensar y posteriormente los COVs se separan del agua. Finalmente, el lecho de carbón activo se seca y enfría con una corriente de aire. Dado que la operación es discontinua, normalmente se dispone de más de una unidad de adsorción, que trabajan alternativamente en adsorción y regeneración, para permitir una depuración continua. La adsorción mediante carbón activo normalmente se emplea para concentraciones de COVs de hasta 10 g/Nm^3 , con eficacias de eliminación de hasta el 99%.



Figura 1.10: Instalación de adsorción en carbono.

- **Absorción:** Para la recuperación de COVs no solubles ni miscibles en agua se emplea también la absorción. La absorción se consigue haciendo circular la corriente de gas

contaminado en sentido ascendente en una columna de relleno, mientras que a contracorriente circula el líquido absorbente, en el cual los COVs son más o menos solubles. Para favorecer el contacto, la columna está rellena de cuerpos que obligan a ambos a repartirse homogéneamente por toda su sección. La segunda fase del tratamiento consiste en la desorción de los COVs absorbidos en el líquido. Para ello se emplea otra columna de relleno en la que se introduce el líquido por la parte superior y vapor de agua por la parte inferior, que en su camino ascendente arrastra los COVs. A la salida, condensan los gases y se produce la separación de fases (no son miscibles), recuperando el agua y los COVs. Mediante esta tecnología las eficacias son muy elevadas, especialmente a concentraciones altas, y las pérdidas de carga son relativamente reducidas, aunque las necesidades energéticas no son despreciables, tanto para la producción del vapor como para la condensación de los COVs y el enfriamiento del líquido de absorción. Si los COVs son solubles en agua, también se emplea la absorción en un medio acuoso con el único fin de eliminarlos del aire sin la segunda fase de recuperación, lo que es interesante cuando la recuperación de los COVs no es rentable.

- **Condensación (criogénesis):** Cuando los COVs a depurar contienen compuestos con un punto de ebullición relativamente alto (por encima de los 50°C) o con un punto de congelación también relativamente alto (por encima de -150°C), y además puede ser interesante su recuperación, se puede utilizar como alternativa la condensación criogénica, bien sea licuando o congelando tales compuestos para separarlos de la corriente de aire (fig. 1.11). La concentración de tales COVs debe ser relativamente elevada (superior a 5 g/Nm³), y el producto líquido que se obtiene se deberá procesar posteriormente para separar los distintos compuestos y el agua.

Estos sistemas trabajan haciendo pasar la corriente de aire a través de una unidad intercambiadora, en la que por el circuito secundario circula normalmente nitrógeno líquido, que provoca su enfriamiento hasta una temperatura de consigna que está en función de los compuestos a licuar o congelar. Si hay congelación, ésta se produce sobre los serpentines del intercambiador, por lo que, tarde o temprano, deberá detenerse el proceso y licuar de nuevo

los compuestos recuperados. Por ello, a menudo se disponen de dos unidades de intercambio térmico, trabajando alternativamente (una enfría y congela, mientras la otra está licuando de nuevo). A veces, en lugar de emplear directamente intercambiadores térmicos, el proceso se realiza en torres o columnas de relleno, y la unidad de frío trabaja sobre el líquido de recirculación de la misma. La condensación criogénica es un sistema flexible frente a variaciones de caudal, composición o concentraciones, pero es costoso de explotación y su empleo puede justificarse sólo si existe una valorización de los compuestos recuperados.



Figura 1.11: Instalación de criogénesis.

- **Biofiltración:** Se trata de una tecnología completamente distinta a las expuestas hasta el momento. Se fundamenta en la capacidad que tienen algunos microorganismos aerobios naturales para descomponer los COVs en CO₂ y H₂O. Tales microorganismos, contenidos en su medio de soporte (lecho filtrante), se autoactivan y reproducen siempre que se den las condiciones de temperatura y humedad apropiadas, así como una presencia suficiente de oxígeno. Se trata pues de hacer pasar el gas a depurar a través del lecho filtrante y dejar que los microorganismos actúen. Para que ello sea posible, además de las condiciones vitales antes citadas, el gas debe ser previamente acondicionado eliminando polvo, grasas y elementos tóxicos que podrían destruir o inhibir la colonia de microorganismos. Este pretratamiento suele hacerse con sistemas convencionales de tratamiento de gases como *scrubbers* o lavadores *venturi*. Normalmente se emplea para concentraciones de COVs de hasta 1 g/Nm³. El mayor inconveniente de esta tecnología es la elevada superficie que requiere y la poca flexibilidad de la misma.

1.4.3. Técnicas emergentes

Además de estos métodos, existen otras técnicas que se encuentran actualmente en desarrollo para resolver la problemática medioambiental de contaminación atmosférica por COVs [17]. Estas son las tecnologías de membrana y la fotocatalisis:

- **Tecnologías de Membrana:** Esta tecnología consiste en utilizar una membrana para separar los vapores orgánicos del aire o de otros gases inertes. Se hace pasar el gas junto con los vapores orgánicos a través de la membrana de forma que los vapores que son permeables a la membrana, pasan a través de ella y salen por una tubería interior, y el aire, fluye a través de la superficie de la membrana y sale hacia venteo. Los sistemas con membranas son adecuados para tratar corrientes gaseosas que contengan más de 5.000 ppmv de COVs [18], pero normalmente son muy caros.

- **Fotocatalisis:** El proceso de fotocatalisis para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) es una técnica muy diferente a las tecnologías expuestas anteriormente. Se basa en la oxidación (con oxígeno atmosférico) de los COVs presentes en el aire (medio donde se produce la reacción) mediante un catalizador semiconductor (normalmente TiO_2) que es activado por luz de una determinada longitud de onda (proveniente del sol o de lámparas). Uno de los principales beneficios de este proceso es que simultáneamente, se produce la destrucción de los gérmenes en suspensión en la corriente de aire por el efecto de los rayos ultravioleta. No obstante, la fotocatalisis no es una técnica adecuada para el tratamiento de efluentes gaseosos concentrados, como son la mayoría de los gases de emisión industrial, pues el catalizador tiende a quedar rápidamente saturado, si no pasivado, y su rendimiento es bajo. Además, en la reacción se suelen producir muchos subproductos que pueden ser más peligrosos que el compuesto de partida [19].

1.5. La oxidación catalítica de COVs

Entre las distintas técnicas disponibles para el tratamiento de los COVs, las dos más utilizadas cuando no se quiere recuperar el contaminante son la incineración térmica y la oxidación catalítica. En este trabajo se ha optado por la utilización de la oxidación catalítica como método para controlar las emisiones de TCE.

1.5.1. Proceso de oxidación catalítica

La presencia de un catalizador en el proceso de combustión (fig. 1.12) permite que la reacción de oxidación tenga lugar a temperaturas mucho más bajas que en la incineración. Consecuentemente, los costes de operación debidos al consumo energético son muy inferiores a los de la incineración térmica [20]. También se reducen los costes de equipos porque requiere menos cantidad de material aislante y los materiales de construcción son más baratos. Además, el tiempo necesario para la puesta en marcha y parada de un equipo de oxidación catalítica es muy inferior al de una incineradora térmica debido a las respectivas temperaturas de funcionamiento.

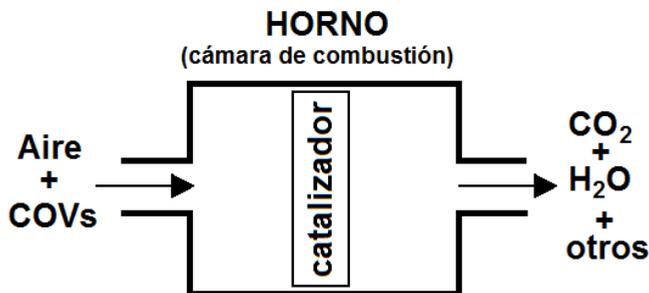


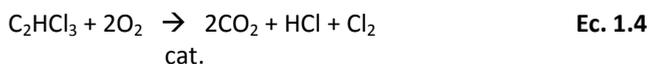
Figura 1.12: Sistema de oxidación catalítica.

Por último hay que tener en cuenta que las unidades de oxidación catalítica son muy versátiles y permiten operar en un amplio intervalo de variables. En la tabla 1.3 se muestran algunos de estos valores.

Presión	1 atm
Velocidad espacial, h⁻¹	10 ³ -10 ⁵
Concentración de reactivos, ppm	10 ² -10 ³
Reactivos	Disolventes halogenados, hidrocarburos, compuestos olorosos (aminas, mercaptanos, aldehídos), hidrocarburos oxigenados (cetonas, ésteres)
Temperatura, °C	25-500
Agente oxidante	O ₂ en aire
Concentración de oxidante, %vol.	5-21

Tabla 1.3: Intervalos aproximados de las variables independientes de operación de una unidad de oxidación catalítica.

No obstante, para poder utilizar esta técnica a nivel industrial es necesario disponer de catalizadores activos, selectivos, estables y baratos. La oxidación catalítica de tricloroetileno se debe producir según la siguiente ecuación:



De tal forma que el O₂ del aire oxida al TCE en presencia de un catalizador, generando una molécula inocua (CO₂) y dos productos con un valor añadido (HCl y Cl₂) que se pueden separar fácilmente de la corriente gaseosa. Sin embargo esto no es sencillo y requiere que el catalizador sea muy activo a temperaturas relativamente bajas para minimizar costes energéticos y que tenga una elevada resistencia a la desactivación por cloro y sus derivados. Es muy importante también que sea muy selectivo a la producción de CO₂ y HCl [6], porque en caso contrario, se pueden formar productos de reacción clorados que pueden ser incluso más peligrosos y contaminantes que la molécula de partida.

La reactividad de los COVs clorados (COVCs), así como la distribución de los productos de reacción, se rige por varios factores y depende especialmente del catalizador utilizado y sobretodo de la estructura química de los compuestos clorados [21-23]. El cloro, debido a su alta electronegatividad, es un átomo dador de electrones y puede polarizar los enlaces

químicos dando lugar a cambios en la reactividad de la molécula, pudiendo incluso formar enlaces químicos con átomos adyacentes [24]. Por otro lado, si en la molécula orgánica hay dobles enlaces podría inducir resonancia, lo que también afectaría a la reactividad de la molécula [25]. Lo único que se puede afirmar en general es que independientemente del catalizador utilizado, la destrucción catalítica de cloroalquenos (como el tricloroetileno) es más difícil que la de cloroalcanos (como el 1,2-dicloroetano) debido a que el enlace C-Cl en los cloroalquenos es más fuerte [23, 26-30] que en los cloroalcanos.

Por otra parte, la eficiencia de oxidación de un compuesto clorado es por lo general diferente a la eficiencia de oxidación de una mezcla de diferentes compuestos orgánicos volátiles. Así, en una mezcla de COVs clorados y no clorados, los compuestos clorados suelen inhibir la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles no clorados [22, 23, 25, 27, 31-36], sin embargo también está descrito que según sea el tipo de COV no clorado presente en la mezcla (saturado o insaturado) se puede favorecer la oxidación de los COVCs [32] a menor temperatura.

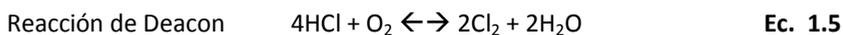
En cuanto a la selectividad del catalizador, ésta es muy importante especialmente cuando los compuestos clorados de partida contienen más átomos de cloro que átomos de hidrógeno. La reacción de oxidación ideal sería aquella que transformara los compuestos clorados en dióxido de carbono (CO_2) y ácido clorhídrico (HCl), pero esto no es siempre posible [37-39] y puede que se formen productos como el cloro (Cl_2) o el fosgeno (COCl_2). La oxidación incompleta también puede crear una variedad de otros subproductos. Por ejemplo en el caso de la oxidación de compuestos clorados C1 y C2 se forma monóxido de carbono (CO), cloruro de formilo (HClCO), cloruro de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) y tetracloroetileno (C_2Cl_4) y en la incineración catalítica de compuestos con bajo peso molecular se pueden formar compuestos como dioxinas y furanos (PCDD), que son sustancias altamente tóxicas [31, 40-42].

En general, para mejorar la selectividad hacia HCl se suele añadir un aditivo rico en hidrógeno o vapor de agua a la corriente de alimentación, aunque la presencia de agua, además de promover la selectividad hacia HCl y CO_2 , afecta a la conversión de los COVCs de

forma positiva [22, 23, 27, 31, 43] o de forma negativa [44], dependiendo del tipo de molécula clorada que vayamos a oxidar.

El tamaño de la molécula a oxidar influye en la selectividad del catalizador. Por lo general, cuanto más grande sea la molécula mayor es el número de etapas de oxidación que tendrán que ocurrir hasta romperla completamente. En estos casos se pueden producir numerosas reacciones de transferencia de cloro formando distintos subproductos clorados, de forma que cuanto mayor es el peso molecular del compuesto clorado que se oxida, menor suele ser el rendimiento a CO₂ obtenido [38, 42, 45].

Por último, hay que tener en cuenta que los catalizadores utilizados para oxidar COVCs también pueden catalizar la reacción de Deacon [46], en la cual el HCl se oxida y forma cloro molecular (ec. 1.5).



En cuanto al mecanismo de reacción, diversos estudios [47-49] sugieren que la descomposición de TCE ocurre en varias etapas. En primer lugar, la molécula de TCE se adsorbe sobre los centros ácidos del catalizador y reacciona con los grupos OH de la superficie del catalizador dando lugar a intermedios de reacción que pueden seguir oxidándose en presencia de especies activas de oxígeno hasta convertirse en CO_x, HCl, Cl₂ and H₂O. Esta oxidación se da siguiendo el mecanismo descrito por Mars-van Krevelen [50], según el cual las especies de oxígeno activo del catalizador oxidan las moléculas orgánicas, regenerándose posteriormente estas especies mediante el oxígeno presente en la fase gaseosa. Así, se produce un ciclo redox en la superficie del catalizador que determina tanto la actividad como la selectividad de la reacción. Por ello, un catalizador activo debe poder reducirse y reoxidarse fácilmente, favoreciendo la movilidad de los iones y los electrones en su superficie.

La desactivación del catalizador en la combustión de COVCs se atribuye principalmente a cambios físicos y químicos que se producen en el soporte del catalizador y en las especies metálicas activas. Por ejemplo, la formación de coque y el ataque de cloro son las principales razones de la rápida desactivación de los catalizadores basados en zeolitas. La formación de coque impide el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos del catalizador y la cloración de estos centros causa su desactivación irreversible [27, 51].

En cualquier caso, el tipo y la contribución de cada mecanismo de desactivación del catalizador varían según sea el sistema catalítico empleado [31, 37, 52].

1.5.2. Tipos de catalizadores

Los catalizadores basados en los metales nobles Pt, Pd, Au y Ag son generalmente muy buenos oxidantes. Los más utilizados en la oxidación de COVs son Pt y Pd [26, 53, 54]. Pero aunque los metales nobles son muy activos y selectivos, la presencia de Cl_2 en el medio de reacción puede causar la desactivación de estos catalizadores. Además, la baja disponibilidad y el elevado coste de estos metales, hace que sus aplicaciones sean reducidas [53].

Por ello, la tendencia es a utilizar diversos tipos de óxidos metálicos [42, 44, 55-65] tanto simples (como el óxido de cromo) como mixtos (como las perovskitas). Para ambos tipos de catalizadores la desactivación es uno de sus grandes inconvenientes [66]. Por ejemplo, los óxidos de cromo son muy activos [67], pero su aplicación se restringe a operar a temperaturas muy bajas porque a altas temperaturas se forman oxiclорuros de cromo, que además de desactivar el catalizador son compuestos muy tóxicos.

Otro óxido muy utilizado como catalizador es el óxido de cerio. El problema de éste según Dai *et al.* [28] es que los óxidos de cerio no son estables térmicamente y se desactivan en pocas horas debido a la fuerte adsorción de las especies HCl y Cl_2 en el catalizador. No obstante, si se modifica el CeO_2 con otros óxidos metálicos, especialmente con ZrO_2 , mejora tanto la actividad catalítica como su resistencia térmica [68-70]. Gutiérrez-Ortiz *et al.* [48] y

de Rivas *et al.* [71, 72] propusieron que la elevada actividad catalítica de estos catalizadores era debida tanto a la acidez de la superficie del catalizador como a la mayor movilidad de las especies de oxígeno del *bulk* del catalizador. No obstante, a pesar de los buenos resultados catalíticos obtenidos con este tipo de catalizadores, la selectividad obtenida no es la óptima deseada.

Recientemente, también se han propuesto como catalizadores activos para la oxidación de COVCs catalizadores basados en zeolitas, obteniéndose unos resultados bastante interesantes. Las zeolitas ácidas como la H-MOR, H-BETA, H-Y o la H-ZSM5 son relativamente activas [73] en la oxidación de tricloroetileno, siendo los principales productos de reacción CO₂, HCl y Cl₂. También se obtienen trazas de CO y de otros subproductos clorados como el tetracloroetileno (C₂Cl₄). La actividad de este tipo de catalizadores se atribuye principalmente a la elevada acidez del material, aunque influyen también otros factores como la topología de la estructura zeolítica. Es posible mejorar la actividad de las zeolitas mediante la adición de otros elementos como Fe, Mn o metales nobles como Pd y Pt [74-76], ya que estos metales están altamente dispersos sobre la superficie del catalizador y sus propiedades redox mejoran la capacidad oxidativa del catalizador. No obstante, la formación de coque y el ataque por cloro pueden llevar a la desactivación de estos catalizadores. Por ello, sigue siendo necesario encontrar materiales mucho más activos, selectivos y estables.

En la siguiente tabla (tab. 1.4) aparece un resumen por orden cronológico de publicación, de los catalizadores que se han utilizado hasta el momento para la eliminación catalítica de tricloroetileno en aire y se muestran los principales resultados obtenidos.

Año	Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)	GSHV (h ⁻¹)	TCE (ppm)	Q _{aire} (ml/min)	H ₂ O	Ref.
1975	Pt/Al ₂ O ₃	>420	-	-	-	-	-	[77]
1992	Cr/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	[55]
1992	Cr ₂ O ₃ /Co-Y (a)	255	285	2.300	1.000-1.500	-	sí	[74]
	Cr ₂ O ₃ /Co-Y (b)	<250	310	1.367	1.000-1.500	-	sí	
	Cr ₂ O ₃ /Cr-Y (b)	265	320	1.367	1.000-1.500	-	sí	
	Cr ₂ O ₃ /Mn-Y (b)	282	320	1.367	1.000-1.500	-	sí	
1993	Cr ₂ O ₃ /Co-Y (a)	<250	268	2.300	1.000-1.500	-	sí	[78]
	Co ₃ O ₄ /Co-Y (a)	378	397	2.300	1.000-1.500	-	sí	
1993	Pt (c)	445	520	26.000	10-1.500	-	-	[79]
1994	Pt/ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	[80]
1995	Cr/ZSM5	<250	270	2.400	850-1.050	-	sí	[81]
	Cr/Y	255	287	2.400	850-1.050	-	sí	
1996	Cr/ZSM5	250	293	2.400	-	-	sí	[82, 83]
	Cr/Y	265	>325	2.400	-	-	sí	
1997	Cr-Y (a)	265	310	2.400	1.060	500	sí	[25]
	Co-Al ₂ O ₃ (a)	>400		2.400	1.060	500	sí	
	Co-Y (a)	>400		2.400	1.105	500	sí	
1997	Cr/ZSM5 (a)	<250	265	2.400	1.000	500	sí	[84]
1998	Pd/Al ₂ O ₃	410	475	15.000	1.000	500	no	[85]
	Pt/Al ₂ O ₃	430	520	15.000	1.000	500	no	
	Al ₂ O ₃	460	520	15.000	1.000	500	no	
1998	Cr/MCM48	285	338	-	60.000	15	no	[86]
	MCM48	>400	-	-	60.000	15	no	
1999	Al ₂ O ₃	460	>500	10.000	500	-	no	[47]
	Pd/Al ₂ O ₃	360	420	10.000	500	-	no	
	CrOx/Al ₂ O ₃	260	290	10.000	500	-	no	
1999	Cr-ZSM5 (a)	<300	300	2.400	1.000	-	sí	[87]
2000	H-ZSM5	470	520	15.000	1.000	500	-	[88]
	H-Y	480	530	15.000	1.000	500	-	
2000	Pd/Al ₂ O ₃	375	450	15.000	1.000	500	sí	[43]
	Pt/Al ₂ O ₃	435	490	15.000	1.000	500	sí	
2000	Pt/Pd/Al ₂ O ₃	270	350	1.000	200	-	-	[89]

Año	Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)	GSHV (h ⁻¹)	TCE (ppm)	Q _{aire} (ml/min)	H ₂ O	Ref.
2001	H-Y	480	530	15.000	1.000	500	no	[73]
	H-ZSM5	470	520	15.000	1.000	500	no	
	H-MOR	450	500	15.000	1.000	500	no	
	H-Y	485	585	15.000	1.000	500	sí	
	H-ZSM5	445	535	15.000	1.000	500	sí	
	H-MOR	395	515	15.000	1.000	500	sí	
2002	Cr/Al ₂ O ₃	264	-	20.000	730	60	no	[90]
	Ru _(0.4) Cr _(9.6) /Al ₂ O ₃	249	-	20.000	730	60	no	
	Ru/Al ₂ O ₃	320	-	20.000	730	60	no	
2002	H-Y	480	525	15.000	1.000	500	no	[91]
	H-Y(d)	465	500	15.000	1.000	500	no	
2002	Cr ₂ O ₃ /TS	270	312	30.000	1.200	-	no	[92]
	V ₂ O ₅ /TS	290	370	30.000	1.200	-	no	
	Pd/TS	400	465	30.000	1.200	-	no	
	Pt/TS	400	475	30.000	1.200	-	no	
2002	Pt-Al ₂ O ₃ (d)	490	>500	10.000	-	-	no	[93]
	Pd-Al ₂ O ₃ (d)	400	500	10.000	-	-	no	
	Perovskita (b)	400	>500	10.000	-	-	no	
2003	H-Y deal	465	510	15.000	1.000	500	no	[94]
2003	Mn/ZSM5	310	380	15.000	1.000	500	no	[95]
2003	H-Y deal	465	510	15.000	1.000	500	no	[96]
	HZSM5	470	520	15.000	1.000	500	no	
	H-MOR	440	500	15.000	1.000	500	no	
2003	Pd/Al ₂ O ₃	390	470	15.000	1.000	500	no	[53]
2003	CoCr ₂ O ₄	270	300	-	800	-	sí	[97]
	CrOx/Al ₂ O ₃	295	325	-	-	-	-	
2004	H-Y deal	465	510	15.000	3.000	500	no	[22]
	H-ZSM5	470	520	15.000	3.000	500	no	
	H-MOR	440	500	15.000	3.000	500	no	
2004	H-BETA	450	495	15.000	1.000	500	no	[76]
	PdO/H-BETA	300	380	15.000	1.000	500	no	
	H-BETA	470	520	15.000	1.000	500	sí	
	PdO/H-BETA	290	365	15.000	1.000	500	sí	

Año	Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)	GSHV (h ⁻¹)	TCE (ppm)	Q _{aire} (ml/min)	H ₂ O	Ref.
2004	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	405	475	30.000	1.000	500	no	[48]
	CeO ₂	430	500	30.000	1.000	500	no	
	ZrO ₂	460	520	30.000	1.000	500	no	
2005	SiO ₂	505	>500	15.000	1.000	500	no	[98]
	ZrO ₂	480	>500	15.000	1.000	500	no	
	Al ₂ O ₃	475	>500	15.000	1.000	500	no	
	H-BETA	450	500	15.000	1.000	500	no	
	Pt/H-BETA	380	460	15.000	1.000	500	no	
2006	Si MCM41	>550	>550	15.000	1.000	50	no	[99]
	La-Si MCM41	437	550	15.000	1.000	50	no	
	Ce-Si MCM41	451	550	15.000	1.000	50	no	
	Pt/Si MCM41	419	485	15.000	1.000	50	no	
	Pt/La-Si MCM41	385	445	15.000	1.000	50	no	
	Pt/Ce-Si MCM41	390	445	15.000	1.000	50	no	
2006	H-ZSM5	490	575	-	-	-	no	[100]
	H-Y	495	>600	-	-	-	no	
	H-A	520	>600	-	-	-	no	
	H-X	540	>600	-	-	-	no	
2006	Pd/Al ₂ O ₃	386	475	-	1.091	780	no	[101]
	Rh/Al ₂ O ₃	414	495	-	1.091	780	no	
	Pt/Al ₂ O ₃	440	520	-	1.091	780	no	
2006	Cr _{1,0} Cu _{0,5} /SiCl ₄ -ZSM5	280	360	32.000	2.500	250	-	[30]
2006	Ru/Al ₂ O ₃	326	370	-	1.091	780	no	[102]
2007	ZnO/Al ₂ O ₃ (e)	380	440	36.000	450	500	no	[103]
2007	Pt-Pd-Al ₂ O ₃ (d)	420	>450	10.000	85	-	no	[104]
2007	MnZrO	315	375	30.000	1.000	500	no	[29]
	ZrO ₂	465	525	30.000	1.000	500	no	
	Mn ₂ O ₃	365	425	30.000	1.000	500	no	
2007	Cr ₂ O ₃	275	300	-	1.091	780	no	[105]
	Mn/Al ₂ O ₃	370	420	-	1.091	780	no	
2007	CeO ₂	165	210	15.000	1.000	50	no	[28, 106]
2011	CuO-CeO ₂ -USY	265	320	15.000	1.000	75	no	[107]
	CeO ₂ -USY	360	425	15.000	1.000	75	no	
	USY	470	515	15.000	1.000	75	no	

Año	Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)	GSHV (h ⁻¹)	TCE (ppm)	Q _{aire} (ml/min)	H ₂ O	Ref.
2011	Fe-ZSM5	400	475	15.000	1.000	500	no	[75]
	Fe-BETA	475	545	15.000	1.000	500	no	
	H-BETA	520	595	15.000	1.000	500	no	
	H-ZSM5	520	625	15.000	1.000	500	no	
2011	Cr-Y	425	>500	-	-	500	no	[108]
	Na-Y	>500	>500	-	-	500	no	
	Mn-Y	>500	>500	-	-	500	no	
	Co-Y	520	>500	-	-	500	no	
2011	CeO ₂ -MnOx	87	120	15.000	1.000	50	no	[109]
	CeO ₂	143	205	15.000	1.000	50	no	
	MnOx	187	>300	15.000	1.000	50	no	
2012	H-ZSM5	-	-	13.500	1.000	450	no	[51]
	H-Y	-	-	13.500	1.000	450	no	
	H-BETA	-	-	13.500	1.000	450	no	
2012	Cr ₂ O ₃ -CeO ₂ -USY	265	295	15.000	1.000	75	no	[49]
	CeO ₂ -USY	360	425	15.000	1.000	75	no	
	USY	470	515	15.000	1.000	75	no	
2012	Vox/TiO ₂	309	377	15.000	1.000	-	no	[110]
	TiO ₂	424	>450	15.000	1.000	-	no	
2012	La _{0,5} Ba _{0,5} NiO ₃	400	500	-	3.000	120	no	[111]
2013	CeO ₂ /HZSM5	309	339	15.000	1.000	75	no	[112]
	Cr/HZSM5	285	314	15.000	1.000	75	no	
	Cr-CeO ₂ /HZSM5	245	269	15.000	1.000	75	no	

Tabla 1.4: Catalizadores utilizados en bibliografía para la oxidación catalítica de tricloroetileno.

* Todos los catalizadores están en forma de polvo tamizado con un cierto tamaño de partícula a excepción de los catalizadores señalados con una letra entre paréntesis, en los cuales el soporte es de diferente tipo. Así, los marcados con una (a) están en forma de pellets, los marcados con una (b), (c) o (d) están preparados sobre monolitos de cordierita, cerámicos o metálicos respectivamente y por último los marcados con una (e) están en forma granular.

En este proyecto se ha estudiado la actividad para la oxidación de TCE de nuevos catalizadores diferentes de los anteriores. Estos catalizadores están basados en distintos materiales como los bronce, las zeolitas, las hidrotalcitas y las sepiolitas, con diferentes metales de transición. En el capítulo final se compararán los resultados obtenidos con estos catalizadores con los de la tabla 1.4, descritos por los distintos autores en bibliografía.

1.6. Referencias

- [1] J.A. Mendoza Roca *et al.*, Ciencia y tecnología del medio ambiente, SPUPV-98.292, España.
- [2] R.D. Ross, La industria y la contaminación del aire, Ed. Diana, México.
- [3] A.E. Palomares Gimeno *et al.*, Contaminación atmosférica y su control, Ed. Campos de la Rosa, México, 1999.
- [4] Boletín Oficial del Estado R.D. 117/2003, <http://www.boe.es>.
- [5] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, <http://www.magrama.gov.es>.
- [6] S. Ojala *et al.*, Topics on Catalysis, 54 (2011) 1224.
- [7] Instituto Sindical de trabajo, ambiente y salud, <http://www.istas.ccoo.es>.
- [8] K. Wark *et al.*, Contaminación del aire: origen y control, Ed. Limusa S.A, Grupo Noriega Editores, México.
- [9] W. Leithe, La química y la protección del medio ambiente, Ed. Paraninfo S.A.
- [10] J.N. Armor, American Chemical Society, 2 (1994).
- [11] National library of medicine, <http://www.toxtown.nlm.nih.gov>.
- [12] Consellería de Medio Ambiente, <http://www.cma.gva.es>.
- [13] Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, <http://www.prtr-es.es>.
- [14] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades, <http://www.atsdr.cdc.gov/es>.
- [15] The European Pollutant Release and Transfer Register, <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>.
- [16] Tecnum Casals Cardona Industrial, S.A. Soluciones a las emisiones de VOCs, <http://www.infoambiental.es>.
- [17] Oficina Europea IPPC, <http://eippcb.jrc.es>.
- [18] B.-J. Chang *et al.*, Journal of Membrane Science, 248 (2005) 99.
- [19] L.A. Dibble *et al.*, Catalysis Letters, 4 (1990) 345.
- [20] Y.S. Matros *et al.*, Catalysis Today, 27 (1996) 307.
- [21] A. O'Malley *et al.*, Catalysis Today, 54 (1999) 31.

- [22] R. López-Fonseca *et al.*, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 391.
- [23] G. Siquin *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 105.
- [24] P.H. Scudder, *Electron Flow in Organic Chemistry*, New York, 1992.
- [25] P.S. Chintawar *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 (1997) 81.
- [26] S. Scirè *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003) 43.
- [27] R. López-Fonseca *et al.*, *AIChE Journal*, 49 (2003) 496.
- [28] Q. Dai *et al.*, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1645.
- [29] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Chemosphere*, 68 (2007) 1004.
- [30] A.Z. Abdullah *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 129 (2006) 39.
- [31] K. Everaert *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 109 (2004) 113.
- [32] H. Windawi *et al.*, *Catalysis Today*, 30 (1996) 99.
- [33] A. Musialik-Piotrowska *et al.*, *Catalysis Today*, 73 (2002) 333.
- [34] S.D. Yim *et al.*, *Catalysis Today*, 75 (2002) 269.
- [35] L. Wang *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 390.
- [36] S. Pitkääho *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 395.
- [37] L. Kiwi-Minsker *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (2002) 223.
- [38] R. Schneider *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000) 187.
- [39] R.W. van den Brink *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998) 219.
- [40] R.W. van den Brink *et al.*, *Journal of Catalysis*, 180 (1998) 153.
- [41] R.M. Alberici *et al.*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9 (1998) 1321.
- [42] A.M. Padilla *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22 (1999) 107.
- [43] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 33.
- [44] G. Siquin *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 32 (2001) 37.
- [45] A. Gervasini *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 17.
- [46] M.W.M. Hisham *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 6194.
- [47] M.M.R. Feijen-Jeurissen *et al.*, *Catalysis Today*, 54 (1999) 65.
- [48] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 269 (2004) 147.
- [49] Q. Huang *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116 (2012) 179.
- [50] P. Mars *et al.*, *Chemical Engineering Science*, 3, Supplement 1 (1954) 41.
- [51] A. Aranzabal *et al.*, *Journal of Catalysis*, 296 (2012) 165.
- [52] D.C. Kim *et al.*, *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 222.
- [53] A. Aranzabal *et al.*, *Journal of Catalysis*, 214 (2003) 130.
- [54] J.A. Rossin *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 1024.
- [55] S.K. Agarwal *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 82 (1992) 259.

- [56] J.B. Butt *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88 (1994) 19.
- [57] B. de Rivas *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (2011) 373.
- [58] B. de Rivas *et al.*, *Catalysis Today*, 176 (2011) 470.
- [59] B. de Rivas *et al.*, *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 88.
- [60] D. Kießling *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998) 143.
- [61] G. Sinquin *et al.*, *Catalysis Today*, 54 (1999) 107.
- [62] F. Solymosi *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 131 (1995) 55.
- [63] J.J. Spivey *et al.*, *Catalysis Today*, 11 (1992) 465.
- [64] K. Stephan *et al.*, *Catalysis Today*, 54 (1999) 23.
- [65] L. Storaro *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115 (1997) 329.
- [66] J.J. Spivey, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 2165.
- [67] S.C. Petrosius *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 6131.
- [68] A. Trovarelli *et al.*, *Catalysis Today*, 50 (1999) 353.
- [69] A.C. Gluhoi *et al.*, *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 154.
- [70] J. Kaspar *et al.*, *Catalytic science series*, 2 (2002) 217.
- [71] B. de Rivas *et al.*, *Chemosphere*, 75 (2009) 1356.
- [72] B. de Rivas *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 545.
- [73] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 303.
- [74] S. Chatterjee *et al.*, *Journal of Catalysis*, 138 (1992) 179.
- [75] D. Divakar *et al.*, *Catalysis Today*, 176 (2011) 357.
- [76] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 271 (2004) 39.
- [77] G.C. Bond *et al.*, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 25 (1975) 241.
- [78] S. Chatterjee *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 98 (1993) 139.
- [79] H. Windawi *et al.*, *Platinum Metals Review*, 37 (1993) 186.
- [80] G.M. Bickle *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 4 (1994) 141.
- [81] D.S. Prakash *et al.*, *AIChE SYMPOSIUM SERIES*, 91 (1995).
- [82] H. Greene *et al.*, *Catalysis Today*, 27 (1996) 289.
- [83] H.L. Greene *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 7 (1996) 213.
- [84] P.S. Chintawar *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14 (1997) 37.
- [85] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998) 189.
- [86] S. Kawi *et al.*, *Catalysis Today*, 44 (1998) 101.
- [87] R. Rachapudi *et al.*, *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 58.
- [88] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 233.
- [89] J. Corella *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 243.

- [90] D.K. Lee *et al.*, *Catalysis Letters*, 81 (2002) 247.
- [91] R. López-Fonseca *et al.*, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 145.
- [92] M. Kuźażyński *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 239.
- [93] A. Musialik-Piotrowska *et al.*, *Catalysis Today*, 73 (2002) 333.
- [94] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 31.
- [95] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 148.
- [96] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45 (2003) 13.
- [97] K.-E. Jeong *et al.*, *Catalysis Today*, 87 (2003) 29.
- [98] R. López-Fonseca *et al.*, *Catalysis Today*, 107–108 (2005) 200.
- [99] X. Wang *et al.*, *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006) 468.
- [100] L. Intriago *et al.*, *Microporous & Mesoporous Materials*, 91 (2006) 161.
- [101] B. Miranda *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 262.
- [102] B. Miranda *et al.*, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 945.
- [103] J.-C. Chen *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 88.
- [104] A. Musialik-Piotrowska, *Catalysis Today*, 119 (2007) 301.
- [105] B. Miranda *et al.*, *Chemosphere*, 66 (2007) 1706.
- [106] Q. Dai *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 192.
- [107] Q. Huang *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 344 (2011) 74.
- [108] C.I. Meyer *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011) 903.
- [109] H. Li *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 475.
- [110] M. Wu *et al.*, *Catalysis Communications*, 18 (2012) 72.
- [111] C.-W. Liang *et al.*, *Catalysis Communications*, 17 (2012) 43.
- [112] P. Yang *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 203.

2. OBJETIVOS



2. OBJETIVOS

A lo largo de la introducción se ha visto que la legislación es cada vez más exigente en cuanto a los límites de emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera. Unos de los más peligrosos tanto para la salud humana como para el medio ambiente son los compuestos orgánicos volátiles clorados. Es por ello que es necesario que las industrias que más emisiones producen de estas sustancias cuenten con un método eficaz para su eliminación, siendo la oxidación catalítica, una técnica adecuada para conseguirlo.

Por tanto, el objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo de un sistema catalítico para la eliminación de un compuesto orgánico volátil clorado, el tricloroetileno, trabajando en continuo y empleando el oxígeno del aire como agente oxidante.

Para ello, se realizará un estudio exhaustivo de las propiedades catalíticas de distintos materiales (sepiolitas, bronces, zeolitas e hidrotalcitas) y se determinará tanto su actividad como su selectividad en la reacción de oxidación de tricloroetileno. Estos datos se correlacionarán con sus propiedades físico-químicas y se compararán con los descritos en la literatura con el fin último de diseñar un catalizador activo, selectivo y estable para la reacción de estudio.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

En este trabajo se han utilizado los reactivos que se detallan a continuación.

3.1.1. Gases

Los gases empleados para el análisis cromatográfico de los productos de reacción han sido hidrógeno 5.0 (99,999%) y helio 5.0 (99,999%) como gases auxiliar y portador, respectivamente. El gas utilizado para llevar a cabo las reacciones de oxidación ha sido aire sintético 5.0. Para realizar parte del calibrado del cromatógrafo de gases se ha utilizado una bala con la siguiente composición:

Componente	Valor analítico, %vol.
propadieno	0,90
propileno	1,04
propano	1,05
etano	0,99
etileno	1,03
dióxido de carbono	1,02
metano	1,90
monóxido de carbono	9,08
hidrógeno	8,54
argón	2,04
nitrógeno	resto

Tabla 3.1: Composición de la bala de gases de calibrado.

Todos los gases han sido suministrados por Abelló Linde, S.A. y Praxair.

3.1.2. Líquidos

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

- Tricloroetileno, C_2HCl_3 , >99,5%.
- 1,2-dicloroetano, $C_2H_4Cl_2$, 99%.
- Tetracloroetileno, C_2Cl_4 , 99%.
- Diclorometano, CH_2Cl_2 , 99,8%.
- Triclorometano, $CHCl_3$, 99%.
- Tetracloruro de carbono, CCl_4 , 99,9%.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 95-98%.
- Ácido fosfórico, H_3PO_4 , 85%.

Para la preparación de los catalizadores y demás procesos se ha utilizado agua destilada.

3.1.3. Sólidos

Por último, los reactivos sólidos utilizados durante esta tesis han sido los siguientes:

- Acetato de cobalto (II), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 99%, Aldrich.
- Ácido etilendiaminotetraacético, $C_{10}H_{16}N_2O_8$, 99,4%, Aldrich.
- Carbonato de sodio, Na_2CO_3 , 99%, Fluka.
- Cloruro de mercurio, $HgCl_2$, 99,5%, Fluka.
- Cloruro sódico, $NaCl$, 99,5%, Aldrich.
- Dicromato potásico, $K_2Cr_2O_7$, 99%, Aldrich.
- Difenildiamina sulfonato de bario, $C_{24}H_{20}BaN_2O_6S_2$, Panreac.
- Fosfato disódico, Na_2HPO_4 , 99%, Montplet & Esteban S.A.
- Fosfato monopotásico, KH_2PO_4 , 99%, Panreac.
- Hidróxido de sodio, $NaOH$, 98%, Aldrich.
- Nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, Fluka.

- Nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Fluka.
- Nitrato de magnesio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Fluka.
- Nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Fluka.
- Nitrato de sodio, NaNO_3 , 99%, Aldrich.
- Sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich.

Y el catalizador comercial utilizado como soporte ha sido:

- Zeolita BETA, CP 811, Si/Al=13, Zeolyst Intl.

3.2. Técnicas de caracterización

A continuación se describen las diversas técnicas de caracterización que han sido utilizadas en la presente tesis para determinar las características físico-químicas y texturales de los catalizadores estudiados.

3.2.1. *Análisis elemental*

El análisis elemental de una sustancia es una técnica de caracterización por la cual se determina la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que contiene una muestra. La muestra se pesa, se introduce en el analizador y se desgasifica para eliminar los gases que puedan 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 [1].

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. Adsorción volumétrica de nitrógeno

Las medidas de adsorción-desorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de las propiedades texturales de un adsorbente (sólido), permitiendo obtener información acerca de su superficie específica y sobre el diámetro y el volumen de poro. Estas medidas se basan en las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción.

Así, cuando a un sólido se le suministra una cierta cantidad de gas, parte de éste se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase gas. A medida que disminuye el tamaño del poro de un sólido, aumenta su potencial de adsorción. 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.

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura es posible determinar la superficie específica empleando el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (método B.E.T.) [1-3]. Conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Este modelo se basa en 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. La ecuación B.E.T. a la que se ajusta este tipo de isoterma tiene la forma siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde P_0 es la presión de vapor de saturación, P es la presión de vapor en el equilibrio, P/P_0 es la presión de vapor relativa, V es el número total de moléculas por gramo de adsorbente a la presión P , V_m es el número de moléculas de adsorbato que forman una monocapa por gramo de adsorbente y C es una constante relacionada con la constante de equilibrio de adsorción. La representación de $P/[V(P_0-P)]$ frente a P/P_0 , es una recta a partir de la cual se pueden extraer los valores de V_m y C . Conocido V_m se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han obtenido en un equipo Micromeritics ASAP 2420, empleando N_2 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.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión o TEM (Transmission Electron Microscopy) consiste en hacer pasar un haz de electrones acelerados a través de una muestra ultrafina, generando una imagen de contraste y de resolución a escala nanométrica. Proporciona información de la forma y morfología de las partículas del catalizador [4].

En este trabajo, la microscopía TEM se ha empleado para conocer la morfología, el tamaño y la localización de nanopartículas metálicas soportadas sobre los distintos materiales. Las micrografías electrónicas de transmisión se han obtenido en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1010 operando a una tensión de aceleración de 100 kV. Las muestras se han preparado por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonidos durante 30 min. Posteriormente, la suspensión se deja decantar durante unos minutos y se extrae una gota de la parte superior de la misma que se deposita sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono. Finalmente esta rejilla se introduce en el microscopio mediante un sistema de vacío y se procede al análisis de la muestra.

3.2.4. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H_2 -TPR)

La técnica de reducción termoprogramada (TPR) se utiliza para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos y de partículas de óxidos metálicos soportadas en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre las partículas soportadas y el soporte [5].

Los experimentos de reducción termoprogramada consisten en una reacción de reducción en la que la temperatura de reacción se va aumentando a una velocidad constante y controlada. Se utiliza una mezcla gaseosa diluida de H_2 (en He o Ar) como agente reductor. Durante el proceso de reducción la concentración de H_2 en la mezcla reductora disminuye debido al consumo de H_2 por la propia reacción, lo que modifica la conductividad térmica del gas. La variación de la conductividad térmica durante el transcurso del experimento se registra en un detector de conductividad térmica y su representación en función del tiempo y de la temperatura, da lugar a un perfil característico que refleja la reducibilidad del metal presente en el material. La cantidad de H_2 consumido en la reducción se determina a partir del área generada por el perfil de la curva de reducción y de un calibrado previo del detector de conductividad térmica.

Los experimentos de TPR se han llevado a cabo en un equipo TPD-TPR Autochem 2910 con un detector de conductividad térmica (TCD). Para realizar los ensayos se han utilizado entre 30 y 100 mg de muestra con una granulometría entre 0,8 y 1,0 mm. Las muestras se cargan en forma de 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% H_2 (vol.)/Ar (50 mL/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.

3.2.5. Determinación de propiedades ácidas

La determinación de las propiedades ácidas de un material se puede realizar mediante la técnica de la desorción de amoníaco a temperatura programada (NH_3 -TPD) y mediante espectroscopía infrarroja combinada con el uso de moléculas sonda, siendo ambas técnicas complementarias. La desorción a temperatura programada (TPD) se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y su posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura. Cuando se utiliza una molécula básica como el NH_3 , la quimisorción se produce sobre los distintos centros ácidos del material. Las moléculas de gas interaccionan con cada uno de ellos de modo distinto, por lo que la desorción del gas se producirá a una temperatura diferente [6] según la fuerza de la interacción, permitiendo de esta forma identificar los distintos tipos de centros ácidos del material.

Así, en un diagrama de TPD, cada pico de desorción se atribuye a una especie de adsorción diferente y generalmente se acepta que cuanto mayor es la temperatura a la que aparece un pico de desorción, mayor es la estabilidad de las especies que dan lugar a ese pico y por tanto, mayor es su fuerza ácida. Esto permite obtener información cualitativa sobre las características de las especies de adsorción y de los centros donde se adsorben. Además, conociendo el número total de moléculas quimisorbidas se puede cuantificar el número de centros ácidos de adsorción por unidad de masa del catalizador, o por unidad de área.

Para los estudios de TPD con NH_3 en este trabajo se ha utilizado un equipo Micromeritics Autochem II, junto con un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas. En cada experimento se cargan aproximadamente 300 mg de catalizador con un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,60 mm, en un tubo de cuarzo en forma de U. La muestra se trata en flujo de Ar a 450°C durante 1 hora para eliminar cualquier contaminación en la superficie y/o cualquier especie volátil que se haya quedado ocluida dentro de la muestra y que pueda desprenderse e interferir en el análisis posterior. A continuación se introduce una corriente de amoníaco y mediante un sistema de pulsos, éste se quimisorbe sobre la muestra a una temperatura de 100°C hasta alcanzar el equilibrio, es decir, hasta que la cantidad de

amoniaco adsorbida a esa temperatura de forma irreversible permanece constante. A partir de este momento comienza la desorción. Para ello se hace pasar una corriente de He de 100 mL/min a través del catalizador, aumentando progresivamente la temperatura a una velocidad de 10°C/min hasta llegar a 800°C. Este proceso se monitoriza con un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas.

Para completar el estudio de la acidez, algunas de las muestras se han analizado por espectroscopía infrarroja combinada con el uso de moléculas sonda, la cual permite obtener información sobre la naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador. Como molécula sonda se ha utilizado piridina, que es una molécula básica, y que se puede usar para estudiar estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos del material. A partir del análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la piridina retenida en la muestra, se puede determinar la fortaleza y el número de centros ácidos presentes. El equipo utilizado para este fin ha sido un espectrofotómetro Nicolet 710 FTIR.

3.2.6. Intercambio isotópico de oxígeno a temperatura programada (TPIE)

La técnica de intercambio isotópico de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ a temperatura programada (TPIE) se utiliza para estudiar la naturaleza de las especies de oxígeno participantes en la reacción de combustión de algunos de los catalizadores [7] y en concreto, permite conocer la movilidad del oxígeno entre la superficie y el interior de un óxido metálico.

Antes de realizar los experimentos de intercambio isotópico de oxígeno, los catalizadores se han pretratado del siguiente modo: primero se hace pasar un flujo de O_2/Ar (36 mL/min, 2 % $^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$) a 450°C durante 2,5 h; después se enfría hasta 150°C con el mismo flujo de O_2/Ar ; una vez alcanzados los 150°C, el oxígeno se reemplaza por argón (20 mL/min) y se mantiene a esta temperatura durante 1,5 h; por último el sistema se enfría hasta 25°C. Tras esto, se hace pasar un flujo del 2% de $^{18}\text{O}_2$ en Ar (22 mL/min) a través de 0,160 g de catalizador y la temperatura se aumenta de 25 a 650°C a una velocidad de 10°C/min.

Para realizar los experimentos de intercambio isotópico de oxígeno se ha utilizado un microrreactor de cuarzo acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Omnistar, Balzers) para poder monitorizar de forma on-line la composición de los gases de salida. Los perfiles de concentración de los gases de salida se han obtenido adquiriendo las señales del espectrómetro de masas, relativas al $^{16}\text{O}_2$ ($m/e=32$), al $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ($m/e=34$) y al $^{18}\text{O}_2$ ($m/e=36$).

3.2.7. 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. La determinación de estas fases cristalinas se puede obtener porque cada material presenta un patrón de difracción característico. De ese modo, se comparan los picos del diagrama de difracción de cada muestra con los patrones de las fases puras de cada material presente en la muestra y así, pueden conocerse los cambios de estructura de los catalizadores tras la aplicación de cualquier tratamiento o tras su reacción [8]. 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 [9]:

$$\frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos x, n es un número entero ($n=1, 2, 3, \dots$), λ es la longitud de onda de la radiación y d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ($h k l$). Para la identificación de las fases cristalinas de los materiales estudiados se han utilizado tres equipos diferentes; un difractómetro Phillips X'Pert, un difractómetro Bruker-axs D8-advance y un difractómetro Enraf Nonius FR590, todos ellos acoplados respectivamente a un tubo de rayos X monocromático equipado con un ánodo de cobre. Los difractogramas de las muestras en polvo se han obtenido a temperatura ambiente en el rango de ángulos $2\theta = 2-90^\circ$. Para identificar los compuestos se ha utilizado el método tradicional de archivos JCPDS.

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

Para identificar y cuantificar la composición química de un material inorgánico, se emplea la técnica de análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES). Esta técnica se basa en la medida de la luz emitida por un átomo de un elemento que se encuentra en un estado excitado al pasar a su estado fundamental. Esta luz tiene una longitud de onda característica para cada elemento, y es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada [1]. 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. Para las hidrotalcitas, las muestras son disgregadas sin previa calcinación con 1 mL de HNO₃ a 40°C durante 24 horas. Para disgregar el resto de muestras se utiliza una mezcla de HNO₃/HCl de proporción volumétrica 1/3.

3.2.9. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja de absorción es una técnica de caracterización de sólidos que se basa en la medida de absorción de radiación infrarroja por la materia. La radiación absorbida origina cambios en los estados de vibración y de rotación de los grupos funcionales presentes en las moléculas del sólido [1, 10]. De este modo, un espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, con una intensidad y rango de frecuencia determinado, correspondientes a vibraciones características de tensión o flexión para cada grupo funcional de átomos.

Los estudios de infrarrojo se han realizado en dos equipos diferentes; un equipo Nicolet 205xB y un espectrofotómetro Magna-IR Nicolet 550. Para analizar las muestras, éstas se han mezclado con bromuro potásico (0,5% en peso del catalizador) y se ha formado una pastilla

prensando la mezcla al vacío durante unos minutos, siendo el espectro de radiación analizado con esta técnica de 400 a 4.000 cm^{-1} .

3.2.10. Espectrometría de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-vis DRIFT)

La espectroscopía UV-vis aplicada a sólidos catalíticos, permite obtener información acerca del estado de oxidación y de los distintos entornos de coordinación de las especies metálicas contenidas en éstos [5].

Esta técnica consiste en hacer pasar un haz de radiación ultravioleta-visible (zona del espectro electromagnético con longitudes de onda que van desde 190 hasta 800 nm aproximadamente) a través de una muestra sólida. La absorción de esta radiación se origina por excitación de un electrón desde un nivel energético hasta otro nivel de energía superior al primero (transición electrónica) y puede ser cuantificada porque el espectro de absorción que se obtiene depende de la estructura de las moléculas de la muestra y es característico para cada sustancia química.

Se rige por la ecuación de Beer-Lambert, que relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción:

$$A = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} \qquad \text{Ec. 3.3}$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente, I_1 es la intensidad del haz que llega al detector tras haber atravesado la muestra y A es la absorbancia, que depende de la longitud atravesada por la luz en el medio, de la concentración del absorbente en el medio y del coeficiente de absorción.

Los análisis de UV-vis en el modo de excitación electrónica de reflectancia difusa (DRIFT) se han obtenido en un equipo Cary 5000 equipado con una célula Praying Mantis de Harrick, y empleando BaSO_4 como referencia de reflectancia.

3.3. Ensayos catalíticos

3.3.1. Descripción del sistema de reacción

El estudio de la eliminación catalítica de compuestos clorados requiere la utilización de un sistema de reacción que permita un análisis rápido, fiable y sencillo. Tras revisar diversos modelos descritos en bibliografía se ha diseñado un equipo de reacción a escala de laboratorio que se aparece esquematizado en la figura 3.1.

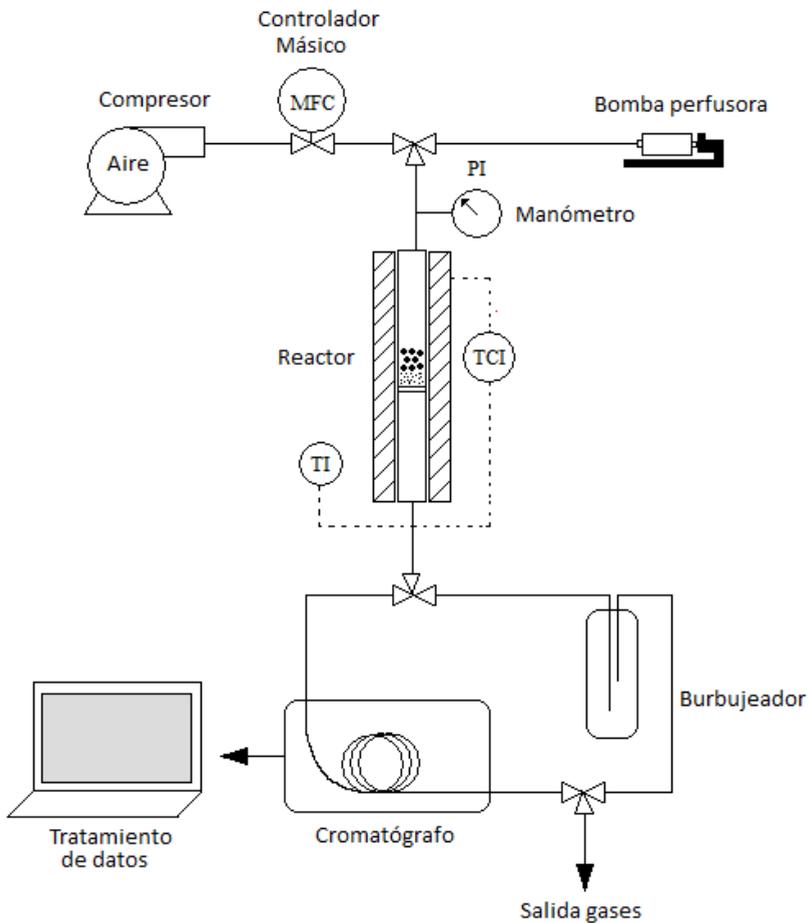


Figura 3.1: Esquema del sistema de reacción experimental.

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo convencional de 32 cm de largo y 1 cm de diámetro a presión atmosférica. En su interior, a 16 cm desde la base del reactor, hay una placa porosa de cuarzo sobre la que descansa el catalizador y gracias a su diseño, puede alojarse en su interior un termopar tipo K que controla en todo momento la temperatura a la que se encuentra el catalizador. El reactor está envuelto en una manta calefactora eléctrica que permite mantener todo el reactor a una temperatura uniforme.

El gas de reacción (aire comprimido) se introduce en el sistema por la parte superior del reactor, siendo la circulación del gas en el interior del tubo en sentido descendente y estando el flujo de gases controlado por un caudalímetro másico de gases. El compuesto clorado de alimentación (tricloroetileno) es líquido a temperatura ambiente, por lo que se inyecta en el sistema mediante una bomba perfusora KDS series 200 de Aldrich, sobre la cual se aloja una jeringa Hamilton de vidrio de 1 mL. Para asegurarnos que se produce una evaporación completa del reactivo líquido y para que la mezcla de gases sea homogénea, la temperatura del reactor es en todo momento mayor que la temperatura de ebullición del TCE. Una vez los gases atraviesan el lecho catalítico en el reactor, se analizan mediante cromatografía gaseosa y técnicas volumétricas y potenciométricas.

Aunque los experimentos se realizan a presión atmosférica, el equipo también dispone de un manómetro como elemento de seguridad, que controla la presión del sistema en todo momento por si apareciera alguna sobrepresión. Por otra parte, como algunos de los productos de reacción como el cloro (Cl_2) y el cloruro de hidrógeno (HCl) tienen un gran poder corrosivo sobre las tuberías de cobre o acero convencionales, todo el sistema de tuberías del equipo es de acero inoxidable 316 L y/o PFA (perfluoroalcoxido).

Se trata de un equipo experimental que funciona con poca cantidad de catalizador y de reactivos, que reduce al máximo el tiempo para alcanzar estados estacionarios y que permite la obtención rápida de datos experimentales.

La actividad de los catalizadores en la oxidación de TCE se ha analizado representando la conversión frente a la temperatura, lo que se denomina curva de ignición o light-off y se caracteriza por dos parámetros: $T_{50\%}$ (temperatura a la que tiene lugar el 50% de conversión) y $T_{90\%}$ (temperatura a la que tiene lugar el 90% de conversión) [11].

La conversión de TCE en % para cada temperatura, se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$\text{Conversión de TCE (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde, C_0 es la concentración inicial de contaminante y C es la concentración del mismo tras reacción.

3.3.2. Análisis de los productos de reacción

La selección de los métodos de análisis de los productos de reacción se ha hecho principalmente en base a criterios como la compatibilidad con el reactor, los requerimientos de la cantidad de muestra, la complejidad, la precisión y el tiempo requerido para hacer los análisis. Así, los métodos elegidos para realizar el análisis de las concentraciones de reactivos y productos de nuestra reacción han sido la cromatografía gaseosa, la potenciometría y la volumetría. Mediante cromatografía de gases se han analizado el CO y CO₂ y los diferentes COVCs, sin embargo, mediante esta técnica no es posible detectar la presencia de HCl y Cl₂ en los gases de reacción. Para poder determinar la concentración de estos analitos es necesario pasarlos a un medio líquido. Para ello, los gases de reacción se han burbujado durante 12 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 [12].

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica que permite separar los componentes de una mezcla gaseosa. En ella, una pequeña cantidad de muestra se inyecta en una corriente de un gas inerte (fase móvil) que atraviesa una columna cromatográfica. La columna es capaz de separar los elementos de una mezcla, de forma que salgan de ella a intervalos discretos y pasen a través de un sistema de detección. Las ventajas de utilizar esta técnica frente a otras son por ejemplo, que la cromatografía permite analizar pequeñas cantidades de muestra, no utiliza disolventes para la separación, los análisis de la muestra son directos, los métodos son rápidos y selectivos, permite monitorizar “on line” los procesos y además la mano de obra y el consumo de energía es mínimo [13, 14].

Un cromatógrafo de gases está compuesto por varios elementos: una fase móvil, una fase estacionaria, una columna, un horno para la columna, un detector y un sistema de registro de datos (fig. 3.2).

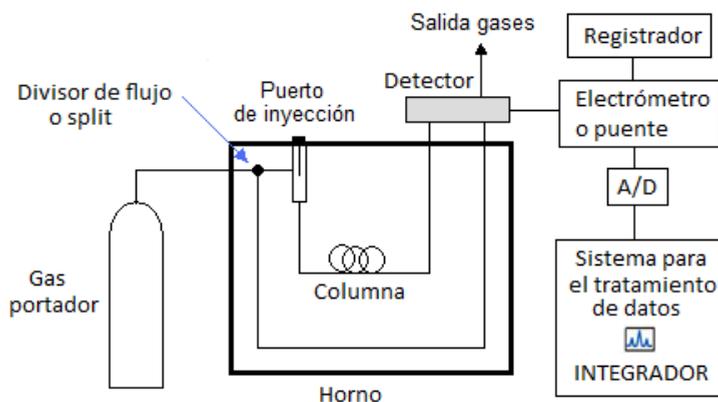


Figura 3.2: Esquema de un cromatógrafo de gases.

La fase móvil o gas portador es generalmente un gas inerte como el helio, el argón o el nitrógeno y es el encargado de llevar las moléculas del analito a través de la columna.

La fase estacionaria es la encargada de separar los componentes de la muestra. Ésta puede ser un sólido o un líquido, y se encuentra depositada sobre la pared interior del tubo de la columna. Puede ser apolar, con carácter ligeramente polar o de polaridad media o alta, dependiendo de las características de los analitos que se quieran analizar.

La columna es la parte más crítica de un cromatógrafo. De su elección dependerá que los resultados sean correctos. Puede ser de dos tipos, capilar o empaquetada. Las columnas empaquetadas están rellenas de un soporte granular cuya superficie está recubierta por una película de la fase estacionaria. Miden entre 1 y 10 m de longitud y tienen un diámetro interno entre 2 y 4 mm. El tamaño de la partícula de relleno es diez veces menor que el diámetro del tubo, por lo que tienen una baja permeabilidad.

Las columnas capilares, como su nombre indica, son tubos capilares con un diámetro interno entre 0,1 y 0,5 mm que pueden medir hasta 200 m de longitud. Son muy permeables, pero en cambio, tienen una capacidad de carga (cantidad de muestra que se puede inyectar sin pérdida apreciable de eficacia) pequeña. Normalmente antes de la columna suele haber un dispositivo denominado divisor de flujo, que permite la entrada en la columna de una pequeña fracción del flujo que pasa por el sistema de inyección. Así, disminuye la cantidad de muestra que pasa por la columna y aumenta la velocidad lineal del gas portador.

El horno de la columna se utiliza para calentar la columna a distintas temperaturas y a distintas velocidades para que se puedan separar bien los compuestos de la muestra analizada.

Por último, para detectar los analitos presentes en la muestra se utilizan diversos detectores. Los detectores son dispositivos que indican y miden los analitos presentes en la corriente del gas portador, convirtiendo una señal no medible directamente en una señal física. Esta señal se compara con la obtenida con el gas portador puro (blanco) y el resultado se traduce en una señal eléctrica que se amplifica y se registra, indicando el momento en que los analitos salen de la columna.

Un buen detector tiene que ser altamente sensible (sensibilidad), tener una respuesta lineal (linealidad) sobre un amplio rango de concentración y ser relativamente insensible a variaciones de flujo y temperatura (rango dinámico lineal). Los detectores más ampliamente utilizados son el detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de flama (FID), los cuales se describen a continuación.

Un detector de conductividad térmica (TCD thermal conductivity detector) mide las variaciones de conductividad térmica que sufre el gas portador en presencia de otras sustancias o analitos. Consiste en dos celdas, cada una de ellas equipadas con un sensor, que en este tipo de detector es una resistencia. Por una de las celdas circula sólo gas portador y por la otra, la mezcla de gas portador más la muestra inyectada. Para una potencia eléctrica constante, la resistencia tiene una temperatura que depende de la conductividad térmica del gas circundante. Así, la presencia puntual de analitos en la segunda celda, provoca un cambio en la conductividad térmica del gas, lo que modifica la temperatura de la resistencia. Este cambio se traduce en la aparición de un pico en el cromatograma.

Por otra parte, un detector de ionización de flama (FID flame ionization detector) se basa en la medida de las variaciones de la corriente de ionización de una flama de oxígeno-hidrógeno debido a la presencia de analitos. Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una flama de alta temperatura. La mayoría de compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. El proceso de ionización que se da en la flama es complejo, pero se puede aproximar que el número de iones producidos es igual al número de átomos de carbono transformados en la flama. Esto hace que sea un detector más sensible a la masa (al número de átomos de carbono que salen de la columna) que a la concentración, por lo tanto no le afectan demasiado los cambios en el flujo de salida.

Para el análisis de gases clorados en esta tesis se ha empleado un cromatógrafo de gases 450 GC de Bruker. Este cromatógrafo está equipado con tres canales analíticos en paralelo (hidrógeno, gases permanentes e hidrocarburos) y consta de dos hornos de columnas, uno isoterma para calentar las columnas microempaquetadas del canal de H₂ y gases permanentes, y otro con regulación de temperatura para calentar las dos columnas capilares del canal de hidrocarburos (fig. 3.3).

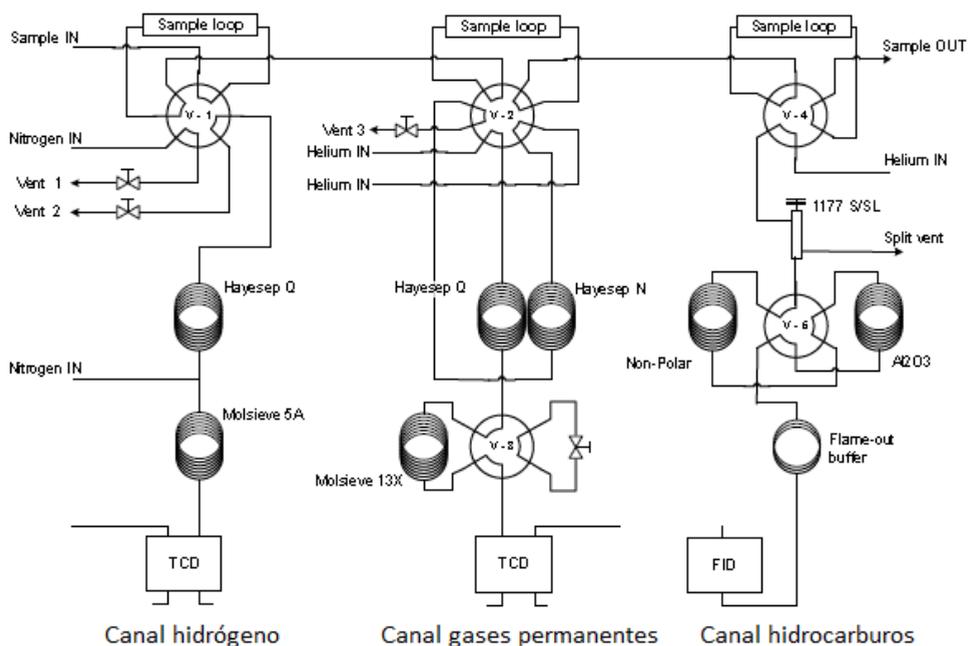


Figura 3.3: Esquema de válvulas y columnas del cromatógrafo de gases 450GC.

En nuestro experimento, los canales que se utilizan son el de gases permanentes, para detectar CO y CO₂, y el canal de hidrocarburos ligeros, para detectar compuestos orgánicos volátiles. Las columnas del canal de hidrocarburos que lleva habitualmente este cromatógrafo separan los analitos por polaridad, pues se suele utilizar para analizar gases de refinería. Sin embargo, para poder analizar compuestos clorados, éstas se han sustituido por una única columna capilar de tipo HP-5. La columna HP-5 se utiliza habitualmente para la detección de compuestos semivolátiles, alcaloides, drogas, compuestos halogenados,

pesticidas y herbicidas y es una columna apolar. Con ella se ha logrado separar con éxito los principales productos y reactivos de nuestra reacción, tal como se observa en la figura 3.4.

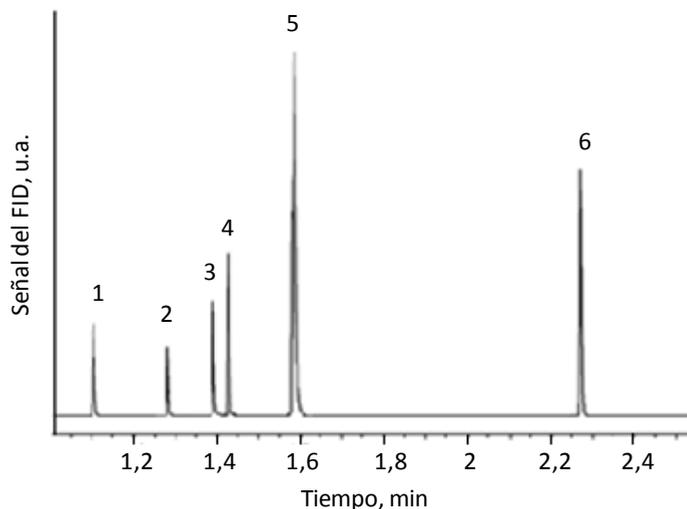


Figura 3.4: Separación de algunos COVs clorados en la columna HP-5.

donde:

- 1 – diclorometano
- 2 – triclorometano
- 3 – 1,2-dicloroetano
- 4 – tetracloruro de carbono
- 5 – tricloroetileno
- 6 - tetracloroetileno

Para calibrar el cromatógrafo se han analizado mezclas estándares de componentes gaseosos (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , Ar , C_2H_4 , C_2H_6 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6 y C_3H_4) en concentraciones conocidas y disoluciones estándares de COVs líquidos (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2HCl_3 , CCl_4 , C_2Cl_4 y $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases utilizadas para el análisis de los productos clorados de reacción han sido las siguientes:

Temperatura del inyector (tipo 1177)	150°C
Split ratio	50

	Canal Front (TCD)	Canal Middle (TCD)	Canal Rear (FID)
	Hidrógeno	Gases permanentes	Hidrocarburos ligeros
Temperatura del detector	175°C	175°C	250°C
Gas portador	Ar (10 mL/min)	He (7 mL/min)	Ar (25 mL/min) Gas combustión: H ₂ , 30 mL/min Aire 300 mL/min
Presión en la cabeza de columna	-	56 Psi	27,2 Psi
Programa de temperatura del horno de la columna			Tª inicial: 40°C 40°C isoterma, 1 min +27°C/min hasta 150°C 150°C isoterma, 2 min

Tabla 3.2: Condiciones de operación del cromatógrafo de gases utilizadas.

Para el análisis de una muestra de gases, el cromatógrafo se estabiliza y a continuación se abre una válvula que limita la entrada de los gases a los *loops*, entrando éstos al equipo con ayuda de una bomba de aspiración. Tras unos instantes, la válvula se cierra y el equipo equilibra la presión antes de realizar la inyección automática de la muestra en la columna. De este modo se obtienen unos resultados reproducibles, ya que al cortar el flujo de gases a los *loops*, la presión de la muestra gaseosa retenida se iguala a la atmosférica, permitiendo inyectar siempre el mismo volumen de muestra. Una vez la muestra ha sido inyectada, se pueden monitorizar *on-line* los resultados del análisis.

Para el análisis de resultados y el tratamiento de los datos se ha utilizado el programa de software Galaxie. Este software permite recoger la señal de salida de los detectores durante el análisis. Posteriormente integra estos datos y proporciona un informe y un registro gráfico del cromatograma. De este modo, se obtiene una caracterización cualitativa y cuantitativa de los productos de reacción, pues puede establecerse una proporcionalidad entre el valor porcentual del área del pico integrado y la fracción molar de cada especie en la muestra tras una calibración previa del equipo.

Para lograr una mayor reproducibilidad de los resultados, se recogen tres muestras de gases de reacción a cada temperatura y se obtiene un valor medio. Al final, con todos los datos, se determinan la conversión y las selectividades obtenidas a lo largo de la reacción a cada una de las temperaturas.

Potenciometría

El análisis por potenciometría empleando un electrodo selectivo de cloruros constituye un método rápido, sencillo y económico para la determinación de aniones cloruro. Para ello hay que calibrar previamente el electrodo con una disolución patrón de Cl^- para conocer la relación de dependencia entre el potencial medido y la concentración de cloruro presente en la muestra que vamos a analizar.

Representando gráficamente los potenciales obtenidos frente al $\log [\text{Cl}^-]$ obtenemos una recta. La ecuación de esta recta, que relaciona potencial con concentración de cloruros obedece a la ley de Nerst y el potencial medido es consecuencia de la diferencia de actividad del anión cloruro a uno y otro lado de la membrana del electrodo. En la siguiente figura (fig. 3.5) se muestra un ejemplo de curva de calibrado.

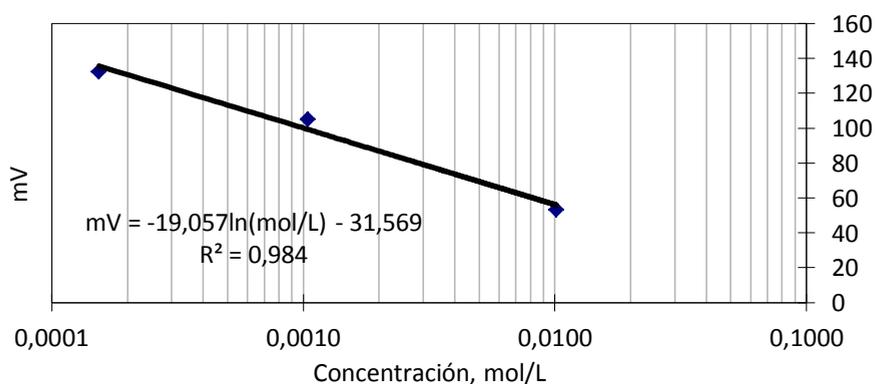


Figura 3.5: Ejemplo de recta de calibración del electrodo de cloruros.

Una vez calibrado el electrodo, éste se pone en contacto con un volumen determinado de la solución captadora de NaOH y se mide el potencial obtenido. La expresión que relaciona la concentración de HCl en el aire con el valor de potencial medido es la siguiente:

$$\text{ppm HCl} = \frac{\left(\frac{e^{\left(\frac{mV-B}{A} \right)} * V * 0,001}{t} \right)}{\left(\frac{P * Q * 0,001}{R * T} \right)} * 10^6 \quad \text{Ec. 3.5}$$

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. (12 min)

P = presión a la que se lleva a cabo el borboteo, 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 lleva a cabo el borboteo, en K (298,15 K)

Volumetría

Para realizar la medida de cloro libre residual en agua se ha utilizado la volumetría, en concreto el método colorimétrico con difenildiamina (DPD). El DPD es un indicador que reacciona con el cloro del medio acuoso formando un complejo de color rosado a fucsia. A continuación, esta disolución se valora con FAS (sulfato ferroso amoniacal) hasta que se vuelve transparente [15].

Debido a la alta presión de vapor del cloro (a 21°C es de 6,95 bar) y a su tendencia a volatilizarse, es necesario realizar este el análisis inmediatamente después de borbotear los gases. Para llevar a cabo la medición se necesitan distintas soluciones de reactivos, las cuales se muestran a continuación:

Disolución TAMPÓN 46 g de KH_2PO_4 (fosfato monopotásico)
 24 g de Na_2HPO_4 (fosfato disódico)
 0,8 g de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)
 20 mg de HgCl_2 (cloruro de mercurio)
 Enrasar todo a 1 L

Disolución DPD 1,1 g de DPD (difenildiamina)
 8 mL de H_2SO_4 25%
 0,2 g de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)
 Enrasar todo a 1 L

Disolución FAS 1,106 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sulfato ferroso amoniacal)
 1 mL de H_2SO_4 al 25%
 Enrasar todo a 1 L

Para medir las muestras, a 100 mL de la disolución captadora de NaOH (en la que está retenido el Cl_2) se le añaden 1,2 mL de H_2PO_4 al 10%, 5 mL de disolución tampón y 5 mL de disolución DPD. La disolución se valora con FAS hasta que quede incoloro. Un mL de esta disolución de sulfato ferroso amoniacal equivale a 0,1 mg de cloro y como se han valorado 100 mL de disolución captadora, cada mL de FAS utilizado equivale a 1 mg/L de cloro [16]. Con el valor del volumen de disolución FAS obtenido, se calcula la concentración de Cl_2 gas que contiene cada muestra mediante la siguiente expresión:

$$\text{ppm Cl}_2 = \frac{\left(\frac{\left(\frac{\text{FAS} \cdot f}{\text{Mr} \cdot 1000} \right) \cdot V \cdot 0,001}{t} \right)}{\left(\frac{P \cdot Q \cdot 0,001}{R \cdot T} \right)} \cdot 10^6 \quad \text{Ec. 3.6}$$

donde:

FAS = volumen de disolución FAS utilizada, en mL.

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 mL (500 mL)

t = tiempo de borboteo, en min. (12 min)

P = presión a la que se lleva a cabo el borboteo, 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 lleva a cabo el borboteo, en K (298,15 K)

3.3.3. Ensayos catalíticos: procedimiento experimental

Para llevar a cabo un ensayo catalítico se colocan 0,68 g de catalizador (previamente tamizado con un tamaño de partícula entre 0,250 y 0,450 mm) sobre la placa porosa situada en el centro del reactor. Sobre el catalizador se colocan 2 cm³ de cristal de cuarzo con tamaño superior a 0,6 mm, que sirven como zona de precalentamiento y homogeneización del flujo de gases de la alimentación.

Se cierra herméticamente el reactor por ambos extremos y a continuación se fija una corriente de 400 mL/min de aire. Durante toda la reacción, la velocidad espacial (GHSV) es de 15.000 h⁻¹ y basándose en el volumen de catalizador utilizado, el tiempo de residencia es de 0,24 segundos. Una vez comprobado que no hay fugas en el sistema se eleva la temperatura hasta 150°C, manteniendo el catalizador en esas condiciones durante una hora. A continuación se conecta la bomba perfusora previamente cargada con una jeringa que contiene el reactivo de alimentación, y se programa para que avance a una velocidad tal que la concentración en aire de compuesto clorado sea de 1.000 ppm.

Tras 40 minutos, tiempo suficiente para que la alimentación se haya estabilizado, se toman tres muestras de 50 mL del efluente de gases a la salida del reactor, almacenándolas en jeringas de polipropileno (Braun Perfusor[®]), y se analizan una tras otra en el cromatógrafo de gases. Seguidamente se hace borbotear el efluente de gases sobre una solución captadora de HCl y Cl₂ (NaOH 0,125 M) durante 12 minutos. Inmediatamente después de finalizar la captación se determina la concentración de los analitos siguiendo los métodos descritos en el

apartado anterior (ap. 3.3.2) y se prepara una nueva carga con solución captadora para recoger muestra a la siguiente temperatura de reacción. A continuación, la temperatura del reactor se aumenta en 50°C y después de 40 minutos de estabilización se vuelven a analizar los productos de reacción. Y así consecutivamente cada 50°C hasta llegar a 550°C. Al finalizar la reacción, se deja de alimentar el compuesto clorado y se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente. Por otra parte, el catalizador se recupera para su posterior caracterización.

Ensayo en blanco

Previamente a los ensayos catalíticos se ha realizado un ensayo en blanco en ausencia de catalizador, para poder distinguir la oxidación térmica de la oxidación catalítica. En la figura 3.6 A se muestran los resultados obtenidos en la oxidación térmica de TCE. Se puede observar que en ausencia de catalizador el compuesto clorado no empieza a oxidarse hasta 400°C y a 550°C todavía no se ha alcanzado un 50% de conversión.

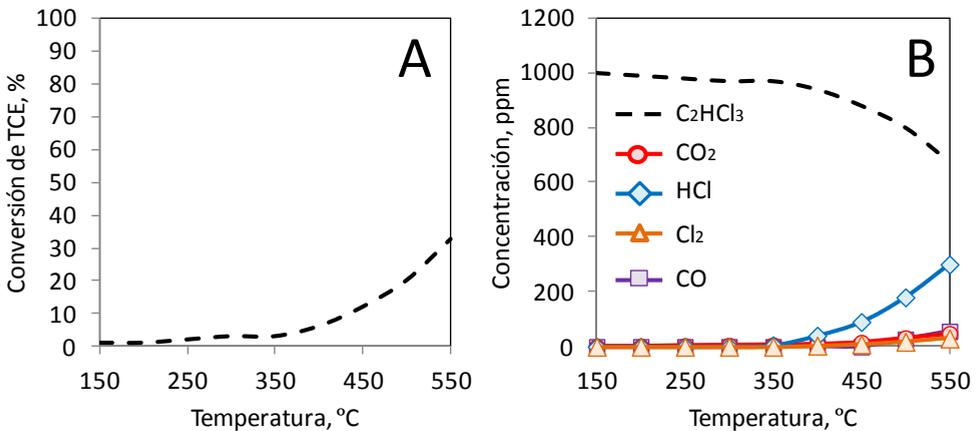


Figura 3.6: Conversión de TCE (A) y distribución de productos (B) en ausencia de catalizador.

En estas condiciones, el principal producto de reacción (fig. 3.6 B) es el cloruro de hidrógeno (HCl) y en menor medida se obtienen dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) y

cloro (Cl₂). La concentración de todos los compuestos en los gases de salida crece a medida que aumenta la temperatura de reacción y va desapareciendo el TCE.

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en este capítulo, en los siguientes se ha estudiado el comportamiento catalítico para la oxidación de TCE de catalizadores basados en bronce, zeolitas, hidrotalcitas y sepiolitas.

3.4. Referencias

- [1] M. Faraldós *et al.*, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Madrid, 2002.
- [2] S. Brunauer *et al.*, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309.
- [3] S. Lowell *et al.*, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Dordrecht, Boston, London, 2003.
- [4] R. Marassi *et al.*, Measurement methods. Structural and Chemical Properties: Transmission Electron Microscopy, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 769.
- [5] J.R. Anderson *et al.*, Introduction to characterization and testing of catalysts, Australia, 1985.
- [6] A. Baiker, International Chemical Engineering, 25 (1985).
- [7] Z. Kalenik *et al.*, Catalysis Letters, 11 (1991) 309.
- [8] M.R. Gallego, La difracción de los rayos x, España, 1982.
- [9] E. Lifshin, X-ray characterization of materials, Weinheim, 1999.
- [10] J. Ryczkowski, Catalysis Today, 68 (2001) 263.
- [11] W. Chu *et al.*, Chemical Engineering Progress, 92 (1996) 37.
- [12] Guía para la valoración de la contaminación del aire. Colección Senda Ambiental, 2, 1985.
- [13] Guía de selección de columnas Agilent J&W para GC, 2007.
- [14] M.Á. Pérez, Seminario: Técnicas y soluciones cromatográficas en el campo de la Catálisis y Petroquímica, ITQ, Valencia, 2013.
- [15] A.E. Greenberg *et al.*, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, DC, 1992.
- [16] M. Fernández-Crehuet Navajas *et al.*, Higiene y Sanidad Ambiental, 1 (2001) 6.

4. CATALIZADORES TIPO BRONCE



4. CATALIZADORES TIPO BRONCE

En este capítulo se ha estudiado la posibilidad de utilizar bronce metálicos como catalizadores para la oxidación de tricloroetileno.

4.1. Introducción

El término bronce fue propuesto inicialmente por Wohler en 1825 [1] y se aplica actualmente a una gran variedad de fases cristalinas de óxidos de metales de transición. Estos óxidos generalmente son compuestos ternarios del tipo A_xMO_{3-y} , donde A pueden ser H^+ , NH_4^+ , metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de los grupos 11 y 12 u otros iones metálicos, y M pueden ser Mo, W, Nb, Ti, V, Mn, Ta, ó Re [2]. Poseen un color intenso, un brillo metálico, propiedades metálicas o de semiconductor y son resistentes al ataque por ácidos no oxidantes. Generalmente los elementos químicos que conforman el grupo A, se incorporan en los huecos o canales que forman dichos bronce. Estos canales o huecos pueden ser de cuatro, cinco, seis o siete miembros, algunos de los cuales pueden tener tamaños de apertura similares a zeolitas de poro pequeño. Además, en algunos casos presentan propiedades de intercambio entre cationes [3-5].

Los bronce de wolframio y metales alcalinos, del tipo A_xWO_{3-y} , han sido los más estudiados hasta el momento y existen varias revisiones sobre la síntesis y caracterización de estos materiales [4, 6]. Modificando los estados de oxidación del wolframio, desde un estado de oxidación 6+ (WO_3) hasta un estado de oxidación medio de 5+ ($NaWO_3$), se pueden obtener diferentes estructuras cristalinas, algunas de las cuales se muestran en la figura 4.1.

Según el radio iónico que tengan los metales de tipo A que se incorporen (Li^+ : 0,059 nm; Na^+ : 0,099 nm; K^+ : 0,137 nm; Rb^+ : 0,152 nm), la estructura resultante del catalizador será distinta. En ese sentido, para compuestos del tipo A_xWO_3 (con $A = K, Rb, Cs$ ó NH_4^+ ; $x < 0.33$) se obtienen bronce hexagonales con una estructura similar a la mostrada en la figura 4.1B, mientras para compuestos del tipo $Na_{0.1}WO_3$ se obtienen bronce tetragonales,

denominados también TTB (*tetragonal tungsten bronze*) [4]. Este tipo de estructuras también puede obtenerse sustituyendo algunos átomos de wolframio por otros elementos con diferente estado de oxidación como el Nb [7], Te [8], Sb [9], Pb [10], Bi [11], Ge [12], etc.

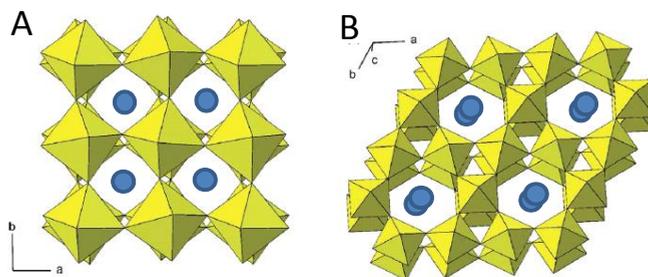


Figura 4.1: Representación poliédrica del óxido de wolframio WO_3 (A) y del óxido de wolframio WO_x hexagonal (B), con octaedros WO_6 . Los círculos representan posibles localizaciones de átomos A (●) en los correspondientes bronces [13].

Los bronce de molibdeno han sido, sin embargo, menos estudiados que los de wolframio porque generalmente son más inestables que éstos. Aún así, en bibliografía hay descritas estructuras similares a las descritas con wolframio para óxidos de molibdeno y de molibdeno-wolframio [14, 15]. La baja estabilidad de los materiales que contienen molibdeno es debida a las propiedades redox del Mo [2].

En los últimos años, los bronce de óxidos mixtos de Mo/W-V de estructura tetragonal (TTB) se han descrito como catalizadores activos y estables para la oxidación parcial de alcanos y olefinas de cadena corta [16, 17]. Recientemente este tipo de catalizadores también se han utilizado con éxito para aplicaciones medioambientales como la oxidación parcial del sulfuro de hidrógeno (H_2S) a azufre elemental [18]. En concreto, para esta reacción Soriano *et al.* [18] utilizaron catalizadores basados en óxidos de Mo/W-V con Te y sin Te, y observaron que aquellos que no contenían telurio permitían la oxidación total del H_2S , atribuyéndose este hecho a la alta capacidad de oxidación del Mo combinada con la elevada área superficial proporcionada por el W. En cambio, aquellos catalizadores que contenían Te oxidaban parcialmente el H_2S a S^0 . Estos resultados sugieren que los óxidos de Mo/W-V sin Te podrían

ser también activos en otras reacciones de oxidación como la reacción de oxidación total de tricloroetileno. Por esta razón y por ser materiales novedosos en aplicaciones medioambientales, en este trabajo se ha decidido estudiar la actividad catalítica de los bronce que contienen Mo y/o W y tienen una estructura tetragonal (TTB).

4.2. Síntesis de los catalizadores

Los bronce de Mo y/o W con estructura tetragonal utilizados en este trabajo se han preparado en el Instituto de Tecnología Química de Valencia por el método de síntesis hidrotermal (fig. 4.2). Este método consiste en preparar una disolución acuosa con las sales de los distintos metales que va a contener el catalizador, en nuestro caso, oxalato de niobio (V) ($C_{10}H_5NbO_{20}$), y los polioxometalatos de Mo y/o W ($H_3PMo_{12}O_{40}$ y/o $H_3PW_{12}O_{40}$) [17]. Con una disolución 3M de HCl se ajusta el pH a 1 y posteriormente se añade sulfato de vanadilo (VO_2SO_4). La mezcla se agita en un baño a $80^\circ C$ y se mantiene en éste durante 10 minutos. El gel resultante se introduce en un recipiente de teflón y éste a su vez dentro de un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introduce en una estufa a $175^\circ C$ durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez atemperado el recipiente, se abre y el gel resultante se filtra a vacío y se lava. Finalmente el sólido obtenido se seca en una estufa a $80^\circ C$ durante 16 horas y por último se calcina en flujo de nitrógeno durante 2 horas a 500 o $700^\circ C$.

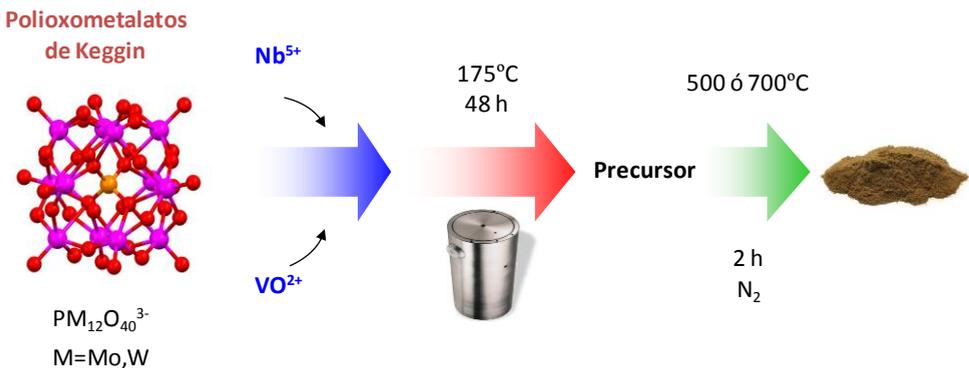


Figura 4.2: Esquema del proceso de síntesis de los bronce tipo Mo(W)-Nb-V-O.

Se han sintetizado dos series de materiales iguales con relaciones molares de Mo/W/Nb/V/P igual a $1/1-x/0.17/0.20/0.08$, siendo x un valor entre 0 y 1. La única diferencia entre ambas es la temperatura a la que se han calcinado las muestras, que en un caso ha sido a 500°C y en el otro caso a 700°C . Los materiales se han denominado MWx-Y, donde x es la relación $W/(W+Mo)$ e Y se corresponde con la temperatura de calcinación: 500°C (serie MWx-L) y 700°C (serie MWx-H).

4.3. Caracterización de los catalizadores

Estos materiales se han caracterizado por distintas técnicas: DRX, adsorción de N_2 , espectrometría EDS, FTIR, UV-vis, H_2 -TPR, NH_3 -TPD, IR, adsorción de piridina y TPIE.

Difracción de Rayos X

En la figura 4.3 se muestran los difractogramas de los bronce calcinados a 500°C (fig. 4.3A) y a 700°C (fig. 4.3B). La muestra sin W calcinada a 500°C (fig. 4.3A, difract. a) presenta una estructura semicristalina y un intenso pico de difracción a $2\theta = 22.2^{\circ}$. Se puede observar que a medida que aumenta la relación $W/(Mo+W)$, este pico se desplaza hacia la derecha hasta llegar a $2\theta = 22.8^{\circ}$ en la muestra que no contiene Mo, la MW100 (fig. 4.3A, difract. e). Este desplazamiento se relaciona con los cambios en la celda unidad al sustituir un catión por otro.

Por otra parte, los patrones de rayos X de las muestras calcinadas a 700°C presentan una estructura de fase cristalina. Así, el difractograma de la muestra MW0-H, libre de W y calcinada a 700°C (fig. 4.3B, difract. a) presenta picos de difracción a $2\theta = 22.2, 23.1, 26.6, 30.5, 33.2$ y 35.0° , los cuales pueden asignarse a la celda unidad de la estructura tetragonal TTB [JCPDS 80-02136] [16]. No se observa ningún otro pico correspondiente a otras fases minoritarias. En el resto de muestras calcinadas a 700°C donde se ha sustituido el Mo por W, los patrones son similares al de la muestra MW0-H, observándose únicamente un ligero desplazamiento de alguno de los picos de difracción. Así, en la muestra libre de Mo (fig. 4.3B,

difract. e) los picos aparecen a $2\theta = 22.6, 23.0, 26.28, 30.2, 32.8$ y 34.9° . El desplazamiento de la posición del pico principal, tal como ocurría en las muestras calcinadas a 500°C , puede asociarse de nuevo a cambios en la celda unidad debido a la sustitución de Mo por W en la red cristalina [19].

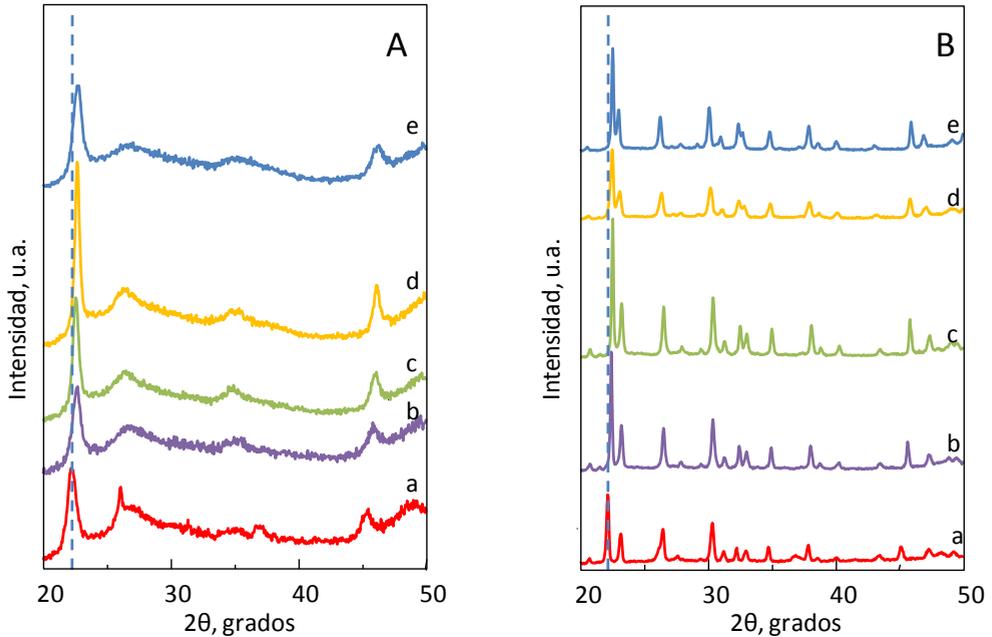


Figura 4.3: DRX de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C (A) y a 700°C (B): MW0 (a), MW25 (b), MW50 (c), MW75 (d) y MW100 (e).

Adsorción de N_2 y espectrometría EDS

En la tabla 4.1 se resumen, de forma comparativa, algunas de las características físico-químicas más importantes de estos materiales. Como puede observarse, los sólidos calcinados a 700°C (serie MWx-H) presentan un área superficial mucho menor que los calcinados a 500°C (serie MWx-L), debido a que los sólidos calcinados a 700°C poseen un mayor tamaño de cristal. Además, considerando por separado cada una de las dos series, se observa otra correlación importante: cuanto mayor es la sustitución isomórfica de Mo por W, mayor es el área superficial de los catalizadores. Esto es debido a que durante la síntesis de

los bronce, cuanto más cantidad de W hay, más elevado es el pH del gel de síntesis, lo que provoca una reestructuración de los átomos obteniéndose finalmente una estructura con un tamaño de cristal más pequeño que con las muestras que contienen menos W. Este hecho concuerda con resultados de estudios previos obtenidos con catalizadores con Te y con una estructura similar a la nuestra [19], donde se muestra que la incorporación de W da lugar a catalizadores con menor tamaño de cristal.

Muestra	Fracción molar W/(Mo+W) del gel	Composición del catalizador Mo/W/Nb/V/P	Área BET (m ² /g)
MW0-L	0	1,00/0,00/0,48/0,16/0,11	73
MW25-L	0,25	0,70/0,30/0,41/0,20/0,08	85
MW50-L	0,50	0,54/0,46/0,41/0,20/0,08	82
MW75-L	0,75	0,48/0,52/0,55/0,23/0,16	89
MW100-L	1	0,00/1,00/0,86/0,29/0,06	95
MW0-H	0	1,00/0,00/0,48/0,16/0,11	3
MW25-H	0,25	0,70/0,30/0,41/0,20/0,08	n.a.
MW50-H	0,50	0,54/0,46/0,41/0,20/0,08	12
MW75-H	0,75	0,48/0,52/0,55/0,23/0,16	n.a.
MW100-H	1	0,00/1,00/0,86/0,29/0,06	14

Tabla 4.1: Principales propiedades físico-químicas de los bronce del tipo Mo(W)-Nb-V-O.

(n.a. = no analizado)

Respecto a la composición de los catalizadores, los microanálisis realizados por X-EDS muestran una distribución homogénea de ambos elementos, Mo y W, en cada uno de los puntos analizados. Por otra parte, la composición química de los materiales coincide bastante bien con la composición del gel de síntesis (tab. 4.1) aunque en general, durante la síntesis hidrotérmica la proporción de molibdeno que se incorpora es mayor que la de wolframio. Además, el contenido en V y Nb aumenta ligeramente cuando aumenta la relación W/Mo. La sustitución de Mo por W provoca un aumento del volumen de la celda unidad, pues el radio iónico del W (0,74 Å), es ligeramente más grande que el de Mo (0,73 Å), lo que sugiere que una mayor concentración de átomos de wolframio podría facilitar la

incorporación de una mayor cantidad de vanadio o niobio a la estructura tetragonal (TTB) del catalizador [19].

Espectroscopía infrarroja

En la figura 4.4 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras tratadas a 500°C (fig. 4.4A) y a 700°C (fig. 4.4B). El espectro de las muestras calcinadas a 700°C muestra bandas a 940, 879-859, 748, 640-630, 538 y 445 cm^{-1} , asociadas a la vibración del enlace $\text{Me} = \text{O}$ y a las vibraciones de los enlaces $(\text{Mo}, \text{W})\text{-O-Y}$ ($\text{Y} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}$) [20, 21]. En las muestras tratadas a 500°C no se observan cambios importantes, apareciendo bandas anchas a 904, 833, 757, 620-618 y 537-522 cm^{-1} . La amplitud de estas bandas probablemente es consecuencia de la mayor heterogeneidad de estas muestras y de su baja cristalinidad, tal como se evidencia en los difractogramas de rayos X (fig. 4.3).

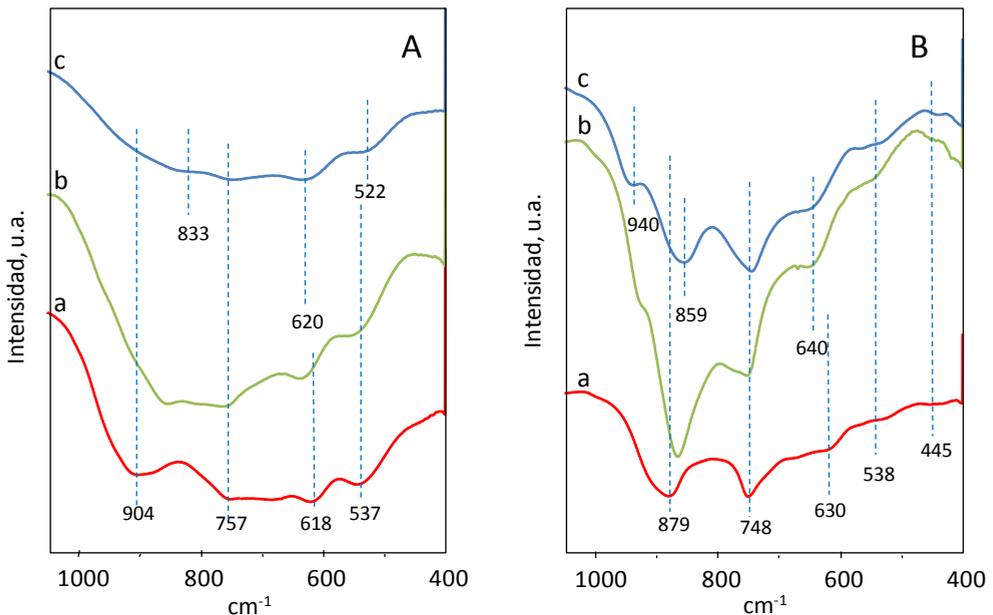


Figura 4.4: Espectros de FTIR de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C (A) y a 700°C (B): MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c).

Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

En la figura 4.5 se muestran los espectros de reflectancia difusa UV-vis de algunos de los catalizadores tratados a 500°C. Analizando el gráfico se pueden distinguir dos bandas, una banda ancha en el rango del ultravioleta entre 250 y 450 nm y otra banda de menor intensidad en el rango del visible entre 450 y 800 nm.

La asignación de bandas en el rango 250 y 450 nm es un poco complicada porque en ella convergen las señales de varias especies como la del Mo^{6+} (250-400 nm) [22, 23], la del V^{5+} (250-450 nm) [24] y la del Nb^{5+} (235-310 nm) [25]. En la zona del visible aparecen unas bandas a 574 y 650 nm en las muestras MW0 y MW50 (fig. 4.5, espectros a' y b') asociadas a la presencia de Mo y V en estados de oxidación menores de 6+ y 5+, respectivamente [23]. La banda a 650 nm también se observa en el caso de la muestra libre de Mo (MW100, fig. 4.5, espectro c'), indicando que la especie V^{4+} está presente en este catalizador.

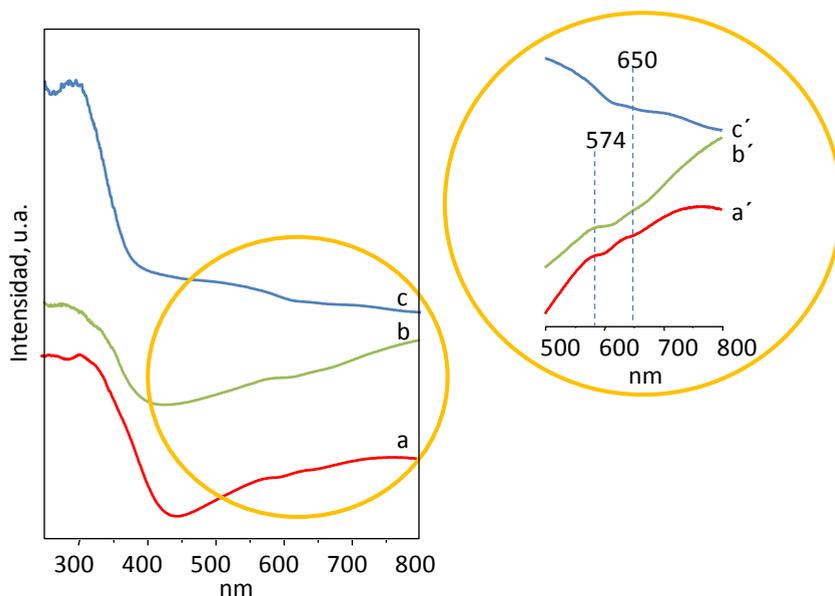


Figura 4.5: Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C: MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c).

Reducción con H₂ a temperatura programada

La técnica de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR) se utiliza frecuentemente para estudiar las propiedades redox de los óxidos metálicos. Es por ello que se ha utilizado para caracterizar los bronceos metálicos estudiados en este trabajo. La figura 4.6 presenta los diagramas de H₂-TPR de las muestras tratadas a 500°C (fig. 4.6A) y a 700°C (fig. 4.6B). Tal y como se observa, en todos los gráficos aparecen dos picos de reducción. El primer pico puede asignarse a la reducción de las especies de Mo y V, mientras que el segundo pico puede asignarse a la descomposición parcial de la estructura del catalizador y en los catalizadores con W, a la reducción del W. Comparando ambos gráficos, se observa que el primer pico de reducción en las muestras calcinadas a 500°C (fig. 4.6A) aparece a una temperatura 100°C menor que en las muestras calcinadas a 700°C (fig. 4.6B), lo que indica que los catalizadores calcinados a 500°C son más fáciles de reducir que los calcinados a 700°C.

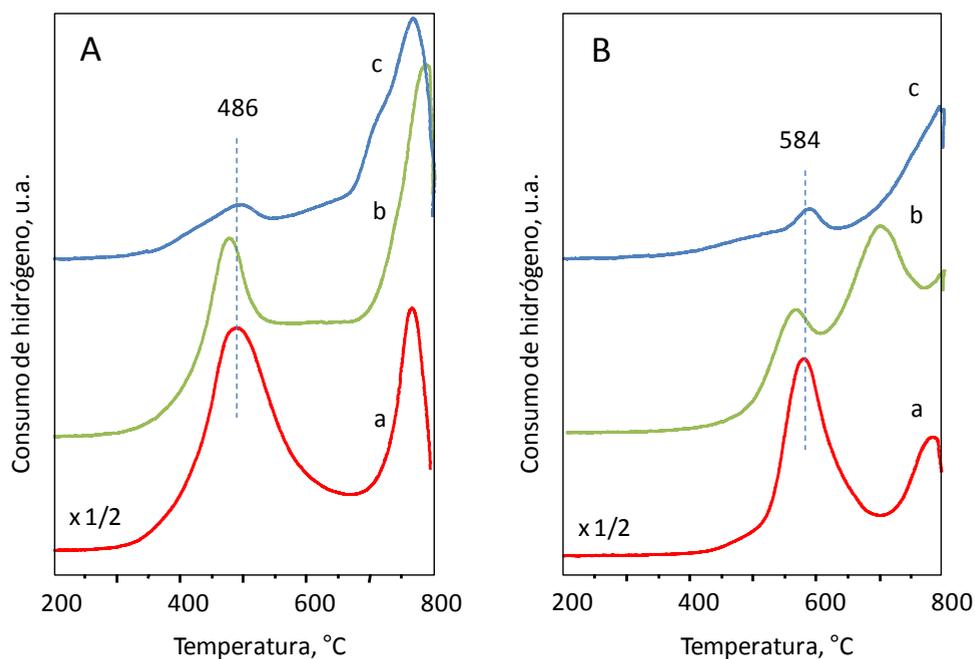


Figura 4.6: Perfiles de H₂-TPR de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C (A) y a 700°C (B): MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c).

Desorción de NH_3 a temperatura programada

En la figura 4.7 se presentan los perfiles del análisis de desorción de amoníaco (NH_3 -TPD) de las muestras MW-0, MW-50 y MW-100 tratadas a 500°C , determinados por espectrometría de masas ($m/e=15$). Las tres muestras presentan un primer pico de desorción a aproximadamente $180\text{-}220^\circ\text{C}$ y un segundo pico de desorción a $240\text{-}300^\circ\text{C}$, asociados a dos tipos de centros ácidos.

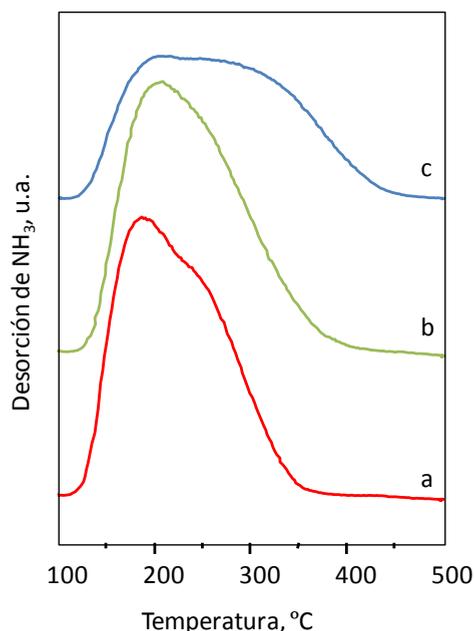


Figura 4.7: Perfiles de NH_3 -TPD de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C : MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c).

Tal y como se observa en el gráfico, a medida que aumenta el contenido en W la importancia del segundo pico asociada a los centros ácidos más fuertes del catalizador también aumenta, sugiriendo que las muestras que contienen más W presentan centros ácidos más fuertes. Por este motivo y para estudiar mejor las características de los centros ácidos, a estas tres mismas muestras se les ha realizado un estudio por infrarrojo de la adsorción de piridina en el rango entre 1.350 y 1.750 cm^{-1} .

Adsorción de Piridina

Los resultados obtenidos del análisis por infrarrojo de adsorción de piridina (fig. 4.8) de las muestras tratadas a 500°C, muestran bandas a 1.446, 1.490 y 1.610 cm^{-1} asociadas a piridina coordinada con centros ácidos Lewis y bandas a 1.535 y 1.638 cm^{-1} asociadas a cationes piridinio presentes en centros ácidos Brönsted [26].

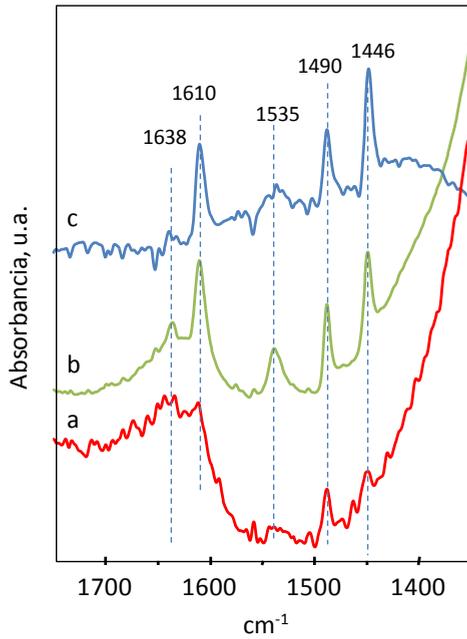


Figura 4.8: Espectros IR de absorción de piridina de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C: MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c).

Si se comparan los tres gráficos, puede decirse que los centros ácidos Brönsted están presentes únicamente en las muestras que contienen W y que el número de centros ácidos de tipo Lewis decrece según la siguiente tendencia: MW100-L > MW50-L > MW0-L.

Intercambio isotópico de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ a temperatura programada

Se han realizado experimentos de intercambio isotópico de oxígeno (TPIE) para caracterizar algunas de las muestras calcinadas a 500°C (figs. 4.9A y 4.9B). Tal y como se ha descrito en el apartado general de caracterización (cap. 3, ap. 3.2.7), estos experimentos consisten en introducir oxígeno $^{18}\text{O}_2$ puro en el reactor y monitorizar la formación de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ y de $^{16}\text{O}_2$, de modo que se obtiene una estimación directa de la naturaleza y de la movilidad de las especies de oxígeno que participan en la reacción de combustión [27].

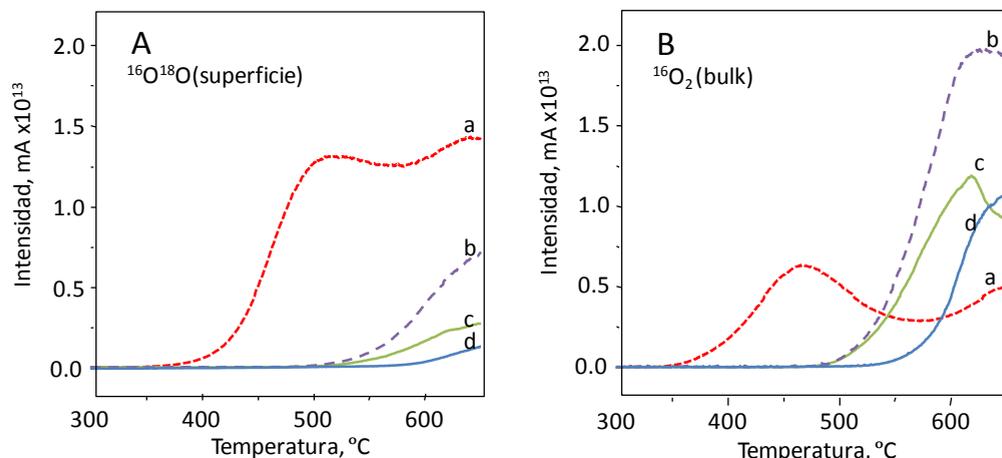


Figura 4.9: Evolución de las especies formadas durante el intercambio isotópico de oxígeno ($^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ y $^{16}\text{O}_2$) de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C : MW0-L (a), MW25-L (b), MW50-L (c) y MW100-L (d).

Tal como se observa en la figura 4.9, el intercambio isotópico de oxígeno empieza a una temperatura baja (370°C) para la muestra libre de W (MW0, fig. 4.9A y 4.9B, espectro a), lo que contrasta con la elevada temperatura observada en el resto de muestras (480°C para la MW25 y MW50, y 530°C para la MW100). Esto indica que existen cambios en la movilidad de especies de oxígeno según la composición del catalizador. Se observa además que la distribución de especies isotópicas de oxígeno que presentan los catalizadores calcinados a 500°C también depende de su composición. La cantidad de moléculas de oxígeno combinado $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ está relacionada con el intercambio de átomos de oxígeno entre los pares adyacentes

$^{18}\text{O}_2$ y $^{16}\text{O}^{2-}$ o entre $^{18}\text{O}_2$ y el peróxido ($^{16}\text{O}^- - ^{16}\text{O}^-$)_(s) en la superficie del catalizador, y en la figura 4.9A se observa que la cantidad de estas moléculas decrece cuando aumenta el contenido en W del catalizador. Por otra parte, las moléculas de oxígeno $^{16}\text{O}_2$ proceden del intercambio del $^{18}\text{O}_2$ con el $^{16}\text{O}_2$ del catalizador, es decir, con el oxígeno del *bulk*, y en este caso, se observa (fig. 4.9B) que la cantidad de $^{16}\text{O}_2$ es mayor en los catalizadores que contienen Mo y W que en el catalizador sin W.

De este modo, podemos decir que en la muestra libre de W (MW0, perfil a) hay una mayor cantidad de moléculas de oxígeno combinado $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ que de oxígeno $^{16}\text{O}_2$, sugiriendo que la disociación de oxígeno en la superficie de este catalizador es más rápida que la difusión de oxígeno dentro del *bulk*, mejorando de esta forma la concentración de especies electrófilas activas en la superficie del catalizador. Por el contrario, las muestras que contienen W muestran una mayor cantidad de oxígeno $^{16}\text{O}_2$, indicando que la difusión de las especies de oxígeno dentro del *bulk* es más rápida que la disociación de oxígeno en la superficie. Por tanto, se puede afirmar que la incorporación de wolframio en el catalizador aumenta la difusión de oxígeno en el *bulk*, lo que en condiciones de reacción puede facilitar una rápida reoxidación del catalizador. Las muestras con Mo y W presentarían pues unas características que permitirían un comportamiento intermedio, con una buena disociación del oxígeno superficial y una rápida difusión del oxígeno del *bulk*.

4.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)

En este apartado se ha estudiado la actividad catalítica para la oxidación de TCE de los catalizadores tipo bronce de Mo y/o W con estructura TTB. Se ha analizado la influencia de la temperatura de calcinación del material y de la relación W/(Mo+W) en su actividad catalítica.

Actividad catalítica

La figura 4.10 muestra la variación de la actividad catalítica de las muestras calcinadas a 700°C con la temperatura, para la reacción de oxidación de TCE. Como puede observarse, los

catalizadores calcinados a 700°C que contienen únicamente Mo o W en su estructura (MW0 y MW100) presentan una actividad baja ($T_{50\%} > 500^\circ\text{C}$) en comparación a la que presentan los bronce que contienen tanto Mo como W (MW25, MW50 y MW75) en todo el rango de temperaturas estudiado. Éstas últimas, presentan valores de conversión muy similares ($T_{50\%}$ a 400°C y $T_{90\%}$ a 550°C) entre sí, indicando que para tener un catalizador de tipo bronce Mo-W con estructura TTB activo para la oxidación de TCE, es necesaria la presencia tanto de W como de Mo.

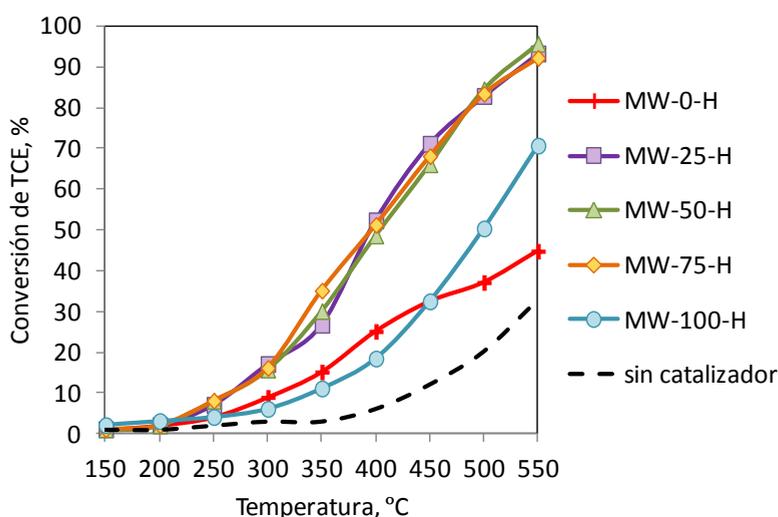


Figura 4.10: Actividad de los óxidos mixtos de Mo-W calcinados a 700°C en la oxidación de TCE.

En la figura 4.11 se muestran los resultados de conversión de TCE para las muestras calcinadas a 500°C. En este caso, puede observarse que todos los catalizadores calcinados a 500°C presentan valores más bajos de $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ que los calcinados a 700°C (fig. 4.10), indicando una mayor actividad catalítica en estos catalizadores que en los calcinados a 700°C. Este comportamiento puede deberse a que a que los calcinados a 500°C tienen una mayor área superficial (tab. 4.1) y también podría estar relacionado con su mayor facilidad para reducirse y por tanto, con una mayor facilidad para oxidar a los reactivos, tal como muestran

los resultados de caracterización por TPR (fig. 4.6), donde se observa que las muestras calcinadas a 500° se reducen a temperaturas más bajas que las muestras calcinadas a 700°C.

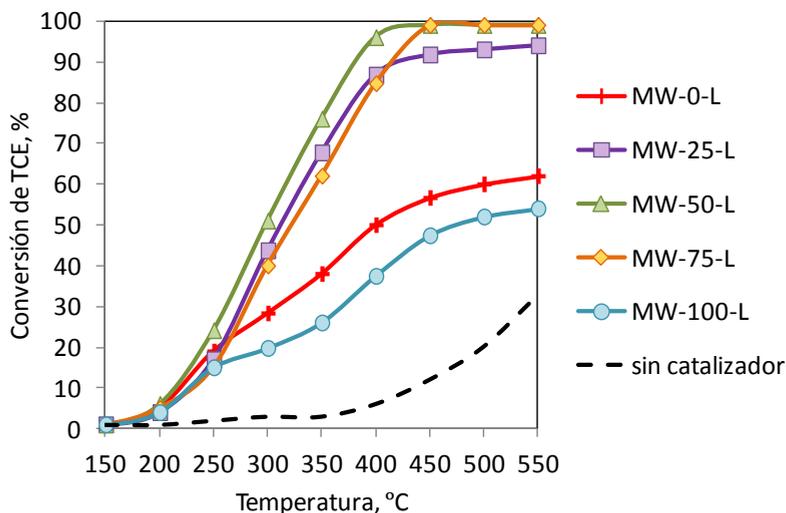


Figura 4.11: Actividad de los óxidos mixtos de Mo-W calcinados a 500°C en la oxidación de TCE.

En este caso, y del mismo modo que ocurría a 700°C (fig. 4.10), las muestras que contienen tanto Mo como W en su composición, presentan una conversión más elevada ($T_{50\%}$ a 310°C y $T_{90\%}$ a 400°C) que las muestras que sólo tienen Mo o W ($T_{50\%} > 400^\circ\text{C}$). Estos resultados indican que junto con el área superficial y la reducibilidad de los catalizadores, la composición de los catalizadores es un factor clave en la actividad catalítica. Esto podría relacionarse con los resultados obtenidos en los experimentos de intercambio isotópico de oxígeno (fig. 4.9), donde se observa que los catalizadores que contienen Mo y W (los más activos) presentan valores de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ y sobre todo de $^{16}\text{O}_2$ elevados, lo que sugiere que la difusión de las especies de oxígeno en el catalizador es un factor muy importante y que aquellos bronceos que presentan una mayor movilidad de las especies de oxígeno serán los más activos.

No obstante, también es importante discutir el papel de la acidez en la actividad de los catalizadores. De acuerdo con los perfiles de NH_3 -TDP (fig. 4.7), a medida que aumenta el contenido en W, aumenta la importancia del segundo pico de desorción entre 250 y 300°C, indicando que cuando aumenta el contenido en W de las muestras, los centros ácidos del catalizador son más fuertes. Con el análisis de adsorción de piridina (fig. 4.8) se obtuvieron resultados similares, el número de centros ácidos Brönsted y Lewis del catalizador era mayor en las muestras que contenían W. Algunos autores sugieren que es necesario tener una combinación de centros ácidos y propiedades redox para favorecer la actividad catalítica en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles clorados. Así, Huang *et al.* [28] estudiaron la actividad del catalizador $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{USY}$ para la oxidación de 1,2-dicloroetano (DCE) y encontraron una sinergia entre las propiedades ácidas y las propiedades redox que favorecían la actividad catalítica. Gutiérrez-Ortiz *et al.* [29] obtuvieron resultados similares, observando que los óxidos mixtos de Mn-Zr, que combinaban una acidez superficial con especies de oxígeno activas muy accesibles, tenían una alta actividad para la oxidación de DCE y TCE. Estos autores encontraron también este mismo efecto en estudios previos realizados con óxidos mixtos de Ce-Zr. Esto se debe a que los COVCs se adsorben sobre los centros ácidos superficiales del catalizador, donde son oxidados según el mecanismo de Mars-Van Krevelen [30]. De este modo, si la adsorción de los COVs es la etapa limitante de la reacción de oxidación, el hecho de aumentar el número de centros ácidos así como su fortaleza ácida hará que la velocidad total del proceso de la reacción de oxidación también aumente. No obstante, parece que esto no es suficiente y recientemente Pitkäaho *et al.* [31, 32] han sugerido que la reducibilidad de los catalizadores y la formación de especies de oxígeno activadas juegan un papel aún más importante que la acidez para la oxidación de algunos COVCs como el percloroetileno.

Los resultados obtenidos con los catalizadores tipo bronce concuerdan con estos últimos resultados, pues no existe una correlación directa entre la acidez del catalizador y su actividad, ya que el catalizador más activo no es el más ácido (MW100), sino aquellos que contienen tanto W como Mo en su estructura (MW25, MW50 y MW75). La principal característica de estos catalizadores no es su acidez, sino la alta movilidad de las especies de

oxígeno desde el *bulk* hasta la superficie del catalizador, tal como se ha visto en los experimentos de intercambio isotópico de oxígeno. Por esta razón, aunque la presencia de centros ácidos en el catalizador es importante, lo es más la movilidad del oxígeno desde el *bulk* hasta la superficie del catalizador y la concentración total de éste, siendo éstos los principales parámetros que gobiernan la actividad de los bronce de Mo-W para la oxidación de TCE.

Distribución de productos

En cuanto a la distribución de productos, los principales productos de reacción obtenidos en la descomposición de tricloroetileno para todos los bronce estudiados son monóxido de carbono (CO) y ácido clorhídrico (HCl). También se han detectado trazas de algunos subproductos clorados como clorometano, diclorometano, cloroetileno o tetracloroetileno a temperaturas intermedias, mientras que a altas temperaturas aparecen pequeñas cantidades de cloro y dióxido de carbono.

La figura 4.12 muestra la distribución de productos obtenida a diferentes temperaturas para el catalizador MW75 calcinado a 500°C, que es uno de los catalizadores más activos que se han estudiado en este apartado y cuyos resultados son representativos del conjunto de los bronce. Como puede observarse, casi todo el TCE se oxida parcialmente a CO, probablemente porque la temperatura de reacción no es lo suficientemente elevada como para oxidar la molécula de CO a CO₂. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de reacción (>500°C), la formación de CO₂ se ve favorecida, aunque la oxidación completa del CO no se consigue con estos catalizadores a 550°C. Esto indica que aunque estos catalizadores son muy activos no son suficientemente selectivos tal como ocurre con otros materiales como los utilizados por Chatterjee y Greene [33], quienes también observaron una gran selectividad a CO en la reacción de oxidación de diclorometano y tricloroetileno sobre catalizadores zeolíticos (zeolita Y) impregnados con Cr e intercambiados con Co. Resultados similares también fueron obtenidos por González-Velasco *et al.* [34], quienes

observaron una elevada selectividad a CO en la oxidación de DCE y TCE sobre zeolitas ácidas del tipo H-Y y H-ZSM5.

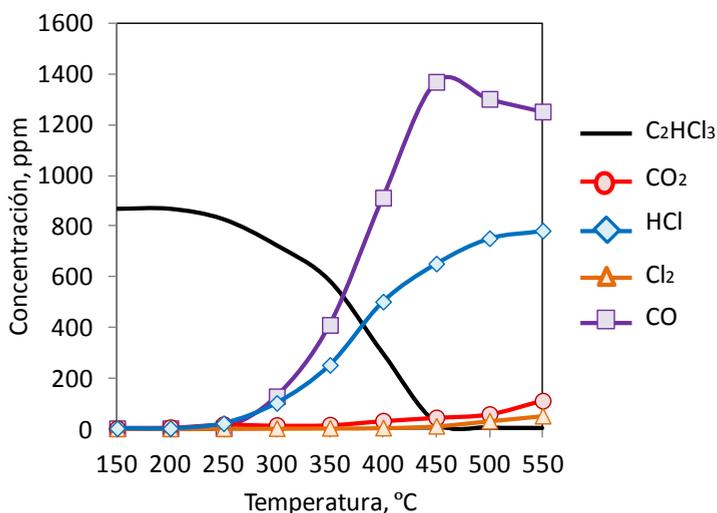


Figura 4.12: Distribución de productos (ppm) del bronce MW75-L calcinado a 500°C en la oxidación de TCE.

Estabilidad de los catalizadores

Con el fin de determinar la estabilidad de estos materiales, se ha estudiado la actividad catalítica de uno de los catalizadores más activos de este apartado (MW75-L) a 400°C durante un periodo largo de tiempo. En la figura 4.13 se muestran los resultados obtenidos. Como puede observarse, el catalizador es bastante estable a esta temperatura durante 70 horas, y aunque sufre una ligera desactivación durante las primeras horas, posteriormente la conversión se estabiliza obteniendo una conversión del 70% tras 70 h de reacción.

Tras reacción, el catalizador se ha caracterizado por análisis elemental, Rayos X, área BET y FTIR y los resultados confirman que no se han producido cambios importantes en las características de los materiales, indicando que esa pequeña desactivación no está relacionada con cambios estructurales del catalizador. Sin embargo, algunos autores [18]

sugieren que puede deberse a cambios en la superficie del catalizador asociados al oxígeno superficial y a los grupos hidroxilo.

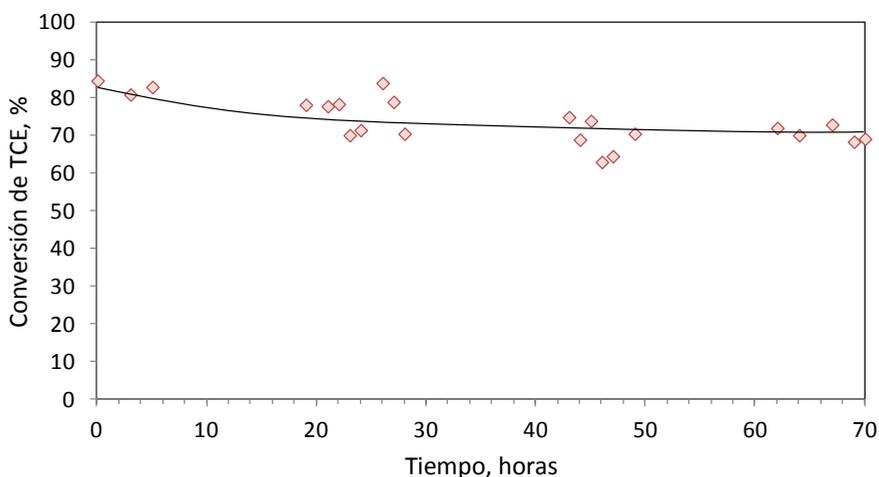


Figura 4.13: Actividad del bronce MW75-L calcinado a 500°C, a 400°C durante 70 horas en la oxidación de TCE.

4.5. Conclusiones parciales

Los catalizadores tipo bronce de Mo/W/Nb/V/P con estructura tetragonal (TTB) presentan una elevada actividad en el rango de temperaturas estudiado para la oxidación de TCE. No obstante, los bronces calcinados a 500°C son más activos que los calcinados a 700°C, probablemente porque tienen mayor área superficial y se reducen más fácilmente. Los catalizadores que contienen tanto Mo como W presentan una actividad catalítica mayor que los que sólo contienen Mo o W, lo que se relaciona con una elevada movilidad de las especies de oxígeno desde el *bulk* hasta la superficie del catalizador. Estos materiales son activos y estables en la reacción de oxidación de TCE, sin embargo, son poco selectivos hacia la formación de CO₂.

4.6. Referencias

- [1] F. Wohler, *Annales de Chimie et de Physique*, 29 (1825) 43.
- [2] M. Greenblatt, *Chemical Reviews*, 88 (1988) 31.
- [3] T. Szalay *et al.*, *Journal of Materials Science*, 10 (1987) 3543.
- [4] L. Bartha *et al.*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13 (1995) 77.
- [5] P. Kurzweil, *Sensors*, 9 (2009) 4955.
- [6] P.G. Dickens *et al.*, *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 22 (1968) 30.
- [7] D.C. Craig *et al.*, *Acta Crystallographica Section B*, 25 (1969) 2071.
- [8] P. Botella *et al.*, *Chemical Communications*, (2007) 5040.
- [9] T. Ekström *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 34 (1980) 397.
- [10] S.K. Haydon *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 161 (2001) 135.
- [11] A. Ramanan *et al.*, *Proceedings The Royal Society*, 395 (1984) 127.
- [12] T. Ekström *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 19 (1976) 125.
- [13] M.J. Fait *et al.*, *Termochimica Acta*, 469 (2008) 12.
- [14] A. Magneli *et al.*, *Acta Chemica Scandinavica*, 9 (1955) 1382.
- [15] L. Kihlborg, *Arkiv för kemi*, 21 (1963) 471.
- [16] P. Botella *et al.*, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 428.
- [17] P. Botella *et al.*, *Catalysis Today*, 78 (2003) 507.
- [18] M.D. Soriano *et al.*, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 729.
- [19] P. Botella *et al.*, *Catalysis Today*, 158 (2010) 162.
- [20] P. Botella *et al.*, *Journal of Catalysis*, 265 (2009) 43.
- [21] J. Holmberg *et al.*, *Catalysis Today*, 128 (2007) 153.
- [22] J.M. Oliver *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 67.
- [23] V.R. Porter *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 4 (1972) 250.
- [24] H. Aritani *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 19495.
- [25] J.M.R. Gallo *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 266 (2004) 223.
- [26] L. Harmse *et al.*, *Catalysis Letters*, 137 (2010) 123.
- [27] P. Concepción *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 92.
- [28] Q. Huang *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 344 (2011) 74.
- [29] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Chemosphere*, 68 (2007) 1004.
- [30] P. Mars *et al.*, *Chemical Engineering Science*, 3, Supplement 1 (1954) 41.
- [31] S. Pitkääho *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 215.

[32] S. Pitkäaho *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113–114 (2012) 150.

[33] S. Chatterjee *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 98 (1993) 139.

[34] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 33.

5. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

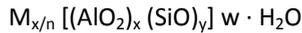


5. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

En este capítulo se ha estudiado el uso de la zeolita beta con cobre y cobalto como catalizador para la oxidación de tricloroetileno.

5.1. Introducción

Las zeolitas son materiales sólidos cristalinos microporosos que están formados por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. El elemento T pueden ser silicio, aluminio, galio o germanio, aunque los dos primeros (Si y Al) son los más comunes y por ello se denomina a las zeolitas aluminosilicatos cristalinos [1-3]. La fórmula química general de la celda unitaria de una zeolita es la siguiente:



donde: M = catión intercambiable
 n = valencia del catión
 w = número de moléculas de agua
 (x+y) = número total de tetraedros por celda unidad

Para una estructura completamente silíceas, la combinación de unidades TO_4 produce un sólido sin carga, cuya composición es SiO_2 , sin embargo, al incorporar aluminio a la red se genera un defecto de carga en la misma y se requiere la presencia de cationes (orgánicos o inorgánicos) para mantener la electroneutralidad de la estructura [4-6]. La cantidad relativa de aluminio se expresa mediante la relación Si/Al y ésta puede variar en un amplio rango, con valores desde 1 hasta infinito [7]. El contenido en aluminio determina muchas de las propiedades de las zeolitas, principalmente la acidez, la capacidad de intercambio iónico y la hidrofobicidad.

Las zeolitas pueden considerarse como un extenso polímero inorgánico basado en una compleja red tridimensional finita que posee un sistema interno de canales cuyo tamaño,

disposición y grado de interconexión viene determinado por su estructura cristalina. Estos sólidos están englobados dentro del grupo de los materiales microporosos porque tienen cavidades o canales internos de dimensiones moleculares de 3 a 15 Å. El sistema de canales de una zeolita se define 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. Así, según el 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).

Debido a esta microporosidad, las zeolitas presentan una elevada capacidad de adsorción. Este hecho junto a la posibilidad de generar centros activos dentro de los canales, produce un tipo único de catalizador que puede considerarse por sí mismo como un *microreactor catalítico* [8]. En este microreactor, la molécula de reactante difunde a través de los poros de la zeolita, se adsorbe sobre el centro activo, reacciona químicamente para dar un producto, y finalmente este producto se desorbe y se difunde a través de los canales de la zeolita hacia el exterior. Todos estos pasos están condicionados por las características peculiares de cada zeolita. Así, por ejemplo, en la etapa de difusión sólo pueden entrar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas con dimensiones inferiores a un cierto valor crítico dado por el tamaño de los canales, que varían de una estructura zeolítica a otra, lo que le confiere a las zeolitas la propiedad de selectividad de forma.

Existen zeolitas naturales y sintéticas. Las zeolitas naturales surgen en las rocas sedimentarias y algunas de ellas son: chabacita, clinoptilolita, erionita, mordenita, estilbita, ferrierita, filipsita, huelandita y laumantita. Sin embargo, en la actualidad la mayor parte de las zeolitas que se emplean en aplicaciones industriales son sintéticas. Algunos ejemplos son el uso de la zeolita USY para procesos de FCC [9], la zeolita Beta para procesos de alquilación de aromáticos [10], o la zeolita ZSM5 para la obtención de p-xileno [11]. Desde el punto de vista del control ambiental, las zeolitas pueden usarse para la eliminación de varios contaminantes. Algunas aplicaciones ambientales de las zeolitas incluyen su utilización para

la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x) [12] y para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles [13]. Así, las zeolitas ácidas como la H-Y, H-ZSM-5, H-MOR y H-BETA presentan una elevada actividad catalítica para la oxidación de COVCs [14-17]. Sin embargo, debido a su elevada acidez son susceptibles de formar coque en su superficie y se desactivan fácilmente [18, 19]. Algunos estudios también muestran que si las zeolitas se modifican incorporando metales de transición a su estructura, su actividad catalítica en la destrucción de COVCs mejora [20-22]. Estudios recientes donde se han utilizado catalizadores basados en zeolitas para la reacción de oxidación de tricloroetileno, son por ejemplo, el de Divakar *et al.* [23] en el que se estudió la actividad catalítica de las zeolitas ZSM-5 y Beta con Fe, preparadas por intercambio iónico convencional, por intercambio iónico en estado sólido y por impregnación, observando que los catalizadores preparados por intercambio iónico convencional eran los más activos en la oxidación de TCE, debido a una mejor dispersión del metal en su superficie (externa e interna). También Huang *et al.* [24] estudiaron la actividad catalítica de la adición de CeO₂ y/o especies de CuO a la zeolita USY, observando que cuanto más modificaban la zeolita (17.5Cr₂O₃-12.5CeO₂-USY), mayor actividad catalítica presentaba ésta para la descomposición de TCE. Por otro lado, López-Fonseca *et al.* [17, 25, 26] estudiaron el efecto de la desaluminización en zeolitas tipo Y para esta misma reacción y demostraron que la desaluminización de la zeolita mediante un tratamiento con hexafluorosilicato de amonio era un procedimiento eficaz para mejorar el rendimiento catalítico de las zeolitas H-Y en la descomposición COVs clorados, pues el número de centros ácidos Brönsted fuertes aumentaba debido al tratamiento de desaluminización, siendo éstos los centros activos responsables de la actividad de esta zeolita en la oxidación del TCE.

En este capítulo partimos de la hipótesis de que las propiedades ácidas de las zeolitas unidas a su elevada superficie específica, les confieren una elevada capacidad de adsorción de los compuestos volátiles clorados, por lo que si a una zeolita se le añade un metal con propiedades oxidativas como el Cu o el Co [27, 28], se podría obtener un catalizador muy activo para la oxidación de TCE. Por este motivo, se ha estudiado la actividad de la zeolita beta modificada por intercambio iónico convencional o síntesis directa con metales de transición como el Cu y el Co para la oxidación de tricloroetileno. Se ha escogido la zeolita

beta por su facilidad de preparación y por su versatilidad [29], y el Cu y el Co por su relativo bajo coste y sus propiedades oxidativas.

La zeolita beta (fig. 5.1) posee un sistema tridimensional de canales de tamaño de poro grande (anillos de 12 átomos de oxígeno) [30] y puede sintetizarse con un amplio rango de relaciones Si/Al. El Cu o el Co pueden introducirse de distintas formas, siendo la más habitual el proceso convencional de intercambio iónico, aunque también pueden introducirse por impregnación a volumen de poro y recientemente se ha descrito que es posible introducir estos metales durante el proceso de síntesis de la zeolita [29].

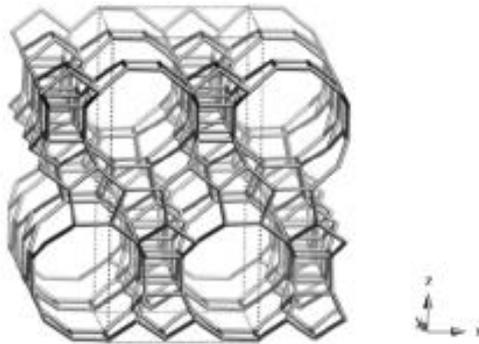


Figura 5.1: Estructura de la zeolita beta vista por la dirección [010].

5.2. Síntesis y/o preparación de los catalizadores

Los diferentes catalizadores basados en zeolita beta con Cu y Co estudiados en este capítulo se han preparado por el método convencional de intercambio iónico y por síntesis directa, y se han nombrado como beta-Cu (X) o beta-Co (X), siendo X el método de preparación de las muestras, indicando II (intercambio iónico) y SD (síntesis directa). La zeolita beta ácida comercial (CP811 de relación Si/Al = 12,5, suministrada por Zeolyst Int.) se ha utilizado como catalizador de referencia (H-beta).

Para realizar el intercambio iónico con Cu y Co (fig. 5.2) se ha empleado la zeolita beta comercial (CP811), que en primer lugar se intercambia con una disolución 0,04 M de NaNO_3 para facilitar el posterior intercambio iónico con Cu o Co y se deja secar a 100°C durante 3 h. A continuación, la zeolita se pone en contacto en agitación durante 24 h con una disolución que contiene la cantidad apropiada de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para obtener el nivel de intercambio iónico deseado. En todos los experimentos se ha mantenido una relación sólido/líquido = 1/150 y una relación Cu:Al o Co:Al = 2:1. El intercambio iónico de cobalto se ha realizado a 80°C , mientras que para el cobre se ha realizado a temperatura ambiente. Tras el intercambio, la disolución se filtra y el sólido obtenido se seca a 100°C y se calina a 450°C durante 4 h según la rampa de calcinación de la figura 5.2.

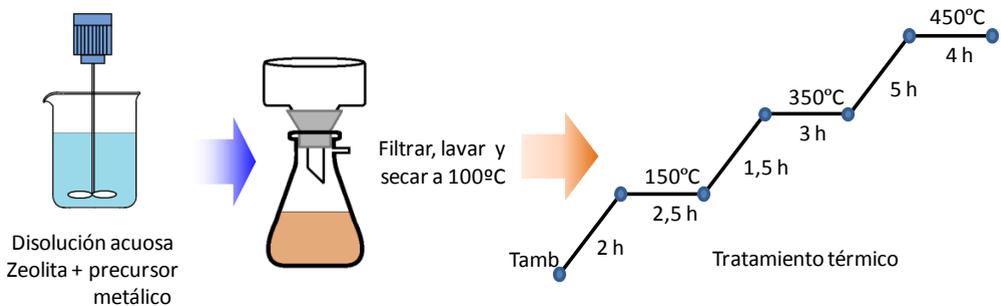


Figura 5.2: Esquema de intercambio iónico de una zeolita.

Las muestras de zeolita beta donde el Cu y el Co se han introducido según el proceso de síntesis hidrotermal se han preparado en el Instituto de Tecnología Química de Valencia mezclando las cantidades apropiadas de hidróxido de tetraetilamonio, agua desionizada y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A continuación, se añade tetraetilortosilicato (TEOS) y la mezcla se agita a 25°C durante 6,5 h, permitiendo la evaporación de etanol que se genera durante la hidrólisis del TEOS. Después, se añade ácido fluorhídrico y el sólido obtenido se mete dentro de un autoclave de acero inoxidable recubierto de fundas internas de teflón y se calienta a 140°C (temperatura de cristalización de la zeolita) mientras gira a 60 rpm. Tras 39 h en esas condiciones, el autoclave se enfría rápidamente y el contenido se filtra y se lava con agua desionizada y se calina a 580°C durante 3 h [29].

5.3. Caracterización de los catalizadores

Estos materiales se han caracterizado por distintas técnicas: adsorción de N₂, análisis químico, DRX, NH₃-TPD y H₂-TPR, y los resultados se muestran a continuación.

Adsorción de N₂ y análisis químico

En la tabla 5.1 se presentan los resultados de área superficial, volumen de poro y la composición elemental de las muestras preparadas en este capítulo. Tal y como se observa, el área BET de todas las muestras es muy alta y varía entre 440 y 590 m²/g.

Catalizador	Relación molar Si/Al	% en peso Me ²⁺	% intercambio iónico	Área BET (m ² /g)	Volumen mesoporo (cm ³ /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)
H-beta	12,5	-	-	587	0,358	0,184
beta-Cu (II)	10,8	3,16	68,4	572	0,359	0,175
beta-Co (II)	10,7	1,97	53,3	586	0,357	0,178
beta-Cu (SD)	(sin Al)	2,44	-	444	0,062	0,197
beta-Co (SD)	(sin Al)	1,18	-	441	0,034	0,206

Tabla 5.1: *Propiedades físico-químicas de las zeolitas.*

Los valores de área más elevados se corresponden con los catalizadores preparados por intercambio iónico, mientras que el área superficial de las muestras preparadas por síntesis directa es más bajo. Estos valores están relacionados directamente con el tamaño de cristal de las muestras. Así, las preparadas por intercambio iónico proceden de una zeolita beta comercial, que tiene un tamaño de cristal pequeño y por tanto un volumen de mesoporo (interparticular) grande, lo que les confiere una gran área superficial externa y por tanto una mayor área superficial total. En cambio, las preparadas por síntesis directa presentan un tamaño de cristal grande, de ahí que tengan un tamaño de mesoporo muy pequeño y por tanto toda el área superficial procede únicamente del volumen de microporo, por lo que su área superficial externa es baja y su área superficial total es menor que en las otras zeolitas.

Por otro lado, se observa que los catalizadores preparados por intercambio iónico conservan el volumen de microporo y área superficial de la zeolita de partida (H-beta), indicando que no se ha modificado la estructura de la zeolita durante el proceso de intercambio iónico y calcinación del catalizador.

Difracción de Rayos X

Las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) tras ser calcinadas y los resultados se muestran en la figura 5.3. Se puede observar que todas ellas exhiben un patrón de difracción con los mismos picos principales a $2\theta = 7.1, 7.8, 13.5, 14.6, 21.4, 22.4, 25.3, 27.1, 28.8, 29.6$ y 33.3° , que se corresponden con una estructura de zeolita tipo BEA [4].

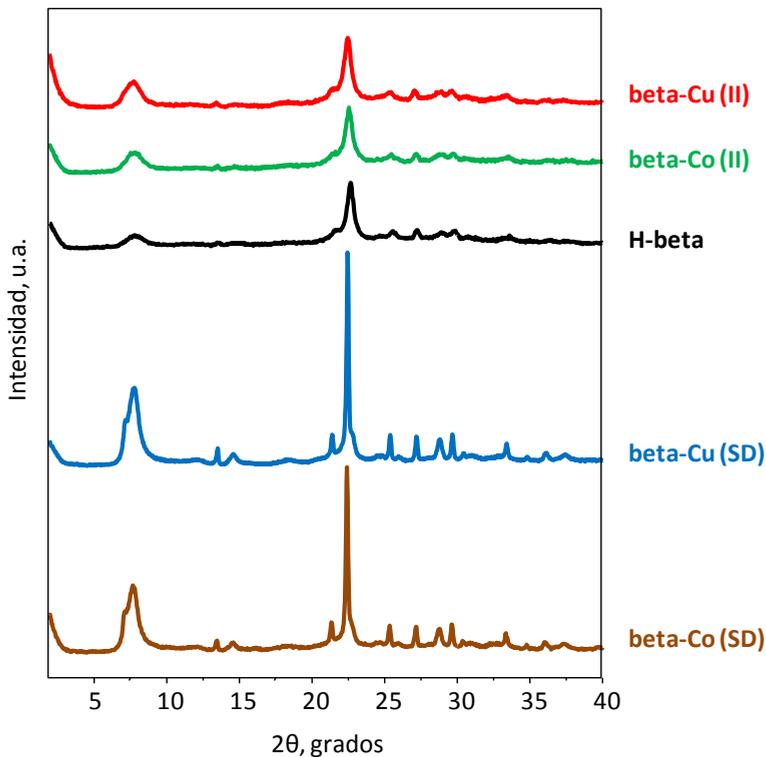


Figura 5.3: DRX de las zeolitas H-beta, beta-Cu y beta-Co tras calcinar.

No obstante, los picos de difracción de las muestras preparadas por síntesis directa con Cu y Co son mucho más definidos que los de las muestras preparadas a partir de zeolita comercial, debido a su mayor tamaño de cristal (mayor cristalinidad), lo que tal como se ha visto en la tabla 5.1, genera una menor área superficial. En ninguno de los difractogramas de la figura 5.3 se observan picos asociados al cobre o al cobalto, indicando que las especies de cobre y cobalto tienen un tamaño de partícula inferior a 3 nm y que están bien dispersas sobre la superficie del catalizador [31].

Desorción de NH₃ a temperatura programada

Los perfiles de NH₃-TPD de las zeolitas se han determinado por espectrometría de masas ($m/e = 15$) y se muestran en la figura 5.4 y en la tabla 5.2.

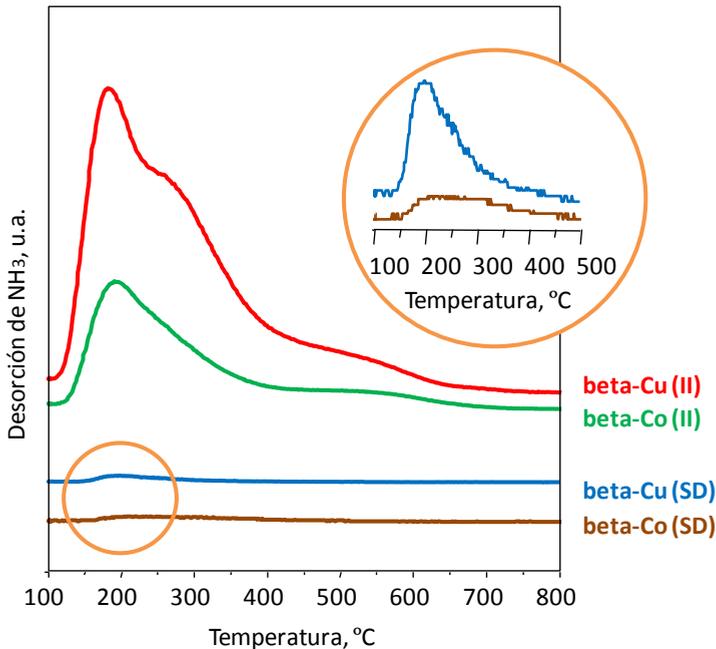


Figura 5.4: Perfiles de NH₃-TPD de las zeolitas.

Si se comparan los perfiles de desorción de amoníaco de las muestras preparadas por intercambio iónico (II) y por síntesis directa (SD), se observa que la acidez total del

catalizador (determinada por el área total del gráfico) es muy baja cuando se preparan las muestras por síntesis directa ya que no hay Al, y la posible acidez que se generaría por la incorporación del Cu o del Co en la estructura de la zeolita no se aprecia, lo que parecería indicar que no todo el Cu o el Co está en la red de la zeolita.

Catalizador	NH ₃ adsorbido ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}$ /g)
beta-Cu (II)	1606
beta-Co (II)	1156
beta-Cu (SD)	78
beta-Co (SD)	47

Tabla 5.2: Resultados de TPD (NH₃ adsorbido) de las zeolitas.

Por el contrario, la acidez de los catalizadores intercambiados es muy alta, pues la presencia de Al en red en estos materiales genera centros ácidos tipo Lewis y además, al no estar la zeolita totalmente intercambiada habrá también centros ácidos Brönsted. El perfil de desorción de NH₃ de estos catalizadores muestra un pico de desorción principal que puede desdoblarse en dos componentes, una entre 200-220°C asociada a centros ácidos débiles (Lewis o Brönsted) y otra entre 250-300°C asociada a centros ácidos fuertes tipo Brönsted. Cabe destacar la elevada capacidad de adsorción de NH₃ de la zeolita beta intercambiada con Cu, que podría estar relacionada no sólo con una mayor acidez del catalizador, sino también con una mayor interacción del Cu intercambiado con el amoníaco (complejos cobre-amina) [12, 32].

Reducción con H₂ a temperatura programada

En la figura 5.5 se presentan los resultados de H₂-TPR de las zeolitas estudiadas. Las zeolitas con Cu presentan dos picos de reducción que pueden asociarse a la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ y del Cu⁺ a Cu⁰ [33, 34]. La muestra intercambiada presenta el primer pico alrededor de 190°C y el segundo pico alrededor de 450°C, mientras que en la muestra preparada por síntesis directa los picos aparecen a 225 y 280°C, respectivamente. Además, se observa que los picos

de reducción de la muestra intercambiada son mucho más anchos e intensos y que la reducción del segundo pico aparece a temperaturas más elevadas que en el caso de la muestra preparada por síntesis directa. Esto parecería indicar que existe una elevada interacción del Cu^+ con el Al del soporte en las muestras preparadas por intercambio iónico. Por contra, en la muestra beta-Cu (SD), al no contener Al, no existe esta interacción y el cobre (I) se reduce a temperaturas inferiores.

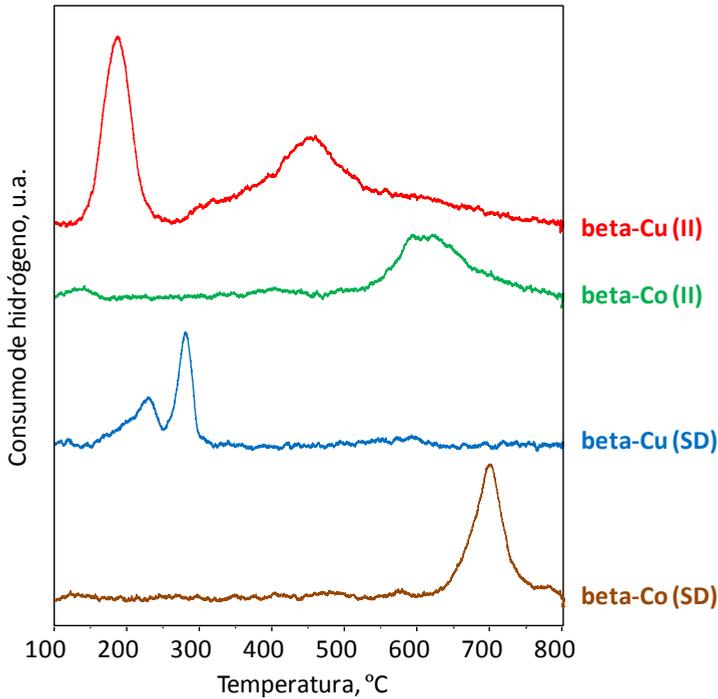


Figura 5.5: Perfiles de H_2 -TPR de las zeolitas.

Por otra parte, las muestras que contienen Co presentan una banda de reducción entre 550-750°C que puede atribuirse a la reducción del óxido de cobalto Co_3O_4 [35, 36] o de especies de Co^{2-x} [37]. Se observa que cuando la zeolita se prepara por el método de síntesis directa el pico de reducción es más estrecho y definido y está desplazado ligeramente hacia temperaturas más elevadas respecto que el de la muestra intercambiada, lo que indicaría que aparecen unas especies de cobalto más homogéneas que las observadas en la muestra intercambiada.

Si se cuantifica el H₂ consumido y se compara con la cantidad de metal reducible presente en el catalizador, es posible comprobar si la reducción ha sido completa a los 800°C. Estos datos se muestran en la tabla 5.3. Para las zeolitas con Cu, una relación molar H₂/Cu cercana a 1 significaría, de acuerdo a la estequiometría, que todo el Cu²⁺ se ha reducido a Cu⁰. En la tabla se observa que la relación H₂/Cu del catalizador beta-Cu (II) es de 1,17 lo que indica que todo el Cu²⁺ se ha reducido a Cu⁰ en este catalizador, sin embargo la relación H₂/Cu del catalizador beta-Cu (SD) es de 0,33 indicando que no todo el metal se ha reducido, probablemente porque al introducir el cobre en el proceso de síntesis hay una parte importante de cobre que no puede reducirse fácilmente debido a la alta interacción con su entorno. Por otra parte, en los catalizadores con Co si todo el cobalto estuviera como Co₃O₄ sería necesaria una relación molar H₂/Co cercana a 1,33 para reducir todo el Co, de acuerdo a las ecuaciones 5.1 y 5.2:



En este caso, la relación H₂/Co de los catalizadores beta-Co (II) y beta-Co (SD) son 0,57 y 0,79 respectivamente, indicando en ambos casos que o bien sólo ha tenido lugar la primera fase de la reducción (ec. 5.1) y no se ha llegado a formar Co⁰, o que el Co está como especies de Co^{2-x} [37].

Catalizador	Consumo de H ₂ (mmol H ₂ /g)	Relación H ₂ /(Cu o Co)
beta-Cu (II)	0,58	1,17
beta-Co (II)	0,19	0,57
beta-Cu (SD)	0,13	0,33
beta-Co (SD)	0,16	0,79

Tabla 5.3: Resultados de TPR (consumo de H₂) de las zeolitas.

5.4. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)

Actividad catalítica

En la figura 5.6 se compara la actividad catalítica de las zeolitas beta preparadas por síntesis directa con Cu y Co, con la actividad obtenida con la zeolita beta ácida (H-beta) y con un ensayo en blanco.

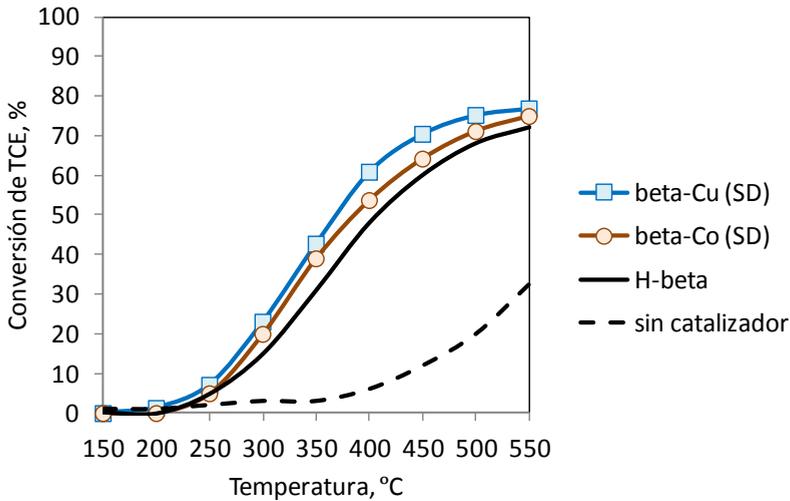


Figura 5.6: Actividad de las zeolitas preparadas por síntesis directa con Cu y Co en la oxidación de TCE.

Tal y como se observa, en ausencia de catalizador no hay conversión por debajo de 400°C y a 550°C la mayor conversión alcanzada es del 33%. Por el contrario, en presencia de la zeolita H-beta la conversión de TCE comienza a 250°C y se eleva hasta el 72% a 550°C, siendo la $T_{50\%} = 410^\circ\text{C}$. Por otra parte, la actividad de los catalizadores preparados con Cu y Co por síntesis directa es un poco mejor que la obtenida con la zeolita ácida, siendo el catalizador con Cu ligeramente más activo que el de Co.

En la figura 5.7 se compara la actividad catalítica de las zeolitas beta preparadas por intercambio iónico con Cu y Co, con la actividad obtenida con la zeolita beta ácida (H-beta) y con el ensayo en blanco.

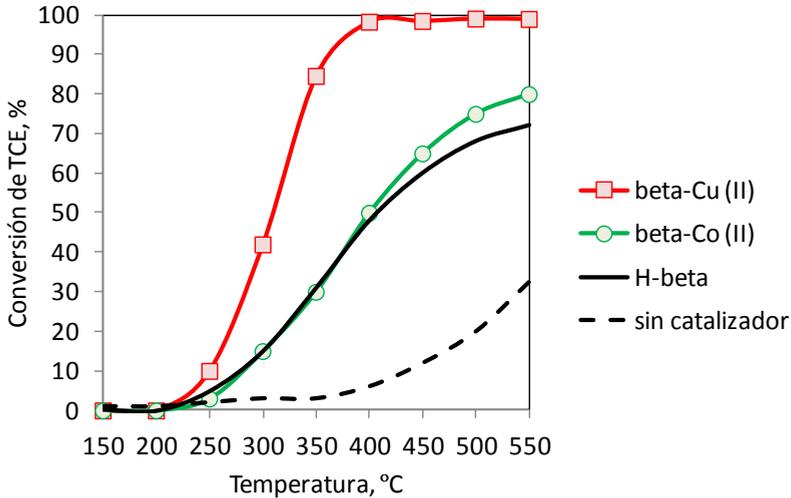


Figura 5.7: Actividad de las zeolitas preparadas por intercambio iónico con Cu y Co en la oxidación de TCE.

La actividad de la zeolita intercambiada con Co es muy similar a la de la zeolita de referencia y la única diferencia se observa a temperaturas superiores a 400°C, donde la zeolita con Co presenta una mayor actividad. Por contra, la zeolita intercambiada con Cu es mucho más activa que las otras zeolitas en todo el rango de temperaturas estudiado y presenta una $T_{50\%} = 310^\circ\text{C}$ y una $T_{90\%} = 360^\circ\text{C}$.

Para explicar estos resultados, se ha comparado la actividad de los catalizadores con alguna de las características estudiadas. En la tabla 5.4 se muestran la cantidad de NH_3 adsorbido en los experimentos de TPD, que puede relacionarse con sus propiedades ácidas, la cantidad de H_2 consumido durante los experimentos de TPR en relación a su contenido en Cu o Co, que puede relacionarse con la facilidad de los catalizadores para reducirse, y la actividad de los catalizadores expresada como $T_{50\%}$.

Catalizador	Reducibilidad		Propiedades ácidas	Actividad catalítica
	mmol H_2 /g	relación H_2/Me^{2+}	$\mu\text{mol } NH_3$ /g	$T_{50\%}$ (°C)
H-beta			1246 (Altas)	410°C (Baja)
beta-Cu (II)	0,58 (Alta)	1,17	1606 (Altas)	310°C (Alta)
beta-Co (II)	0,19 (Baja)	0,57	1156 (Altas)	400°C (Baja)
beta-Cu (SD)	0,13 (Baja)	0,33	78 (Bajas)	370°C (Baja)
beta-Co (SD)	0,16 (Baja)	0,79	47 (Bajas)	390°C (Baja)

Tabla 5.4: Comparación de resultados de las zeolitas con Cu y Co.

Tal como se refleja en la cantidad de NH_3 adsorbido, la zeolita H-beta tiene una elevada acidez, pero su actividad es la más baja. Por contra, las muestras preparadas por síntesis directa tienen una acidez muy baja, sin embargo presentan una actividad un poco superior a la obtenida con la H-beta. La zeolita intercambiada con Co también presenta una elevada acidez pero su actividad es similar a la obtenida con la H-beta. La zeolita intercambiada con Cu es la que más cantidad de NH_3 adsorbe y es la más activa. Este comportamiento sugiere que las propiedades ácidas no son las únicas que determinan la actividad catalítica de estos catalizadores. La otra característica estudiada es la relación H_2 consumido/ Me^{2+} , que da una idea de la facilidad para reducirse que tienen los centros metálicos y por tanto, de su actividad redox. Tal como se observa en la tabla, la zeolita más activa (beta-Cu (II)) es la que tiene una relación mayor, indicando que las propiedades redox de este material son muy importantes. Estos resultados confirmarían la hipótesis de que para que una zeolita sea activa debe combinar unas propiedades ácidas con centros con propiedades redox, pues los centros ácidos facilitan la adsorción de la molécula de TCE y la función metálica (redox) su oxidación.

Estos resultados concuerdan con diversos estudios [24, 38, 39] que sugieren que la descomposición de TCE ocurre en varias etapas, de modo que en primer lugar, la molécula de TCE se adsorbe sobre los centros ácidos del catalizador y reacciona con los grupos OH de la superficie del catalizador dando lugar a intermedios de reacción que pueden seguir oxidándose en presencia de especies activas de oxígeno hasta convertirse en CO_x , HCl, Cl_2 and H_2O . Esta oxidación se da siguiendo el mecanismo descrito por Mars-van Krevelen [40],

según el cual las especies de oxígeno activo del óxido metálico oxidan las moléculas orgánicas y posteriormente, esta vacante de oxígeno se regenera mediante el oxígeno presente en la fase gas. Así, ocurre un ciclo redox en la superficie del catalizador que determina tanto la actividad como la selectividad de la reacción.

Distribución de productos

En todos los casos, los principales productos de oxidación obtenidos con las zeolitas en la descomposición del tricloroetileno han sido dióxido de carbono (CO_2) y cloruro de hidrógeno (HCl). En menor medida se ha obtenido monóxido de carbono (CO) y se han detectado pequeñas cantidades de otros subproductos clorados de reacción en la corriente de gases, siendo la más significativa la presencia de tetracloroetileno (C_2Cl_4). A altas temperaturas se ha detectado también la presencia de cloro (Cl_2).

En la figura 5.8 se presenta la distribución de los principales productos de la reacción de oxidación de TCE del catalizador más activo de todos los estudiados en este apartado, la zeolita intercambiada con Cu.

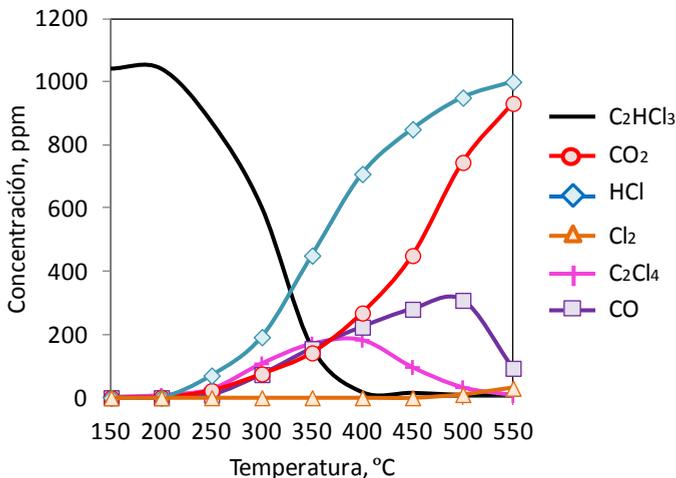


Figura 5.8: Distribución de productos (ppm) de la zeolita beta-Cu (II) en la oxidación de TCE.

Tal como se observa, la formación de CO_2 se ve favorecida a medida que aumenta la temperatura de reacción. Lo mismo ocurre con la formación de CO hasta 500°C , temperatura en que empieza a disminuir, y cuya presencia ha sido también descrita en otros trabajos que estudian la oxidación de TCE con zeolitas [14]. Entre los productos clorados, el HCl es el producto de reacción mayoritario, al igual que ocurría con los bronceos (cap. 4).

El balance de hidrógeno de productos y reactivos es superior al 80% en todos los casos a todas las temperaturas. Sin embargo, el balance de cloro y carbono no es completo para ninguno de los catalizadores una vez alcanzan alrededor de un 50% de conversión. La falta de carbono puede deberse a la deposición de coque en la superficie del catalizador, pues los catalizadores se han oscurecido ligeramente tras reacción y un análisis del contenido en carbono del catalizador antes y después de la prueba confirma la presencia de pequeñas cantidades de carbono, lo que también se ha descrito en trabajos previos [14, 19, 41]. La falta de cloro puede estar relacionada con el hecho de que tras la reacción con los catalizadores beta-Cu (II) y beta-Cu (MF) se ha observado la aparición de una película de partículas muy fina de color amarillo azulado en las paredes internas del reactor sugiriendo la formación de oxocloruros de cobre a altas temperaturas. Este mismo hecho ha sido descrito por Padilla *et al.* [42] al utilizar óxidos de cromo soportados como catalizadores en reacciones similares.

Estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de estos catalizadores se ha estudiado haciendo una reacción de larga duración a una temperatura constante. Los resultados obtenidos con el catalizador más activo, beta-Cu (II), a 300°C , temperatura a la cual se había alcanzado alrededor de un 50% de conversión con este catalizador, se muestran en la figura 5.9. Se puede observar que el catalizador es estable a 300°C durante 70 h sin sufrir ninguna desactivación importante, probablemente porque esta temperatura no es suficientemente elevada para empezar a formar coque y/o oxocloruros de cobre que puedan desactivar el catalizador. Así, podemos afirmar que la zeolita intercambiada con Cu es un catalizador activo y estable para la oxidación de TCE.

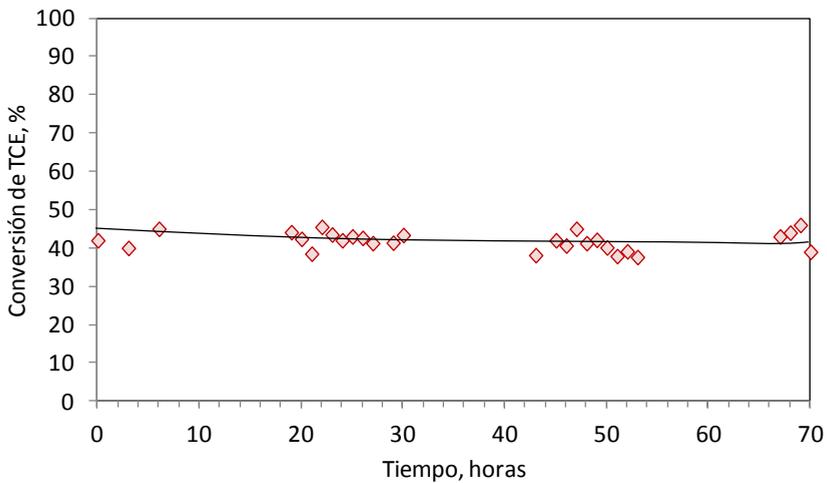


Figura 5.9: Actividad de la zeolita beta-Cu (II) a 300°C durante 70 horas en la oxidación de TCE.

5.5. Conclusiones parciales

En este apartado se ha estudiado la actividad catalítica de la zeolita beta con Cu y Co preparada por dos métodos distintos: intercambio iónico y síntesis directa. Todos los catalizadores presentan una actividad elevada para la eliminación de TCE en el intervalo de temperaturas estudiado. Sin embargo, el método de preparación de los catalizadores zeolíticos influye en sus propiedades catalíticas, siendo el catalizador de Cu preparado por intercambio iónico el más activo. Así, la zeolita beta intercambiada con Cu tiene una $T_{50\%} = 310^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 360^{\circ}\text{C}$, probablemente debido a una combinación óptima de propiedades ácidas y de propiedades redox. Este catalizador es estable a 300°C durante 70 h y los principales productos de oxidación obtenidos en la descomposición del tricloroetileno han sido CO_2 y HCl, y en menor medida CO y Cl_2 , lo que permite afirmar que este catalizador es más selectivo hacia CO_2 que los bronceos estudiados en el capítulo anterior.

5.6. Bibliografía

- [1] P. Bosch *et al.*, Serie: Ciencia para todos, La zeolita, una piedra que hierve, México, 1997.
- [2] P. Higuera *et al.*, Mineralogía y geoquímica ambiental.
- [3] Aplicaciones de las zeolitas, <http://www.lenntech.com/espanol/zeolitas-aplicaciones.htm>.
- [4] International Zeolite Association, <http://www.iza-online.org/>.
- [5] E. Gutiérrez Ríos, Química Inorgánica, Reverté, Madrid, 1978.
- [6] C. Martínez *et al.*, Coordination Chemistry Reviews, 255 (2011) 1558.
- [7] R.G. Bell *et al.*, Zeolites, 12 (1992) 870.
- [8] A. Corma, Chemical Reviews, 95 (1995) 559.
- [9] S. Al-Khattaf *et al.*, Applied Catalysis A: General, 305 (2006) 21.
- [10] M.L. Kantam *et al.*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 225 (2005) 15.
- [11] H. Vinek *et al.*, Journal of Molecular Catalysis, 64 (1991) 23.
- [12] B. Pereda-Ayo *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 420.
- [13] J.R. González-Velasco *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 24 (2000) 233.
- [14] J.R. González-Velasco *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 24 (2000) 33.
- [15] R. López-Fonseca *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 30 (2001) 303.
- [16] R. López-Fonseca *et al.*, Studies in Surface Science and Catalysis, 135 (2001) 4995.
- [17] R. López-Fonseca *et al.*, Journal of Catalysis, 209 (2002) 145.
- [18] A. Aranzabal *et al.*, Journal of Catalysis, 296 (2012) 165.
- [19] S. Chatterjee *et al.*, Catalysis Today, 11 (1992) 569.
- [20] S. Chatterjee *et al.*, Journal of Catalysis, 138 (1992) 179.
- [21] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, Journal of Catalysis, 218 (2003) 148.
- [22] C.I. Meyer *et al.*, Journal of Hazardous Materials, 190 (2011) 903.
- [23] D. Divakar *et al.*, Catalysis Today, 176 (2011) 357.
- [24] Q. Huang *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 115–116 (2012) 179.
- [25] R. López-Fonseca *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 45 (2003) 13.
- [26] R. López-Fonseca *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 41 (2003) 31.
- [27] G. Salek *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 1.
- [28] M. Moreno-González *et al.*, Catalysis Today, 227 (2014) 123.
- [29] M.A. Camblor *et al.*, Chemical Communications, (1996) 2365.
- [30] M.A. Camblor *et al.*, Zeolites, 11 (1991) 202.
- [31] L. Ren *et al.*, Chemical Communications, 47 (2011) 9789.

- [32] U. De La Torre *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 207–208 (2012) 10.
- [33] C. Torre-Abreu *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 12 (1997) 249.
- [34] R. Bulánek *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 13.
- [35] T. Paryjczak *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 188 (1980) 254.
- [36] S.-J. Jong *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 126 (1995) 51.
- [37] C. Franch-Martí *et al.*, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 22.
- [38] M.M.R. Feijen-Jeurissen *et al.*, *Catalysis Today*, 54 (1999) 65.
- [39] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 269 (2004) 147.
- [40] P. Mars *et al.*, *Chemical Engineering Science*, 3, Supplement 1 (1954) 41.
- [41] S. Imamura *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28 (1989) 1449.
- [42] A.M. Padilla *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22 (1999) 107.

6. CATALIZADORES BASADOS EN HIDROCALCITAS



6. CATALIZADORES BASADOS EN HIDROTALCITAS

En este capítulo se ha estudiado la actividad de distintos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas (HT) como catalizadores para la oxidación de tricloroetileno.

6.1. Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs), también conocidos como hidrotalcitas (fig. 6.1), son compuestos sintéticos bidimensionales formados por capas alternas de hidróxidos metálicos cargados positivamente y de aniones cargados negativamente junto con moléculas de agua [1].

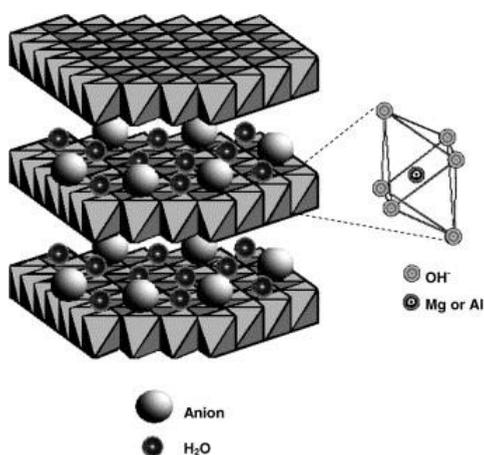
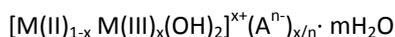


Figura 6.1: Representación esquemática de la estructura de un compuesto tipo hidrotalcita.

La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus bordes, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos de los cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el compuesto laminar adquiere una carga residual positiva. Para compensar esa carga positiva se requiere un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua.

La fórmula general que representa las hidrotalcitas es la siguiente:



donde M(II) es un ión metálico bivalente (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), M(III) es un ión metálico trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) y A^{n-} es el anión interlamina (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^-). El CO_3^{2-} es el anión más común en las hidrotalcitas por su afinidad de carga con la molécula y por su presencia en el ambiente. El valor de x en la fórmula representa la fracción de los cationes divalentes M(II) que son sustituidos por el metal trivalente M(III) en las láminas de los hidróxidos y usualmente tiene un valor de $0,20 < x < 0,35$ [2]. Para valores de x fuera de este rango se forman los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la hidrotalcita y las propiedades del catalizador ya no son las mismas. Por otro lado, los metales divalentes más habituales son aquellos cuyo radio iónico varía entre 0,65 Å (como el Mg) y 0,80 Å (como el Mn) mientras que el radio de los metales trivalentes tiene que estar comprendido entre 0,50 Å (como el Al) y 0,69 Å (como el Cr). Dependiendo de la naturaleza de los cationes metálicos (del par metálico divalente-trivalente), de la relación M^{2+}/M^{3+} y del tipo de aniones interlaminares, se puede obtener una gran variedad de materiales isoestructurados basados en hidrotalcitas con un amplio rango de propiedades físico-químicas.

La calcinación de las hidrotalcitas provoca diversos cambios importantes en el material que alteran sus propiedades transformando la hidrotalcita en lo que se conoce como óxido mixto. Así, si se tiene una hidrotalcita MgAl y se somete a un proceso de calcinación, se observa que hasta 150°C se produce una deshidratación de las moléculas de agua interlaminares, pero sin alterar la estructura laminar. Entre 300 y 500°C tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y la descomposición del carbonato, haciendo que se colapse la estructura laminar y entre 500 y 600°C se forma una solución sólida de Mg(Al)O. Al someter el material a temperaturas superiores, el óxido mixto se segrega formando MgO libre y la fase espinela $MgAl_2O_4$, la cual se caracteriza por su estructura metaestable y por una baja cristalinidad en el difractograma de rayos X respecto a la del óxido mixto [3, 4].

Una de las propiedades más características de las HT es lo que se denomina el efecto memoria o efecto “huella” [5]. Este consiste en la reconstrucción de la estructura laminar original “colapsada” durante el tratamiento térmico, al ser puestas en contacto con una solución que contenga aniones, los cuales pueden ser iguales o diferentes a los aniones de origen. La capacidad de adsorción de estos aniones dependerá de factores como la naturaleza y el radio iónico de los mismos o de la cantidad de agua interlaminar.

Los catalizadores preparados a partir de la calcinación controlada de las hidrotalcitas tienen múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea y su aplicación a nivel industrial se ha incrementado en los últimos años debido a su gran estabilidad térmica, elevada área superficial y por la facilidad para diseñar y modificar sus propiedades. En catálisis medioambiental, este tipo de materiales se han utilizado como catalizadores para la eliminación de óxidos de nitrógeno (NOx) [6], de óxidos de azufre (SOx) [7] y para la oxidación de algunos compuestos orgánicos volátiles [8-11]. No obstante, su uso para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles clorados no es muy habitual y sólo unos pocos autores los han utilizado tanto en reacciones de hidrogenación como de oxidación. Así, por ejemplo, Yun Fan *et al.* [12] estudiaron la decloración de hexaclorobenceno sobre espinelas $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, las cuales presentaban una elevada actividad catalítica consiguiendo una eficiencia de decloración superior al 90% a 300°C, observando que la actividad catalítica de estos materiales dependía de su contenido en cobre.

Meshesha *et al.* [13], también estudiaron diferentes catalizadores basados en hidrotalcitas del tipo Pd/NiMgAl para la hidrodecloración del tricloroetileno en fase gaseosa, comprobando que la eficiencia de los catalizadores dependía de la relación molar Ni/Mg/Al, de la temperatura de reducción y del mecanismo de deposición del metal noble en el soporte. Además, observaron que la selectividad a etileno aumentaba con la concentración de Ni metálico superficial y que el hecho de impregnar con Pd un catalizador de NiMgAl previamente reducido era una estrategia efectiva para mejorar la interacción Pd-Ni y así obtener una alta selectividad a la formación de etileno.

Más recientemente, de Rivas *et al.* [14] estudiaron la actividad de catalizadores del tipo Co_3O_4 preparados mediante diferentes rutas de síntesis para la oxidación del 1,2-dicloroetano en fase gas. Los resultados obtenidos mostraron que aunque los catalizadores eran activos y todas las rutas de síntesis llegaban a formar la misma fase del catalizador, existían diferencias muy grandes en cuanto a los valores de área superficial, tamaño de cristal o propiedades redox que tenían las muestras y esto influía en la actividad de los catalizadores, de tal forma que conseguir catalizadores con un tamaño de cristal pequeño junto con una elevada área superficial, eran factores clave para conseguir la máxima actividad.

En cualquier caso, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas presentan propiedades muy interesantes para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados como el pequeño tamaño de partícula, la elevada área superficial y la elevada dispersión de los metales que la conforman [15-17]. Es por ello que en este trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de algunos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas para la oxidación de tricloroetileno. En concreto, se han estudiado dos grupos de materiales, unos basados en hidrotalcitas Mg/Al y Ni/Al con Cu y otro basado en hidrotalcitas (Mg, Ni o Co)/ Me^{3+} donde $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ y/o Al^{3+} .

6.2. Síntesis de los catalizadores

Las hidrotalcitas utilizadas en este trabajo se han preparado por el método convencional de co-precipitación de hidróxidos (fig. 6.2). Así, las hidrotalcitas Cu/Mg/Al se han sintetizado a partir de dos disoluciones acuosas, una ácida y una básica. La ácida contiene nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y la básica, hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Las cantidades de cada uno de los compuestos se han ajustado para obtener la relación molar Cu:Mg:Al deseada. Cada una de las disoluciones se introduce en una jeringuilla de plástico y mediante una bomba perfusora se van añadiendo a un reactor de mezcla con agitación mecánica (para lograr una mezcla homogénea), a una velocidad de 20 ml/h a temperatura ambiente y a

presión atmosférica. El gel resultante se seca durante 18-24 horas a 60°C , tiempo durante el cual se produce el envejecimiento del gel. Según la cantidad de cobre que contenga la disolución ácida inicial, el color del gel puede ser de un color blanco azulado (para las muestras con bajo contenido en cobre) a pasar a un color negro azulado (para las muestras con alto contenido en cobre). Tras el envejecimiento, el sólido obtenido se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado tiene un valor de 7. Finalmente el sólido se seca y se calcina en aire a 550°C durante 6 horas, obteniendo así el óxido mixto derivado de la hidrotalcita de partida.

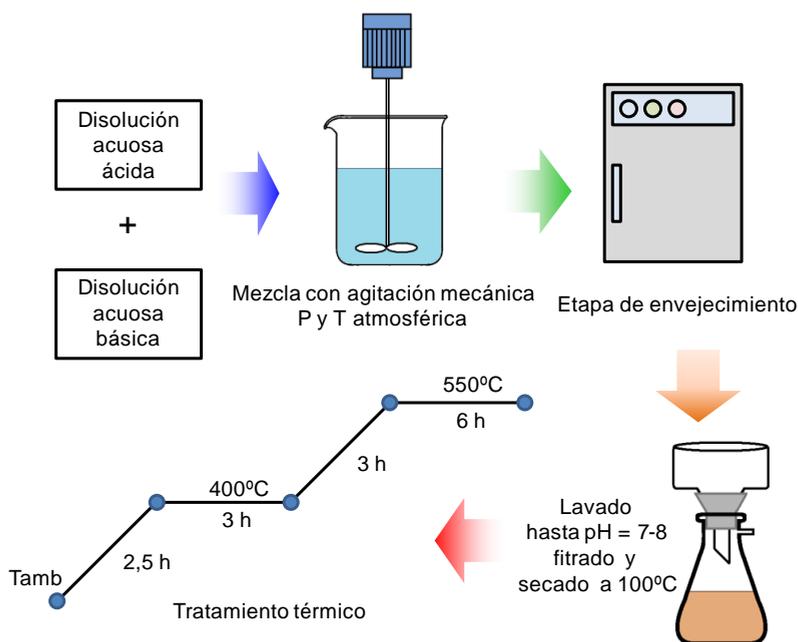


Figura 6.2: Esquema de síntesis de una hidrotalcita.

Las hidrotalcitas Cu/Ni/Al se han preparado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de México a partir de una disolución acuosa con una concentración 2,5 M que contiene nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y una segunda disolución acuosa con una concentración 1,86 M con hidróxido sódico (NaOH). Ambas disoluciones se mezclan ajustando el flujo de cada una de forma que el pH de la mezcla resultante se mantenga constante en un valor de 9. Las cantidades de cada uno de los compuestos se han ajustado para obtener la relación molar

Cu:Ni:Al deseada. El gel resultante se introduce en un autoclave de microondas durante 10 minutos operando a 2,45 GHz. La irradiación se fija a una potencia de 200 W y la temperatura a 80°C. El sólido final se recupera por decantación y se lava con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado tiene un valor de 8. Finalmente el sólido se seca a 60°C durante 24 horas y se calcina en aire a 550°C durante 6 horas, obteniendo así el óxido mixto derivado de la hidrotalcita de partida.

Por otra parte, las hidrotalcitas (Mg, Ni o Co)/Me³⁺ con Me³⁺ = Fe³⁺ y/o Al³⁺ se han sintetizado a partir de dos disoluciones acuosas. La primera contiene nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O), nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O) y/o MgCl₂ junto con nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O) y/o cloruro de hierro (FeCl₃) y la segunda, hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na₂CO₃). Las cantidades de cada uno de los compuestos se han ajustado para obtener la relación molar Me²⁺/Me³⁺ deseada. Ambas disoluciones se mezclan simultáneamente a una velocidad de 20 ml/h a temperatura ambiente, a presión atmosférica y con agitación mecánica. El gel resultante se seca durante 18-24 horas 60°C y posteriormente el sólido obtenido se filtra y se lava con agua destilada. Finalmente el sólido se seca y se calcina en aire a 550°C durante 6 horas, obteniendo así el óxido mixto derivado de la hidrotalcita de partida. En la tabla 6.1 se muestran todas las hidrotalcitas preparadas.

Catalizador	Relación molar	Catalizador	Relación molar
NiAl 41	Ni:Al = 4:1	MgFe	Mg:Fe = 3:1
CuNiAl 131	Cu:Ni:Al = 1:3:1	MgFeAl	Mg:Fe:Al = 3,75:0,25:0,75
CuNiAl 441	Cu:Ni:Al = 4:4:1	MgAl	Mg:Al = 4:1
MgAl	Mg:Al = 4:1	NiFe	Ni:Fe = 2:1
CuMgAl 131	Cu:Mg:Al = 1:3:1	NiFeAl	Ni:Fe:Al = 3:0,25:0,75
CuMgAl 441	Cu:Mg:Al = 4:5:1	NiAl 31	Ni:Al = 3:1
CuAl	Cu:Al = 4:1	CoFe	Co:Fe = 3:1
		CoFeAl	Co:Fe:Al = 3:0,25:0,75
		CoAl	Co:Al = 2:1

Tabla 6.1: Listado de las hidrotalcitas preparadas.

6.3. Hidrotalcitas Mg/Al y Ni/Al con cobre

En este apartado se ha estudiado la actividad catalítica de los óxidos mixtos Mg/Al y Ni/Al derivados de hidrotalcitas con cobre para la oxidación de tricloroetileno. Se han escogido estos materiales porque son estables, fáciles de sintetizar y sus propiedades se pueden modificar fácilmente al añadir distintas proporciones de otro metal con importantes propiedades redox como el cobre.

6.3.1. Caracterización de los catalizadores

Estos materiales se han caracterizado por distintas técnicas: adsorción de N_2 , análisis químico, DRX, FTIR, UV-vis y H_2 -TPR, y los resultados se muestran a continuación.

Adsorción de N_2 y análisis químico

En la tabla 6.2 se resume de forma comparativa algunas de las características físico-químicas de los catalizadores estudiados tras su calcinación a $550^\circ C$, como son el área superficial, el volumen de poro y la composición química de los mismos.

Catalizador	S_{BET} m^2/g	% en peso				Relación molar
		%Al	%Cu	%Ni	%Mg	
NiAl 41	171	5,1	-	46,1	-	Ni:Al = 4:1
CuNiAl 131	144	4,7	11,6	33,3	-	Cu:Ni:Al = 1:3:1
CuNiAl 441	106	2,7	26,2	24,5	-	Cu:Ni:Al = 4:4:1
MgAl	169	6,9	-	-	24,8	Mg:Al = 4:1
CuMgAl 131	168	13,0	19,5	-	29,9	Cu:Mg:Al = 1:3:1
CuMgAl 441	86	4,9	51,0	-	20,8	Cu:Mg:Al = 4:5:1
CuAl	92	4,9	47,1	-	-	Cu:Al = 4:1

Tabla 6.2: Propiedades físico-químicas de los catalizadores con cobre.

Tal y como se muestra en la tabla, el área superficial de todas las muestras es elevada y varía entre 85 y 175 m²/g, obteniéndose el mayor valor de área superficial con los catalizadores NiAl y MgAl. Se observa también que cuando se introduce cobre en los catalizadores, los valores de área BET tienden a disminuir [18]. Así, por ejemplo, el área superficial del catalizador NiAl es de 171 m²/g y a medida que se sustituye el Ni por el Cu el área va decreciendo, obteniéndose un valor de 106 m²/g para la muestra CuNiAl 441. Lo mismo ocurre con las hidrotalcitas Cu/Mg/Al, de tal manera que el catalizador con menor área superficial es el que sólo contiene cobre como metal divalente (CuAl), el cual tiene un área superficial de 92 m²/g.

Difracción de Rayos X

En las figuras 6.3 y 6.4 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores MgAl, NiAl, CuAl, CuNiAl y CuMgAl antes y después de ser calcinados. Antes de calcar (fig. 6.3), las muestras MgAl y NiAl presentan los picos de difracción característicos de una hidrotalcita preparada con sales de nitratos [19]. A medida que el Mg o el Ni son sustituidos por el Cu aumenta la anchura de los picos, lo que indica una menor cristalinidad de los catalizadores, que puede atribuirse tanto a un menor tamaño de cristal como a una variación del espacio interplanar.

Cuando el contenido en cobre de las muestras es muy elevado (muestras CuNiAl 441 y CuAl) aparecen dos picos nuevos en $2\theta = 10.4^\circ$ y 12.5° . El primero de ellos está asociado a una hidrotalcita intercambiada con nitratos mientras que el segundo es característico de una hidrotalcita intercambiada con hidróxidos. Esto puede estar relacionado con el proceso de síntesis, pues la irradiación de microondas durante la etapa de cristalización del material produce una difusión iónica selectiva que depende del tamaño y/o la carga del ión. Así, la muestra CuNiAl 441 presenta una distribución irregular del cobre y del níquel en las capas de la hidrotalcita: como el níquel difunde mejor que el cobre, el núcleo enriquecido con níquel se nitra, mientras que la periferia que está enriquecida con cobre, se hidroxila [19]. Resultados similares con otro tipo de hidrotalcitas se han descrito por Rivera *et al.* [20].

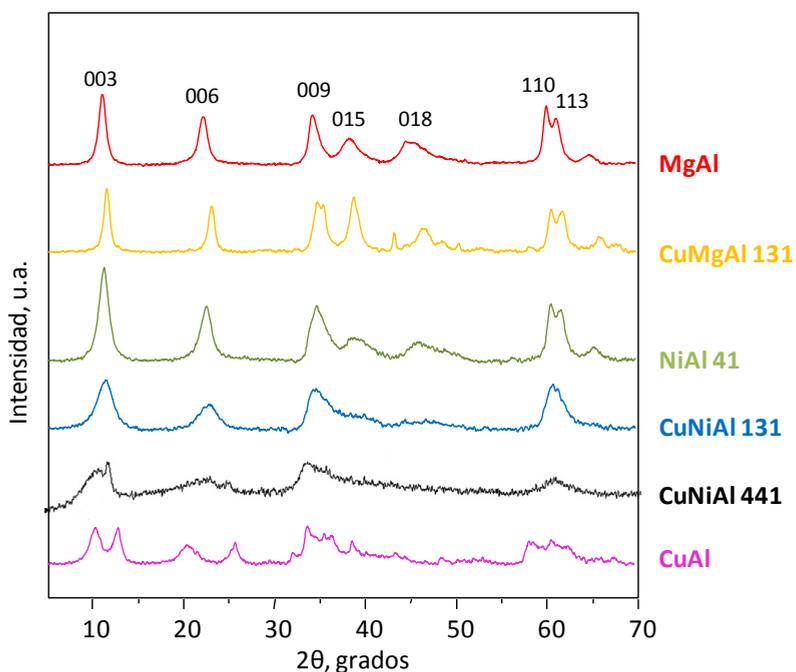


Figura 6.3: DRX de los catalizadores MgAl, CuMgAl, NiAl 41, CuNiAl y CuAl antes de calcinar.

Al calcinar las muestras se colapsa la estructura laminar y se forma el óxido mixto correspondiente. Esto se observa claramente en el difractograma de rayos X del catalizador MgAl (fig. 6.4), que muestra los picos correspondientes a una estructura tipo periclusa (JCPDS-ICDD 4-0829) a $2\theta = 36.8^\circ$, 43.1° , 62.6° , 75.2° y 78.9° . Estos picos aparecen ligeramente desplazados frente a los que presentaría un óxido de Mg puro debido a la incorporación del Al a la red del MgO y la consiguiente formación del óxido mixto. Análogamente, el catalizador NiAl presenta los picos típicos asociados al NiO a $2\theta = 37.2^\circ$, 43.2° , 62.8° , 75.4° y 79.4° . Los catalizadores que contienen cobre presentan además picos a $2\theta = 35.6^\circ$, 38.8° , 48.7° , 53.5° , 58.3° , 61.5° , 66.2° , 68.1° , 72.4° y 82.32° asociados al CuO, que son más intensos cuanto mayor es el contenido en cobre de las muestras.

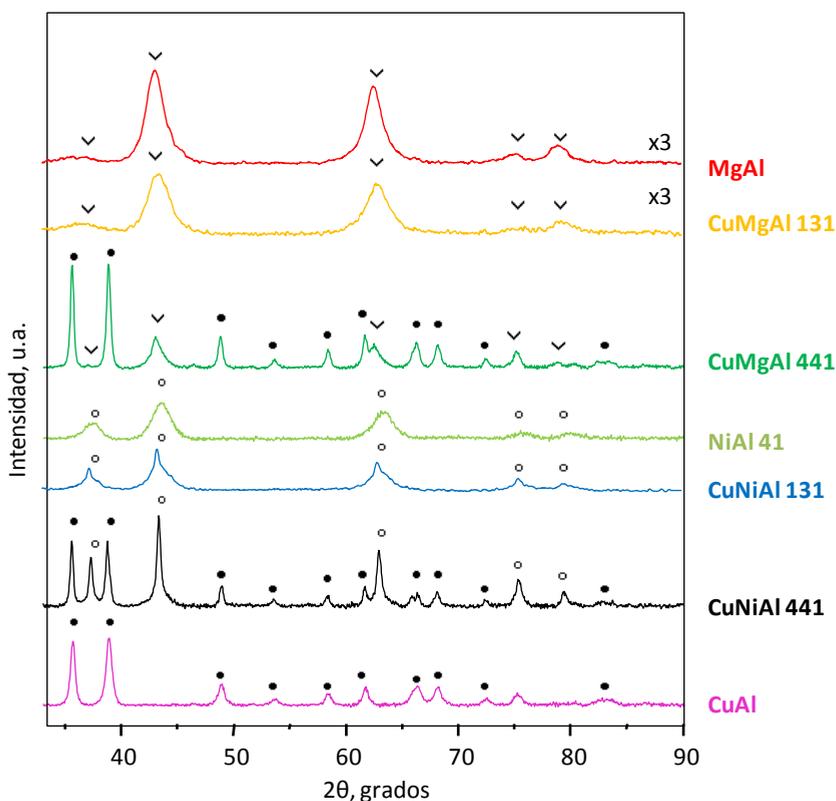


Figura 6.4: DRX de los catalizadores MgAl, CuMgAl, NiAl 41, CuNiAl y CuAl después de calcinar, siendo ∇ MgO, \bullet CuO y \circ NiO.

Espectroscopía infrarroja

En la figura 6.5 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras MgAl, CuMgAl, NiAl, CuNiAl y CuAl antes de calcinar. Como puede observarse, los espectros de las diferentes muestras son muy similares. La banda ancha sobre $3450\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ se corresponde con la vibración de elongación de grupos hidroxilo estructurales. Por otra parte, la banda alrededor de $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ es debida a los grupos OH provenientes de las moléculas de agua, y la banda correspondiente a los nitratos interlaminares aparece alrededor de $1380\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$. Por último, las bandas entre $500\text{ y }1200\text{ cm}^{-1}$ pueden asociarse a vibraciones metal-oxígeno [21]. Estos espectros son característicos de una fase hidrotalcita y junto con los

difractogramas de RX indican que los precursores de los distintos catalizadores (las hidrotalcitas) se han preparado correctamente.

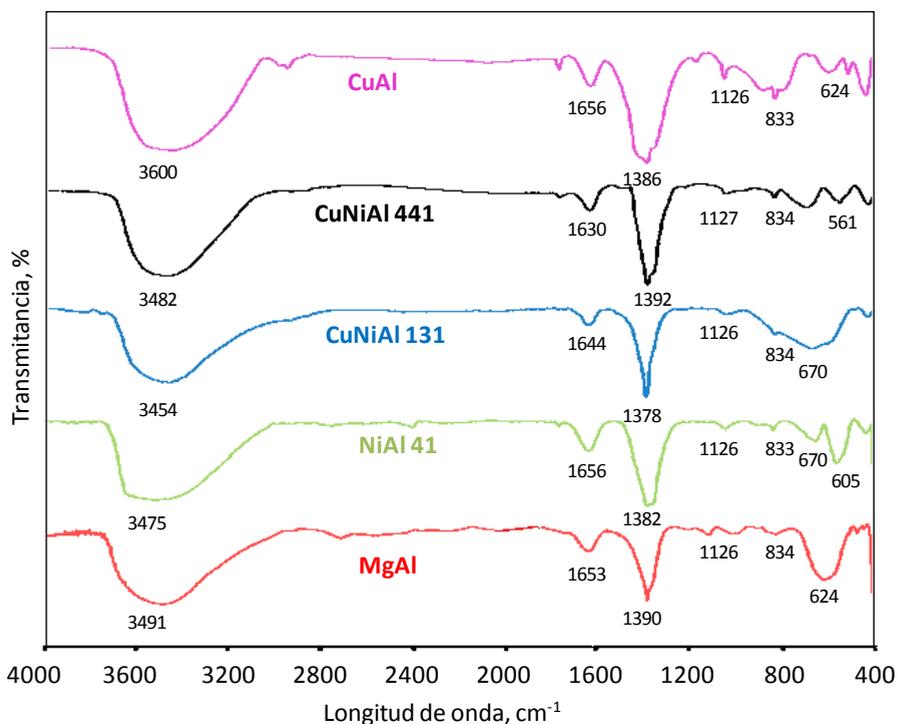


Figura 6.5: Espectros de FTIR de los catalizadores MgAl, CuMgAl, NiAl 41, CuNiAl y CuAl antes de calcinar.

Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

En la figura 6.6 se muestran los espectros de reflectancia difusa UV-vis de las muestras CuNiAl 441, CuAl, NiAl y CuMgAl 441 tras calcinar. El espectro de las muestras que contienen cobre corresponden a una estructura plana cuadrada [22]. El primer máximo sobre 260 nm está relacionado con transferencias de carga entre el ion Cu^{2+} mononuclear y el oxígeno. La banda alrededor de 355 nm puede asociarse a transferencias de carga entre especies Cu^{2+} y especies de oxígeno superficial que se encuentran en forma de *clusters* del tipo $[\text{Cu-O-Cu}]_n$ [23]. Estas dos bandas se observan en todas las muestras que contienen cobre aunque la

intensidad relativa de cada una de ellas es diferente en cada caso. Por otra parte, los catalizadores que contienen Ni presentan dos bandas de absorción a 725 y 420 nm características de especies Ni^{2+} coordinadas octaédricamente de NiO superficial, y una banda a 250 nm asociada a la banda de transferencia de carga [24].

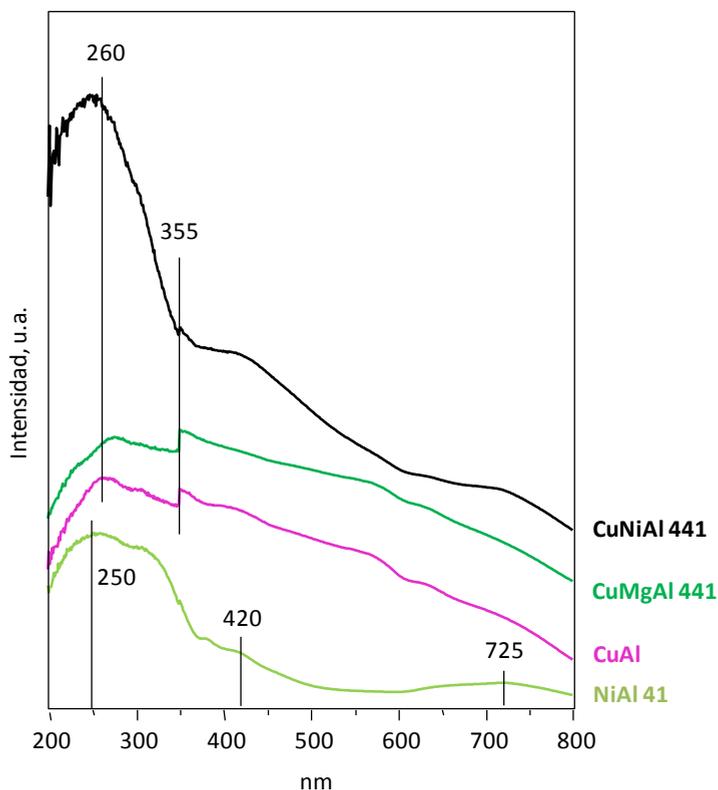


Figura 6.6: Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores CuNiAl 441, CuAl, CuMgAl 441 y NiAl 41 después de calcinar.

Reducción con H_2 a temperatura programada

Los perfiles de TPR de las diferentes muestras después de calcinar se muestran en la figura 6.7. El perfil de la muestra CuAl presenta un único pico de reducción a 232°C que puede asociarse a la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 [25], pues la forma y la temperatura de este pico es muy próxima a la del óxido de cobre puro (CuO), que aparece normalmente a 230°C [26].

Este resultado concuerda con los resultados obtenidos en el análisis de difracción de rayos X, donde se observa que en la muestra CuAl los picos que aparecen están asociados al CuO.

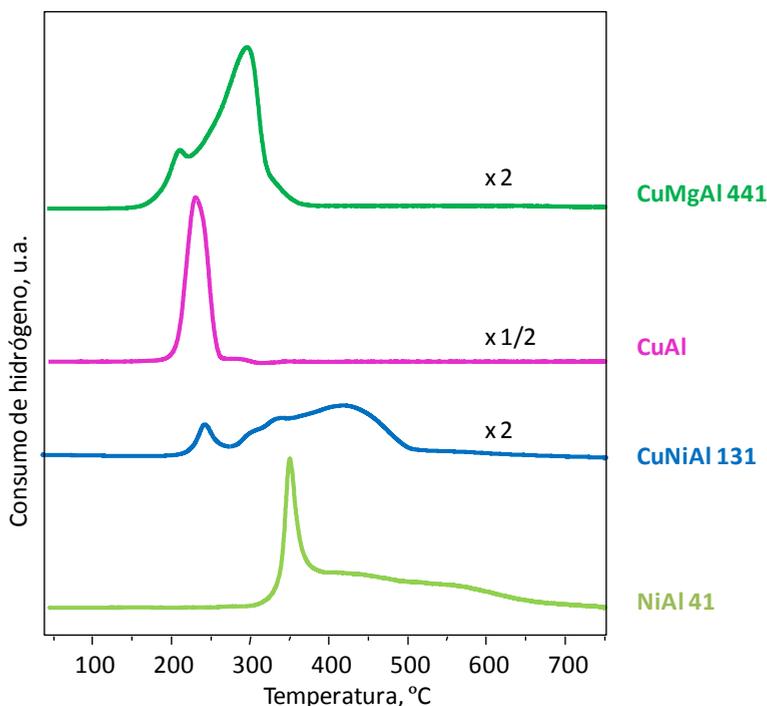


Figura 6.7: Perfiles de H_2 -TPR de los catalizadores CuMgAl 441, CuAl, CuNiAl 131 y NiAl 41 después de calcinar.

La sustitución parcial de átomos de cobre por átomos de magnesio (CuMgAl 441) da lugar al desdoblamiento del pico asociado a la reducción del Cu^{2+} al Cu^0 en dos picos, uno alrededor de $210^\circ C$ y otro centrado en $296^\circ C$. El primer pico puede asociarse a la reducción de especies de óxido de cobre altamente dispersas, incluyendo cationes de cobre aislados y pequeños *clusters* bi- o tridimensionales [27]. El segundo pico alrededor de $296^\circ C$ puede asignarse a la reducción a Cu^0 de partículas grandes de CuO tipo *bulk* formadas en el proceso de calcinación [28].

Por otra parte, el patrón de TPR de la muestra NiAl presenta el principal pico a $351^\circ C$, pero muestra además una banda ancha difusa con dos máximos, el primero alrededor de $440^\circ C$ y

el segundo sobre 570°C. El pico a 351°C puede asignarse a la reducción del níquel Ni^{2+} a Ni^0 [29-31]. Las otras bandas a temperaturas mayores son características de la reducción de diferentes tipos de Ni^{2+} interaccionando con el aluminio [32]. Por encima de 700°C no se observa ningún pico. Esto indica que en el proceso de calcinación de los catalizadores no se han formado especies de aluminato de níquel, hecho que se confirma también en los resultados de difracción de Rayos X (fig.6.5). La sustitución parcial de átomos de níquel por átomos de cobre (muestra CuNiAl 131), da lugar a un desplazamiento de los tres picos asociados a la reducción del níquel hacia temperaturas menores (de 351 a 300°C, de 440 a 335°C y de 570 a 420°C), indicando que la adición de cobre favorece la reducibilidad de las especies de níquel [33]. En esta muestra también se observa otro pico a 242°C asociado a la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 .

6.3.2. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)

Actividad catalítica

En la figura 6.8 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores Cu/Mg/Al y se compara con los resultados obtenidos en un ensayo en blanco.

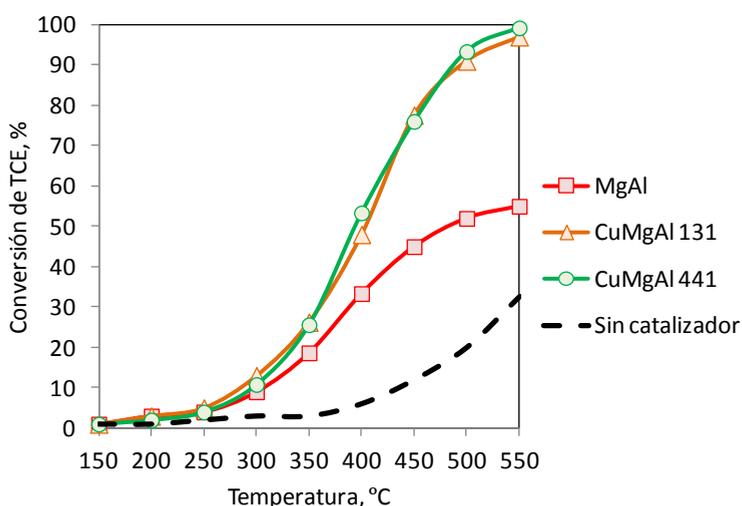


Figura 6.8: Actividad de los catalizadores (Cu)/Mg/Al en la oxidación de TCE.

Tal y como puede observarse, la actividad de los tres catalizadores es superior a la obtenida en el ensayo en blanco, aunque el catalizador MgAl presenta peores resultados que los obtenidos con las muestras que contienen cobre. Esto se puede deber, tal y como se ha descrito en bibliografía [34], a que para oxidar el TCE es necesaria la presencia de centros catalíticos ácidos y/o oxidantes. El óxido mixto MgAl es un material básico y con escasas propiedades oxidantes y por tanto no es de extrañar la baja actividad catalítica de este material para la oxidación del TCE.

Por el contrario, la actividad aumenta mucho cuando se añade cobre a la HT MgAl (muestras CuMgAl 131 y CuMgAl 441), probablemente por las propiedades redox del cobre, que favorecen la oxidación del compuesto clorado. No obstante, se observa que ambos catalizadores presentan una conversión de TCE muy similar independientemente de la cantidad de Cu, obteniendo en ambos casos una $T_{50\%}$ alrededor de 400°C y una $T_{90\%}$ alrededor de 500°C, lo que nos estaría indicando que no todo el cobre participa en la reacción de oxidación. Algunos autores como Tanasoi *et al.* [18] han observado los mismos resultados en la reacción de oxidación de metano; en su estudio, la actividad de las muestras que contienen cobre aumenta hasta contenidos en cobre del 10%, pero por encima de este valor, no se produce un aumento significativo de la actividad catalítica.

Por otra parte se ha estudiado la actividad de los óxidos mixtos Cu/Ni/Al y los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.9. Tal como se observa, la actividad del catalizador NiAl ($T_{50\%} = 420^\circ\text{C}$) es mayor que la actividad obtenida con la muestra MgAl ($T_{50\%} = 480^\circ\text{C}$) (fig. 6.8) en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto se debe a que contrariamente a lo que ocurre con el Mg, el Ni presenta propiedades redox que facilitan la oxidación del TCE.

Se observa también que del mismo modo que ocurría con los catalizadores con magnesio, la adición de cobre favorece la actividad del catalizador a bajas temperaturas ($T_{50\%} = 340^\circ\text{C}$). Esto puede estar relacionado con una interacción sinérgica entre el níquel y el cobre que mejora las propiedades redox del material y favorece la conversión a bajas temperaturas. Esta hipótesis se apoya en los datos obtenidos en el estudio de reducción a temperatura

programada (fig. 6.7) donde se observa que los picos asociados a la reducción del níquel aparecen a menores temperaturas en las muestras CuNiAl que en la muestra NiAl, indicando que existe una interacción entre el Cu y el Ni que favorece la reducibilidad del catalizador. Por otra parte, igual que ocurría con los catalizadores CuMgAl, se observa que en este caso tampoco existe una correlación directa entre el contenido en cobre y la actividad catalítica, obteniendo resultados de conversión muy similares con el catalizador que contiene un 11% de cobre (CuNiAl 131) y con el que contiene un 26% de cobre (CuNiAl 441).

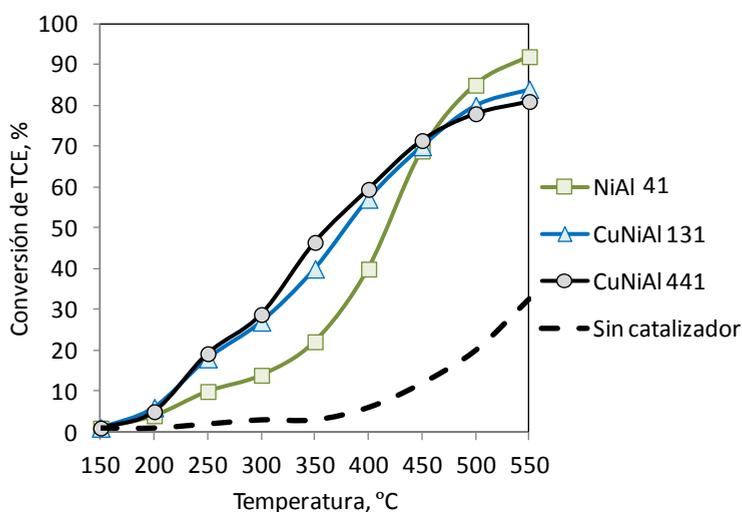


Figura 6.9: Actividad de los catalizadores (Cu)/Ni/Al en la oxidación de TCE.

Los resultados obtenidos muestran que la presencia del cobre mejora la actividad catalítica de este tipo de materiales para la reacción de oxidación de TCE, especialmente en los catalizadores Mg/Al. Sin embargo, se ha visto que la actividad del catalizador no sólo depende del contenido total en cobre sino que el resto de metales presentes en el catalizador juegan también un papel importante en su actividad catalítica. Así, el efecto sinérgico de la interacción Cu-Ni observado en el estudio de TPR se pone de manifiesto al comparar la actividad de los catalizadores CuMgAl 131 y CuNiAl 131 a bajas temperaturas (fig. 6.10), observando que éste último es más activo a temperaturas inferiores a 400°C.

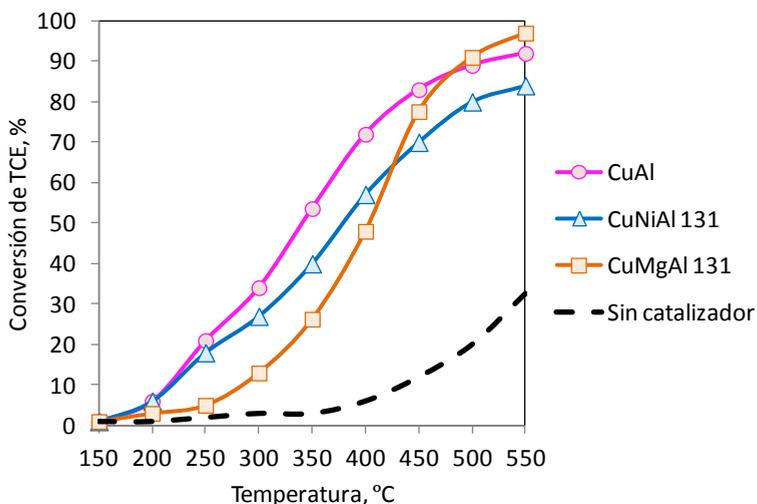


Figura 6.10: Actividad de los catalizadores CuAl, CuNiAl 131 y CuMgAl 131 en la oxidación de TCE.

El hecho de que la actividad del catalizador no dependa únicamente de su contenido en cobre se pone claramente de manifiesto al comparar la actividad de un catalizador donde el 100% del metal divalente es Cu (muestra CuAl) con la actividad obtenida con los catalizadores donde el 75% de átomos de cobre han sido sustituidos por átomos de níquel (CuNiAl 131) o magnesio (CuMgAl 131), observándose que aunque la muestra CuAl es la más activa, ésta presenta una actividad que es únicamente un poco mejor a la obtenida con las otras dos muestras. Esto pone de manifiesto que no sería necesario trabajar con hidrotalcitas con elevado contenido en cobre para obtener buenos resultados.

Distribución de productos

La figura 6.11 presenta la distribución de productos del catalizador CuMgAl 441 en la reacción de oxidación de TCE. Estos resultados son representativos de los obtenidos con el resto de catalizadores estudiados en este apartado. Tal como se observa, los principales productos de reacción son el cloruro de hidrogeno (HCl) y el dióxido de carbono (CO₂). En menor medida también se han obtenido tetracloroetileno (C₂Cl₄), cloro (Cl₂) y trazas de otros

subproductos clorados como clorometano, diclorometano y tetracloruro de carbono a temperaturas medias. No se ha detectado CO a ninguna de las temperaturas, indicando que a diferencia de lo que ocurría con los bronceos (cap. 4) y las zeolitas (cap. 5), este catalizador es más selectivo hacia CO_2 y la oxidación del TCE es total con los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas con cobre.

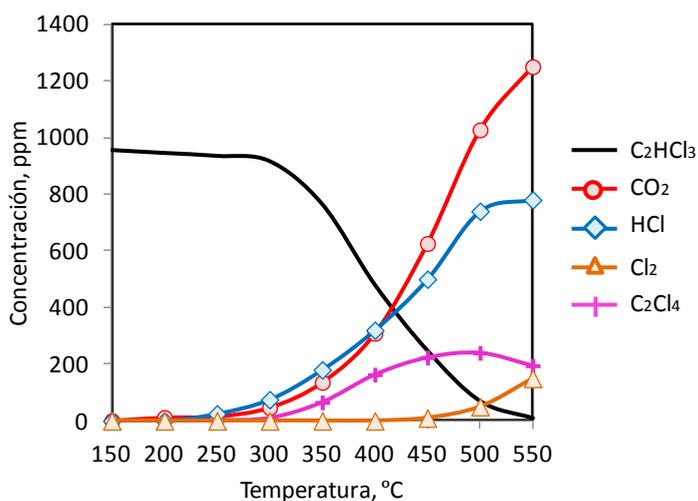
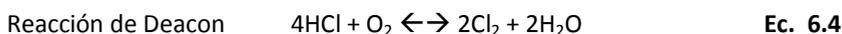


Figura 6.11: Distribución de productos (ppm) del catalizador CuMgAl 441 en la oxidación de TCE.

Se observa también que la distribución de productos varía con la temperatura de reacción, de forma que cuando el TCE empieza a descomponerse no se detecta Cl_2 y los principales productos clorados que se forman son HCl y C_2Cl_4 . La producción de HCl aumenta con la temperatura y lo mismo ocurre con la formación de C_2Cl_4 , que alcanza un máximo alrededor de los 500°C. A temperaturas más elevadas la formación de C_2Cl_4 decrece y empieza a aparecer Cl_2 , lo que indica que el Cl_2 es un producto final producido a partir de la oxidación del C_2Cl_4 . Algunos autores [35-37] también han detectado estos productos en esta reacción de oxidación. En concreto, González-Velasco *et al.* [36] proponen el siguiente esquema de reacción que también puede aplicarse a la distribución de productos obtenida en la figura 6.11:



De acuerdo con la ecuación 6.1, la reacción principal es la oxidación de tricloroetileno para formar CO_2 (ya que no se detecta la formación de CO a ninguna temperatura), HCl y Cl_2 . Sin embargo, entre $300\text{-}500^\circ\text{C}$, el Cl_2 reacciona con el TCE para formar C_2Cl_4 y HCl (ec. 6.2). A temperaturas más elevadas, se produce la oxidación del C_2Cl_4 (ec. 6.3) y se forma más Cl_2 y CO_2 . Además, no podemos descartar que a altas temperaturas parte del Cl_2 se produzca por oxidación del HCl a través de la reacción de Deacon (ec. 6.4).



Estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de estos catalizadores se ha estudiado haciendo una reacción de larga duración a una temperatura constante. Los resultados obtenidos con el catalizador CuMgAl 141 a 450°C se muestran en la figura 6.12. Como puede observarse, el catalizador sufre una ligera desactivación (alrededor del 20%) durante las primeras horas de reacción, pero luego la conversión se estabiliza, consiguiendo un 59% de conversión tras 70 horas de reacción.

Una posible causa de esta desactivación de los catalizadores en esta reacción es la deposición de coque en la superficie del catalizador, sin embargo, el análisis de carbono de la muestra realizado tras la prueba de estabilidad indica la ausencia de cualquier producto carbonáceo. Por el contrario, en algunos de los experimentos con las muestras con alto contenido en cobre como la CuMgAl 441, se ha observado la aparición de unos depósitos de color amarillo azulado en las paredes internas del reactor sugiriendo la formación de oxicluros de cobre. La formación de oxicluros metálicos ha sido también descrita anteriormente por Siquin *et al.* [38] al utilizar óxidos de cromo como catalizadores en la reacciones de oxidación similares, lo que podría confirmar que la formación de oxicluros de cobre es el motivo

principal de la desactivación parcial de este catalizador. En cualquier caso, cabe destacar que tras 70 horas de reacción la conversión obtenida es elevada y que la distribución de productos es estable, indicando que los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas que contienen cobre son catalizadores activos y estables para la oxidación de TCE.

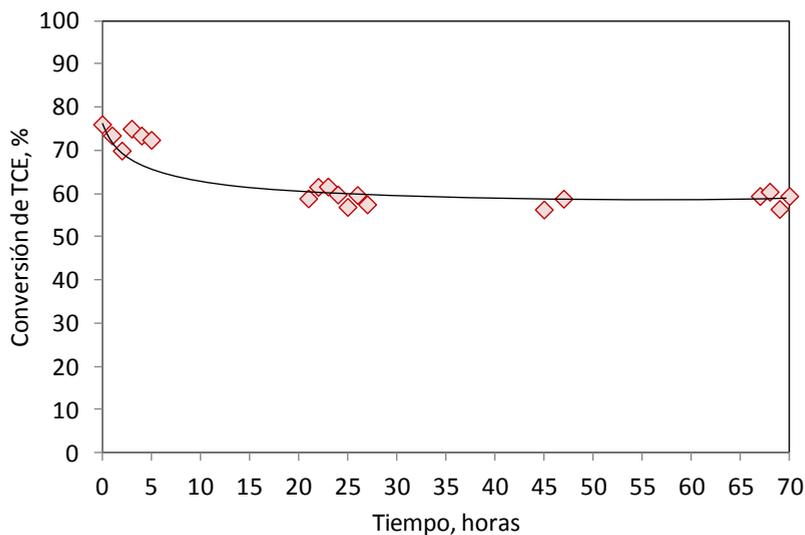


Figura 6.12: Actividad del catalizador CuMgAl 441 a 450°C durante 70 horas en la oxidación de TCE.

6.4. Hidrotalcitas (Mg, Ni o Co)/(Fe y/o Al)

En este apartado se ha estudiado la actividad de distintos óxidos mixtos de Mg, Ni o Co derivados de hidrotalcitas, donde el metal con valencia 3+ es el Fe y/o el Al. El hecho de estudiar las hidrotalcitas con hierro se debe a que este metal ha sido utilizado en varios procesos de oxidación catalítica [39-41] y recientemente, se ha descrito el uso de catalizadores con hierro para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles clorados [42]. Por ello, en este apartado se ha estudiado el uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas con Fe y Al para la oxidación de tricloroetileno.

6.4.1. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores estudiados en este apartado se han caracterizado por diversas técnicas: adsorción de N₂, análisis químico, DRX, NH₃-TPD y H₂-TPR, y los resultados se muestran a continuación.

Adsorción de N₂ y análisis químico

La tabla 6.3 muestra los valores de área superficial y la composición de las muestras calcinadas.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	% en peso					Relación molar
		%Mg	%Ni	%Co	%Al	%Fe	
MgFe	189	25,7	-	-	-	17,2	Mg/Fe = 3:1
MgFeAl	252	26,4	-	-	6,6	4,1	Mg/Fe/Al = 3,75:0,25:0,75
MgAl	169	24,8	-	-	6,9	-	Mg/Al = 4:1
NiFe	143	-	40,1	-	-	19,2	Ni/Fe = 2:1
NiFeAl	218	-	46,0	-	4,8	3,6	Ni/Fe/Al = 3:0,25:0,75
NiAl 31	122	-	45,9	-	7,1	-	Ni/Al = 3:1
CoFe	81	-	-	45,9	-	14,7	Co/Fe = 3:1
CoFeAl	131	-	-	50,9	6,1	4,1	Co/Fe/Al = 3:0,25:0,75
CoAl	106	-	-	46,5	9,9	-	Co/Al = 2:1

Tabla 6.3: Propiedades físico-químicas de los catalizadores con hierro/aluminio.

Tal como se observa, el área BET de todas las muestras es elevada y varía entre 80 y 255 m^2/g , obteniéndose los mayores valores de área superficial con los catalizadores que contienen Mg y la menor con los catalizadores que contienen Co. Cabe también destacar que en todas las muestras, la sustitución parcial del Al por el Fe da lugar a un aumento del área superficial.

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras antes y después de ser calcinadas se muestran en las figuras 6.13 y 6.14.

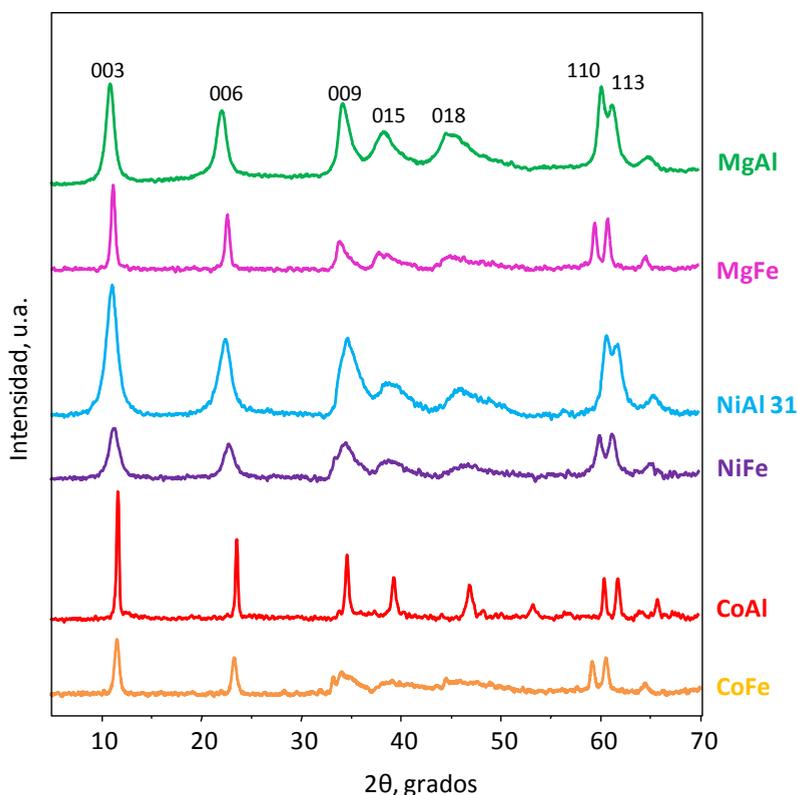


Figura 6.13: DRX de los catalizadores MgFe, MgAl, NiFe, NiAl 31, CoFe y CoAl antes de calcinar. Los picos señalados se corresponden con una fase hidrotalcita.

Todas las muestras antes de calcinar (fig. 6.13) presentan los picos de difracción característicos de una hidrotalcita preparada con nitratos [19, 43, 44], los cuales aparecen en $2\theta = 10.9^\circ, 22.2^\circ, 34.2^\circ, 38.3^\circ, 44.7^\circ, 60.1^\circ$ y 61.2° . Sin embargo, la sustitución del Al por el Fe provoca un cambio en la anchura de los picos que puede estar asociado a la tensión entre planos cristalinos, así como un desplazamiento de los dos picos hacia posiciones angulares menores, debido a la diferencia de tamaño de los átomos de Fe y de Al.

Cuando se calcinan las hidrotalcitas, se convierten en óxidos mixtos y sus propiedades físico-químicas cambian. Así, el difractograma de rayos X de la muestra MgAl después de calcinar (figura 6.14) presenta una estructura tipo periclusa (JCPDS ICDD-4-0829) con los principales picos característicos a $2\theta = 35.7, 43.3, 62.8, 75$ y 79.7° . El catalizador NiAl presenta los picos asociados a NiO a $2\theta = 37.4, 43.5, 63, 75.9$ y 79.7° . La posición los picos de ambas muestras está desplazada hacia ángulos mayores si se compara con la de los óxidos puros correspondientes, lo que indica que el Al se ha incorporado a la estructura del MgO y del NiO. El catalizador CoAl presenta picos a $2\theta = 18.9, 31.3, 36.8, 38.5, 44.8, 55.6, 59.3$ y 65.2° asociados al Co_3O_4 (JCPDS 421467), aunque en este último caso no puede descartarse la presencia de fases asociadas a espinelas como la CoAl_2O_4 (JCPDS 440160) o la Co_2AlO_4 (JCPDS 380814) [45].

Los DRX de los catalizadores MgFe y NiFe presentan junto a los picos de MgO y NiO, nuevos picos a $2\theta = 30.1, 35.5, 37, 42.9, 53.4, 57.1, 62.5, 70.8, 74.9$ y 78.7° que se corresponden con los de una estructura tipo magnetita (Fe_3O_4), aunque también podrían asociarse a espinelas de Mg (MgFe_2O_4) y Ni (NiFe_2O_4) [46], que aparecen a los mismos ángulos. Por otra parte, el catalizador CoFe presenta los mismos picos asociados al Co_3O_4 que se observaban en la muestra CoAl, pero no se detecta ningún pico asociado al Fe_3O_4 , probablemente porque el hierro esté formando parte de la espinela de cobalto, tal como sugiere el desplazamiento de los picos si se compara con una espinela Co_3O_4 pura. Esto indicaría que en los catalizadores NiFe y MgFe no se ha formado un óxido mixto, sino una mezcla de fases. Por el contrario, en los catalizadores con Al sólo se observan los picos asociados a una fase (el óxido de Mg, Ni o Co), indicando que en este caso sí que se ha formado el óxido mixto.

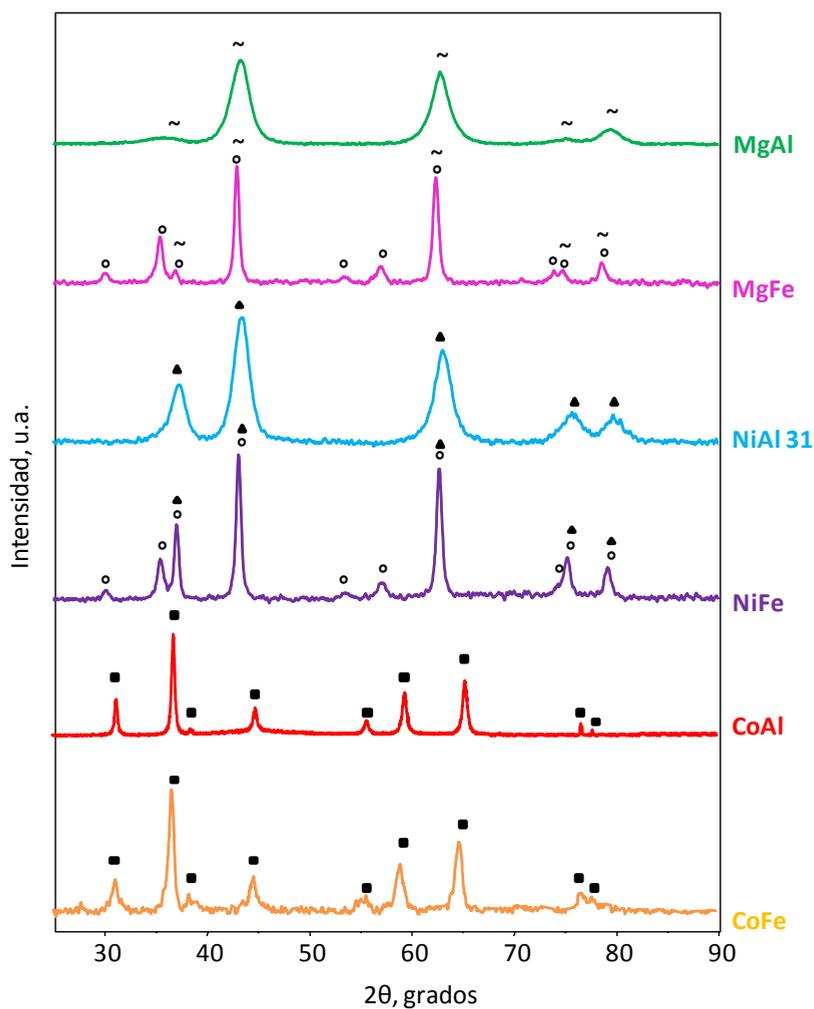


Figura 6.14: DRX de los catalizadores MgFe, MgAl, NiFe, NiAl 31, CoFe y CoAl tras calcinar, siendo ~ MgO, ▲ NiO, ° Fe₃O₄, ■ Co₃O₄.

Desorción de NH₃ y reducción con H₂ a temperatura programada

Los resultados de desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD) de las muestras que contienen Ni y Co estudiadas en este apartado se presentan en la tabla 6.4. Puesto que la adsorción de amoníaco está relacionada con la acidez del material, puede decirse que los catalizadores con Co son más ácidos que los de Ni y que los que contienen Al son más ácidos

que los que contienen Fe. Por ello el catalizador CoAl es el que mayor cantidad de NH_3 adsorbe y el que tiene propiedades ácidas más importantes. Esto puede explicarse por la mayor electronegatividad del Co si se compara con la del Ni [47] y por la formación de enlaces $\text{Al}^{3+}\text{-O-Co}^{3+/2+}$ en el óxido mixto, como sugerían los resultados de DRX, que incrementan la acidez Lewis del Al^{3+} .

Catalizador	NH_3 adsorbido ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$)	Consumo de H_2 ($\text{mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}$)
NiFe	138	18,41
NiAl 31	349	11,91
CoFe	174	19,62
CoAl	539	8,86

Tabla 6.4: Resultados de NH_3 -TPD de las muestras que contienen Ni y Co tras calcinar.

Los perfiles de TPR se muestran en la figura 6.15. Como puede observarse, la sustitución del Fe por el Al da lugar a un desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas mayores y además, los picos de reducción presentan perfiles diferentes dependiendo del contenido en Al de las muestras. La muestra NiFe (fig. 6.15A) presenta una banda de reducción ancha entre 300 y 450°C que puede asociarse a la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 , ya que la reducción del óxido de níquel se caracteriza por una única banda entre 340-400°C [29-31], aunque también debe haber una contribución a esta banda de la reducción del Fe_2O_3 , que ocurre normalmente en el mismo rango de temperaturas que el NiO [46, 48]. Cuando parte del Fe es sustituido por el Al (muestra NiFeAl), la intensidad de la banda de reducción decrece y se desplaza hacia temperaturas mayores, siendo el desplazamiento y la amplitud de las bandas máximo con el catalizador NiAl, indicando en esta muestra que existen diferentes e importantes interacciones del Ni con el Al [32, 49].

Cabe destacar que el TPR de la muestra NiAl que aparece aquí es diferente al mostrado en la figura 6.7 (apartado 6.3.1). En aquel, además de una banda ancha de reducción a altas temperaturas se observaba un pico intenso y bien definido a 350° que se asignaba a la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 , y que aquí no aparece. Esto se debe a la mayor relación Ni/Al de

aquella muestra (4:1 frente a 3:1), que haría que en aquel catalizador existiera una parte importante del Ni que no estuviera interaccionando con el Al y que sería más fácilmente reducible, mientras que en este caso prácticamente todo el Ni está interaccionando con el Al.

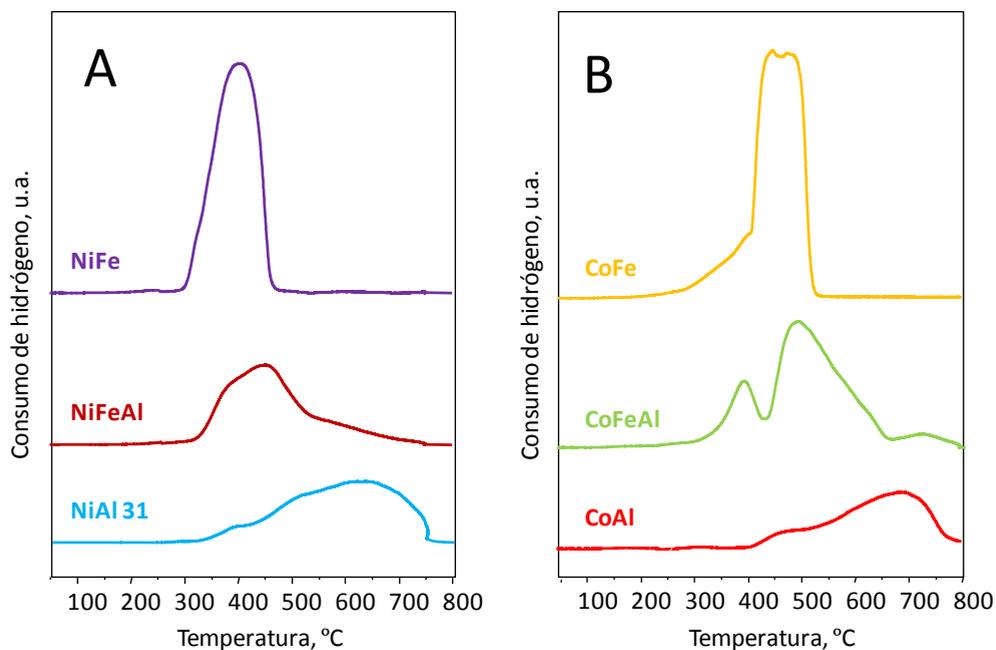


Figura 6.15: Perfiles de H₂-TPR de las muestras que contienen Ni y Co tras calcinar.

Por otra parte, en los catalizadores que contienen Co (fig. 6.15B) se observa que la muestra CoFe presenta un pico ancho y grande entre 400 y 500°C unido a una banda pequeña entre 275 y 400°C. El pico más grande puede asociarse a la reducción de la espinela de cobalto Co₃O₄ [50], mientras que la banda pequeña puede estar relacionada con la reducción del hierro en la espinela [51]. Del mismo modo que ocurre con los catalizadores que contienen níquel, la sustitución del Fe por el Al en las muestras que contienen Co da lugar a un desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas mayores, de tal forma que cuando todo el Fe es sustituido por Al (muestra CoAl) aparece únicamente una banda ancha entre 400°C y 700°C asociada a la reducción del Co de la espinela interaccionando con el Al.

Estos resultados indican que existe una fuerte interacción entre los átomos de Ni y Co y los de Al, y que la presencia de aluminio dificulta la reducción de los átomos de níquel y cobalto, ya que la presencia de iones Al^{3+} polariza los enlaces Ni-O y Co-O aumentando la carga efectiva de las especies de Ni y Co [50, 52] y por tanto, la temperatura de reducción [53]. Esta fuerte interacción también se refleja en los resultados de adsorción de NH_3 y de DRX.

6.4.2. Actividad catalítica: oxidación de tricloroetileno (TCE)

Actividad catalítica

En la figura 6.16 se compara la conversión obtenida en la descomposición oxidativa de tricloroetileno con los catalizadores MgFe, NiFe y CoFe y la obtenida en el experimento en blanco. Como puede observarse, el catalizador MgFe es el menos activo de los tres en la oxidación de TCE ($T_{50\%} = 550^\circ\text{C}$ y $T_{90\%} > 550^\circ\text{C}$), el NiFe presenta una actividad intermedia, obteniendo una $T_{50\%} = 485^\circ\text{C}$ y una $T_{90\%} = 550^\circ\text{C}$, y la mayor actividad se obtiene con el catalizador que contiene cobalto ($T_{50\%} = 395^\circ\text{C}$ y $T_{90\%} = 450^\circ\text{C}$).

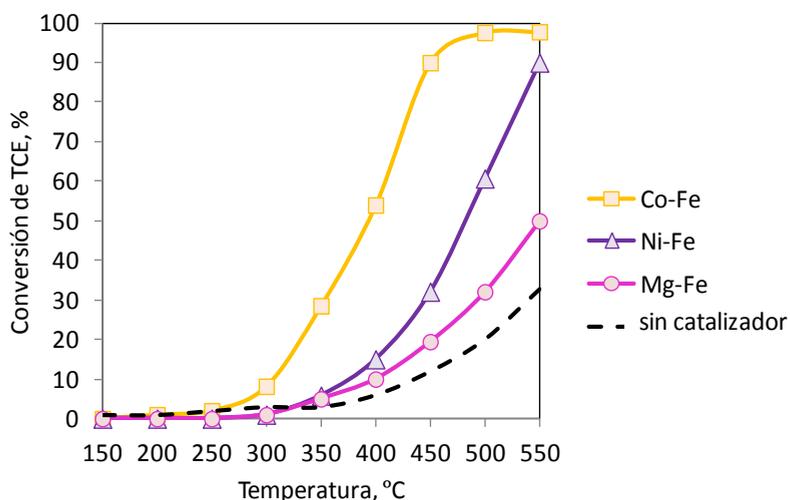


Figura 6.16: Actividad de los catalizadores MgFe, NiFe y CoFe en la oxidación de TCE.

Cuando se sustituye parcialmente el Fe por el Al (fig. 6.16) la actividad catalítica de las muestras M^{2+} -Fe-Al (fig. 6.17) sigue la misma tendencia que la observada en las muestras M^{2+} -Fe, es decir, el catalizador CoFeAl es más activo que el NiFeAl y la menor actividad se obtiene con la muestra MgFeAl. En todos los casos la sustitución del Fe por el Al aumenta la actividad de los catalizadores, siendo de nuevo los catalizadores que contienen Co los más activos ($T_{50\%} = 350^{\circ}\text{C}$ y $T_{90\%} = 395^{\circ}\text{C}$ para el CoFeAl y CoFe, respectivamente).

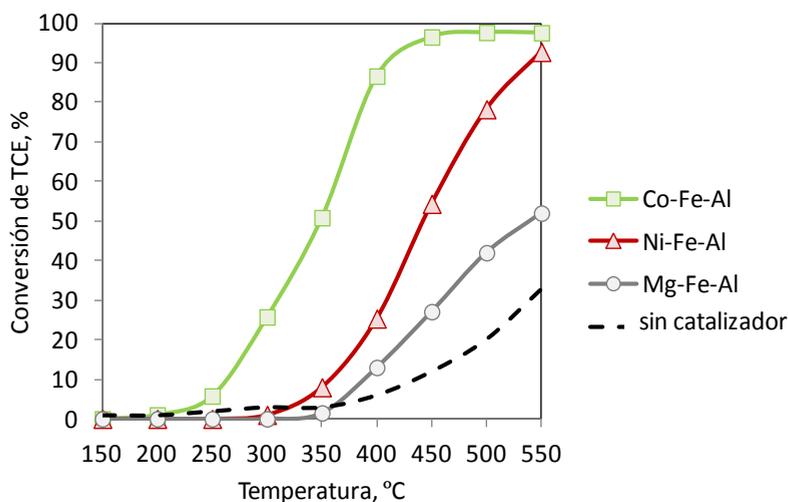


Figura 6.17: Actividad de los catalizadores MgFeAl, NiFeAl y CoFeAl en la oxidación de TCE.

Por esta razón, se ha comparado la actividad de los catalizadores de Ni y Co con Fe con la actividad de los mismos catalizadores cuando todo el Fe se sustituye por Al. Los resultados obtenidos con los catalizadores que contienen Ni se muestran en la figura 6.18. Como puede observarse, cuando todo el Fe se sustituye por Al (muestra NiAl) se obtiene la máxima actividad ($T_{50\%} = 420^{\circ}\text{C}$ y $T_{90\%} = 530^{\circ}\text{C}$).

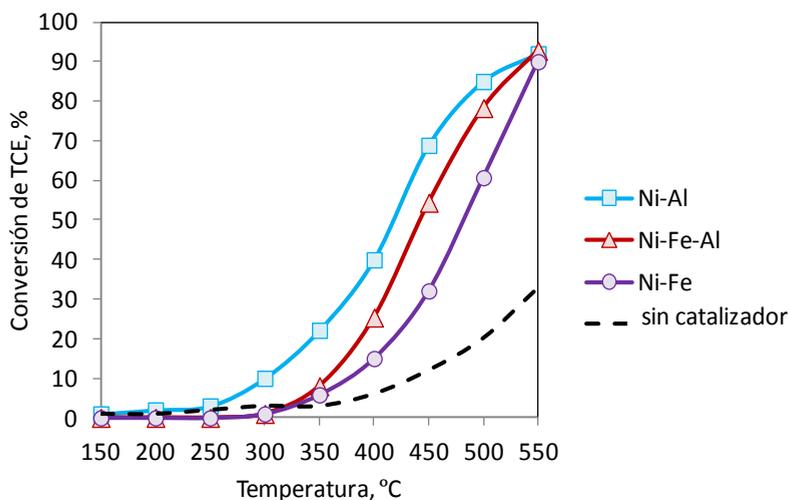


Figura 6.18: Actividad de los catalizadores que contienen Ni en la oxidación de TCE.

La misma tendencia se ha observado con los catalizadores que contienen Co (fig. 6.19), de tal forma que la muestra CoAl es la que mayor actividad catalítica presenta de todos los catalizadores estudiados, obteniendo una $T_{50\%} = 280^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 340^{\circ}\text{C}$.

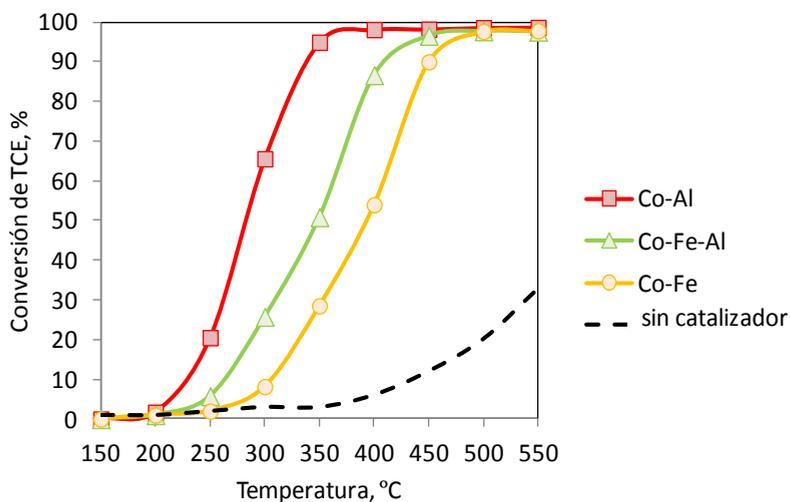


Figura 6.19: Actividad de los catalizadores que contienen Co en la oxidación de TCE.

El análisis de los resultados obtenidos indica que el área superficial no es el principal factor responsable de la actividad de los catalizadores; así, las muestras MgFeAl y NiFeAl que tienen el área superficial más elevada, no son las más activas. Por el contrario, parece que la actividad de los catalizadores está relacionada con la presencia de aluminio en la red del catalizador y con la actividad intrínseca de los metales que lo conforman, observándose que la sustitución de Fe por Al da lugar a mejores resultados catalíticos y que los catalizadores que contienen Co son los más activos. En los experimentos de TPR se ha observado que la sustitución de Fe por Al en los catalizadores provoca una fuerte interacción del Al con el Co (y el Ni), que está asociada al desplazamiento de los picos de TPR hacia temperaturas más altas. Esta interacción provoca una polarización de los enlaces Co-O, aumentando la fuerza efectiva de los iones metálicos y por tanto su acidez, como se observa en los resultados de caracterización por TPD de amoníaco (tab. 6.3). Además, se ha descrito [50] que la superficie de los catalizadores CoAl en presencia de oxígeno está enriquecida en radicales O_2^{x-} que podrían oxidar a las moléculas de TCE adsorbidas en los centros ácidos. De acuerdo con trabajos previos [50] habría un efecto coordinado entre el par redox Co^{2+}/Co^{3+} y los iones O_2^{x-} estabilizados por los átomos de Al^{3+} que favorecería la oxidación del TCE. El papel del Al^{3+} en la generación de especies O_2^{x-} ha sido también propuesto por Wang *et al.* [54] para la oxidación de CO y probablemente ésta es la razón por la cual se observa un incremento de la actividad catalítica en nuestros materiales al sustituir el Fe por el Al. Por tanto, podemos afirmar que los buenos resultados obtenidos con el catalizador CoAl se deben a la acidez del material, que favorece la adsorción del TCE, y a la presencia de las especies O_2^{x-} reactivas, que oxidan el TCE adsorbido.

Distribución de productos

En la figura 6.20 se presenta la distribución de productos de la reacción de oxidación de TCE con este catalizador. Los principales productos de oxidación obtenidos son cloruro de hidrógeno (HCl), cloro (Cl_2) y dióxido de carbono (CO_2). En menor proporción y a temperaturas intermedias aparecen tetracloroetileno (C_2Cl_4) y trazas de otros subproductos clorados como clorometano, diclorometano y tetracloruro de carbono. Del mismo modo que

ocurría con los catalizadores con Cu del apartado anterior no se ha detectado la presencia de CO con ninguno de los catalizadores a ninguna temperatura. Como en el caso anterior, la distribución de productos de reacción varía con la temperatura siguiendo el mismo esquema de reacción propuesto por González-Velasco *et al.* [36] y descrito en el apartado de hidrotalcitas con Cu, de forma que a bajas temperaturas el tricloroetileno se oxida a CO_2 , HCl y Cl_2 . El Cl_2 formado reacciona con moléculas de TCE para formar C_2Cl_4 y HCl, y al aumentar la temperatura, el tetracloroetileno comienza a oxidarse y aparecen Cl_2 y más CO_2 en los gases de salida [35-37].

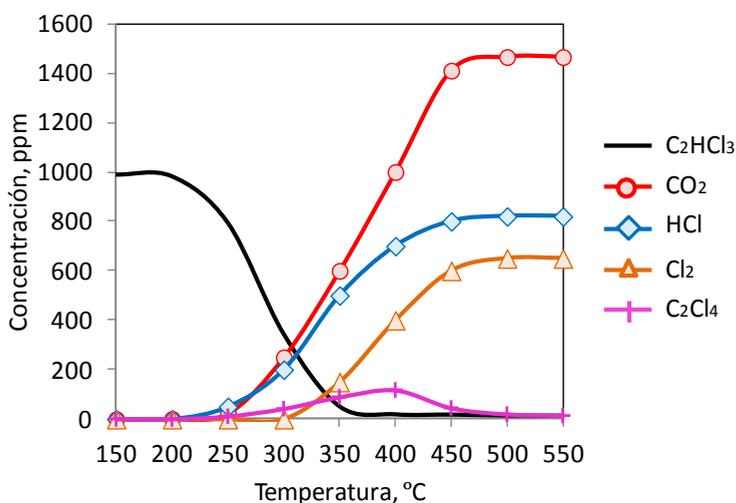


Figura 6.20: Distribución de productos (ppm) del catalizador CoAl en la oxidación de TCE.

Sin embargo, en este caso se observa una concentración de cloro muy importante a temperaturas altas, sugiriendo que este catalizador también cataliza la reacción de Deacon oxidando el HCl y formando Cl_2 . De hecho, algunos autores como Hammes *et al.* [55] afirman que los catalizadores que contienen cobalto, en concreto la fase espinela Co_3O_4 , son catalizadores potenciales para esta reacción.

Estabilidad de los catalizadores

Como en los casos anteriores, la estabilidad de los catalizadores se ha estudiado haciendo una reacción de larga duración a una temperatura constante. Los resultados obtenidos con el catalizador CoAl a 300°C, temperatura a la cual se alcanzaba 50% de conversión con este catalizador, se muestran en la figura 6.21. Como puede observarse, el catalizador es estable a esta temperatura y no se produce una desactivación significativa del catalizador tras 70 h de reacción.

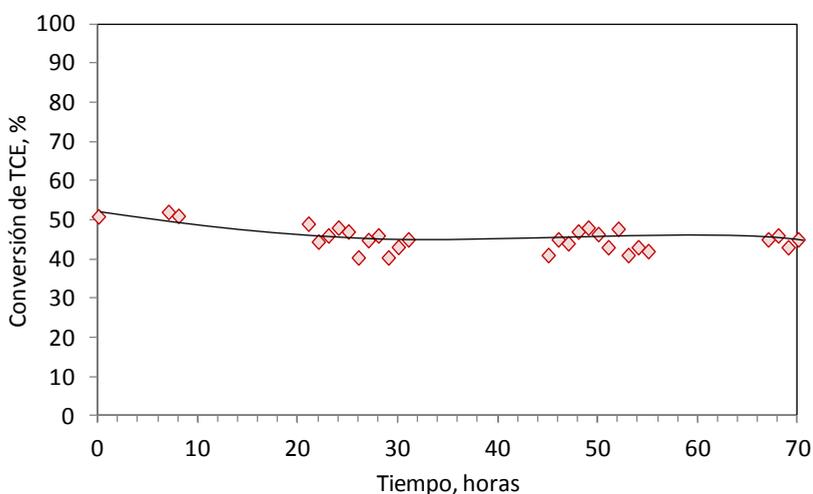


Figura 6.21: Actividad del catalizador CoAl a 300°C durante 70 horas en la oxidación de TCE.

Se ha analizado el catalizador por DRX tras reacción sin observar cambios en el difractograma de RX de la muestra, indicando que el material es muy estable, lo que junto a su elevada actividad catalítica y su alta selectividad a CO₂ lo hacen muy interesante para su posible uso comercial.

6.5. Conclusiones parciales

En este apartado se ha estudiado actividad para la oxidación de TCE de dos grupos de catalizadores basados en hidrotalcitas, uno en el que se han utilizado óxidos mixtos Mg/Al y Ni/Al modificados con Cu y otro basado en catalizadores (Mg, Ni o Co)/(Fe y/o Al).

Los resultados obtenidos con los catalizadores del primer grupo muestran que la presencia del cobre mejora la actividad catalítica en la oxidación de TCE de los óxidos mixtos MgAl y NiAl. Sin embargo, no se observa una correlación directa entre el contenido en cobre y su actividad catalítica, de forma que para contenidos en cobre por encima de un 5-10%, la influencia del cobre en la actividad catalítica es despreciable. Además, se ha comprobado que la actividad está relacionada con los otros metales del catalizador, observando que existe una interacción sinérgica entre el níquel y el cobre que favorece la conversión a bajas temperaturas. En este grupo de catalizadores aunque los resultados son similares, se considera que el catalizador CuMgAl 131 sería el óptimo porque además de ser activo, selectivo y estable, tiene el menor contenido en cobre.

Los resultados obtenidos con el segundo grupo de catalizadores con Fe/Al muestran que la sustitución de Fe por Al da lugar a un aumento de la actividad catalítica de los óxidos mixtos basados en hidrotalcitas y que los catalizadores con Co son más activos que los de Ni y los de Mg. En este caso el catalizador más activo ha sido el CoAl, con una $T_{50\%}$ alrededor de 280°C y una $T_{90\%}$ alrededor de 340°C, y este buen resultado se relaciona con sus propiedades ácidas, sus propiedades redox y con la presencia de especies O_2^{*} que favorecen la oxidación del TCE. Este catalizador es más activo que los basados en óxidos mixtos con Cu.

Se ha observado también que los principales productos de reacción en todas las reacciones de oxidación de TCE con óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas han sido HCl, CO_2 y Cl_2 (este último en mayor cantidad con los catalizadores de Co), destacando que en ningún caso se ha detectado CO.

6.6. Referencias

- [1] A. Vaccari, *Catalysis Today*, 41 (1998) 53.
- [2] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, New York, 2006.
- [3] F. Trifiro *et al.*, *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 571.
- [4] V.A. Drits *et al.*, *Clays and Clay Minerals*, 35 (1987) 401.
- [5] O.P. Ferreira *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 3058.
- [6] Z. Wang *et al.*, *Applied Clay Science*, 55 (2012) 125.
- [7] H.T. Kang *et al.*, *Applied Clay Science*, 72 (2013) 184.
- [8] C. Gennequin *et al.*, *Catalysis Today*, 157 (2010) 191.
- [9] E. Genty *et al.*, *Catalysis Today*, 176 (2011) 116.
- [10] K. Jiráková *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 361 (2009) 106.
- [11] C. Gennequin *et al.*, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1639.
- [12] Y. Fan *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 606.
- [13] B.T. Meshesha *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118 (2012) 236.
- [14] B. de Rivas *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 184.
- [15] A.C. Camacho Rodrigues *et al.*, *Materials Research*, 6 (2003) 563.
- [16] A.L. McKenzie *et al.*, *Journal of Catalysis*, 138 (1992) 547.
- [17] D. Tichit *et al.*, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 50.
- [18] S. Tanasoi *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 135.
- [19] A. Ayala *et al.*, *Materials Letters*, (2011) 1663.
- [20] J.A. Rivera *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 306.
- [21] T. López *et al.*, *Materials Letters*, 31 (1997) 311.
- [22] R. Zăvoianu *et al.*, *Applied Clay Science*, 52 (2011) 1.
- [23] L. Chmielarz *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (2010) 133.
- [24] P. Kim *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256 (2006) 178.
- [25] L. Zhang *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271 (2004) 402.
- [26] G. Fierro *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 327.
- [27] W.-P. Dow *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 190 (2000) 25.
- [28] A. Alejandre *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (1998) 307.
- [29] M. Afzal *et al.*, *Colloid and Polymer Science*, 271 (1993) 1100.
- [30] R. Brown *et al.*, *Applied Catalysis*, 3 (1982) 177.
- [31] S.D. Robertson *et al.*, *Journal of Catalysis*, 37 (1975) 424.

- [32] B. Coq *et al.*, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 117.
- [33] J. Ashok *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2704.
- [34] Q. Dai *et al.*, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1645.
- [35] G.M. Bickle *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 4 (1994) 141.
- [36] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 33.
- [37] J.C. Lou *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 12 (1997) 111.
- [38] G. Sinquin *et al.*, *Catalysis Today*, 54 (1999) 107.
- [39] R. González-Olmos *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 356.
- [40] G. Qi *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 25.
- [41] J. Carpentier *et al.*, *Preparation and characterization of Co-Fe-Cu mixed oxides via hydrotalcite-like precursors for toluene catalytic oxidation*, Elsevier, 2002, pp. 1197.
- [42] D. Divakar *et al.*, *Catalysis Today*, 176 (2011) 357.
- [43] H.C.B. Hansen *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 113 (1994) 46.
- [44] E. Uzunova *et al.*, *Chemistry of materials*, 5 (1993) 576.
- [45] J. Pérez-Ramírez *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 1767.
- [46] M.S. Lee *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 11218.
- [47] A. Rodrigues, *Journal of Mathematical Chemistry*, 37 (2005) 347.
- [48] R. Benrabaa *et al.*, *Catalysis Today*, 203 (2013) 188.
- [49] N. Blanch-Raga *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 15772.
- [50] M. Gabrovska *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 399 (2011) 242.
- [51] S. Song *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 375 (2010) 265.
- [52] H.H. Kung, *Journal of Catalysis*, 73 (1982) 387.
- [53] F. Al-Mashta *et al.*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78 (1982) 979.
- [54] A. Wang *et al.*, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 197.
- [55] M. Hammes *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133 (2013) 389.

7. CATALIZADORES BASADOS EN SEPIOLITAS

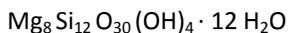


7. CATALIZADORES BASADOS EN SEPIOLITAS

En este capítulo se ha estudiado la actividad de distintos catalizadores basados en sepiolitas con cobre y cobalto para la reacción de oxidación de tricloroetileno.

7.1. Introducción

La sepiolita es un mineral del grupo VIII (de la familia de los filosilicatos) según la clasificación de Strunz [1]. Es un silicato magnésico hidratado con un sistema cristalino ortorrómbico y su fórmula general es la siguiente:



Según Brauner y Preisinger [2] la sepiolita tiene una estructura laminar compuesta por dos capas de tetraedros de sílice unidos mediante átomos de oxígeno a una capa central de octaedros de magnesio, de forma que la capa tetraédrica de sílice es continua pero con los tetraedros de sílice invertidos cada seis unidades. Esta estructura determina tanto la morfología de las partículas de sepiolita, que es acicular y elongada a lo largo del eje c (similar a una hoja de pino), como la presencia de canales orientados en la dirección del eje c de estas partículas aciculares. Como consecuencia de esta estructura, la sepiolita tiene una superficie específica muy alta, asociada tanto a la superficie externa de las partículas como a la superficie interna originada por los canales.

Debido a su gran porosidad, que reduce en gran medida su densidad, la sepiolita se utiliza habitualmente como adsorbente industrial, utilizándose en la producción de diferentes materiales de construcción como algunos tipos especiales de morteros o cementos. Por otra parte, al tener canales interiores rellenos de aire, actúa como un buen aislante térmico de superficies. Sin embargo, su principal utilidad es como adsorbente de hidrocarburos o aceites, por ejemplo, en la limpieza de manchas de petróleo tanto en agua como en tierra.

En la literatura también se pueden encontrar algunos ejemplos de aplicación de la sepiolita para la eliminación de contaminantes en medios acuosos [3, 4] y para la eliminación de contaminantes atmosféricos como el N_2O [5] y otros compuestos de los gases de escape de vehículos diesel [6]. Se ha utilizado también como soporte catalítico en distintas reacciones de oxidación, para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles como el tolueno [7-10]. Es un material barato y además, sobre su superficie pueden soportarse metales u óxidos metálicos. En este caso se ha estudiado la actividad de catalizadores basados en sepiolitas sobre los que se ha soportado Ni o Co, para la reacción de oxidación de TCE.

7.2. Preparación de los catalizadores

Las sepiolitas estudiadas se han preparado en el Instituto de Tecnología Química de Valencia a partir de sepiolita natural comercial (Tolsa S.A.) [11], cuya composición química (en porcentaje en peso) es 60,8% SiO_2 , 20,3% MgO , 4,6% Al_2O_3 , 1,2% Fe_2O_3 , 1,2% CaO , 1,1% K_2O y 0,4% Na_2O . A este material se le han incorporado Ni o Co siguiendo un método recientemente patentado [11] que permite depositarlos con una elevada dispersión [12].

Para ello (fig. 7.1), se prepara un litro de disolución con la cantidad de la sal de Ni o Co necesaria para lograr un valor teórico del 15% en peso del metal y se acidifica a $pH = 2$ para asegurar la disolución de la sal. Por otro lado, se prepara una dispersión de sepiolita en agua con una concentración del 10% en sólidos, que se agita durante 5 minutos y se acidifica a $pH = 2$. Seguidamente se mezclan ambas disoluciones y se agitan durante 5 minutos más para asegurar que el contacto entre ambas es completo. Posteriormente, se añade lentamente una disolución de $NaOH$ 1M a la mezcla anterior hasta que el pH es de 5,3 para que precipite el hidróxido de metal y finalmente la dispersión se filtra a vacío, se lava y se seca en estufa a $150^\circ C$. Por último, el sólido se somete a un proceso de calcinación en aire a $500^\circ C$ durante 2 horas y como resultado se obtiene un catalizador formado por pequeñas nanopartículas de óxidos metálicos soportados sobre las fibras de sepiolita.

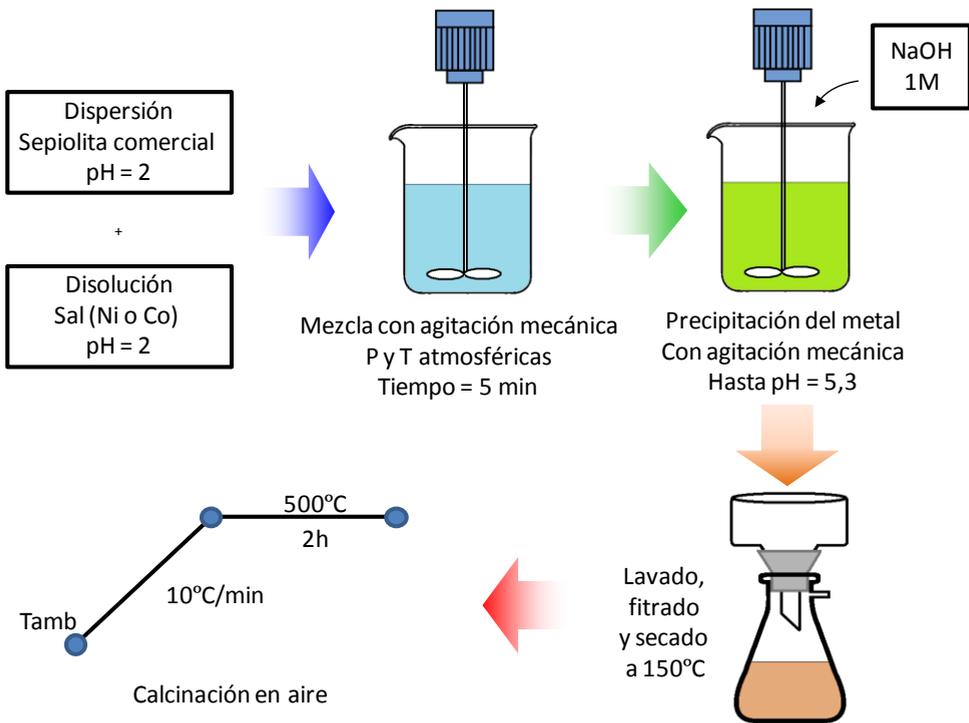


Figura 7.1: Esquema del proceso de preparación de una sepiolita con Ni o Co.

7.3. Caracterización de los catalizadores

Estos materiales se han caracterizado por distintas técnicas: DRX, TEM, adsorción de N_2 y análisis químico, y los resultados se muestran a continuación.

Difracción de Rayos X

En la figura 7.2 se muestran los difractogramas de rayos X de la sepiolita natural, así como de las sepiolitas con Ni y Co antes de ser calcinadas. El difractograma de la sepiolita natural, al igual que las muestras con Ni y Co, presenta los principales picos característicos de una estructura tipo sepiolita a $2\theta = 11.8, 13.3, 17.7, 19.7, 20.6, 23.8, 25.2, 26.7, 28, 29.4, 35, 36.8, 38.8, 43.9, 48.5, 54.1, 58.3, 59.7, 61, 63.4$ y 66.3° , indicando que no se ha modificado la estructura laminar de la sepiolita en el proceso de síntesis previo a la calcinación.

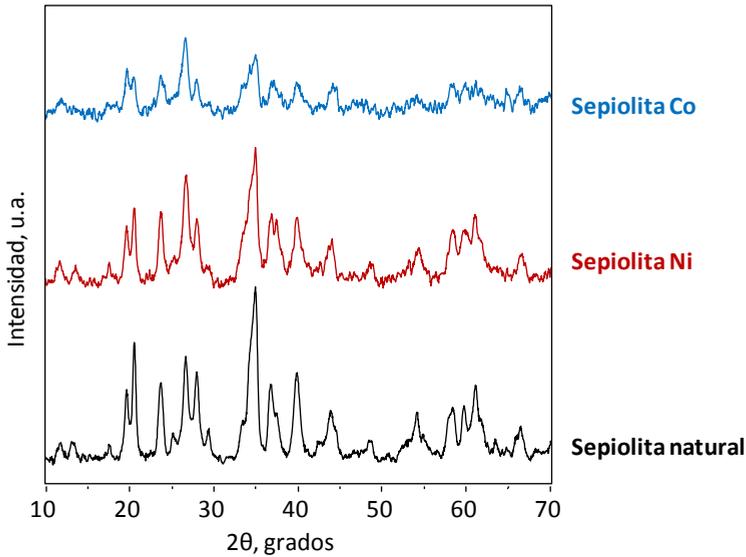


Figura 7.2: DRX de la sepiolita natural y las sepiolitas con Ni y Co antes de calcinar.

Tras calcinar las muestras con Ni y Co (fig. 7.3) se observa que disminuye la intensidad de los picos asociados a la estructura sepiolítica y que aparecen nuevos picos asociados a los óxidos de Ni y Co, respectivamente. En concreto, en la sepiolita con níquel se distinguen claramente los picos a $2\theta = 37.2, 43.3$ y 62.8° asociados al NiO, y en la sepiolita con cobalto, los picos a $2\theta = 31.3, 36.8, 38.7, 44.8, 59.3$ y 65.2° asociados al Co_3O_4 . Además, se observa una pérdida parcial de la estructura laminar de la sepiolita en ambos casos.

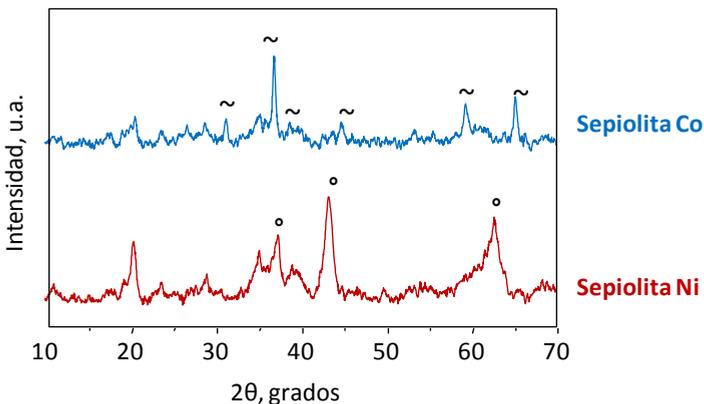


Figura 7.3: DRX de las sepiolitas con Ni y Co después de calcinar. ($^\circ$ NiO, \sim Co_3O_4)

Microscopía electrónica de transmisión

Los catalizadores se han analizado también por microscopía electrónica de transmisión. En la figura 7.4 se muestran las micrografías de la sepiolita natural de partida, de la sepiolita con Ni y de la sepiolita con Co, obtenidas operando a una tensión de aceleración de 100 kV.

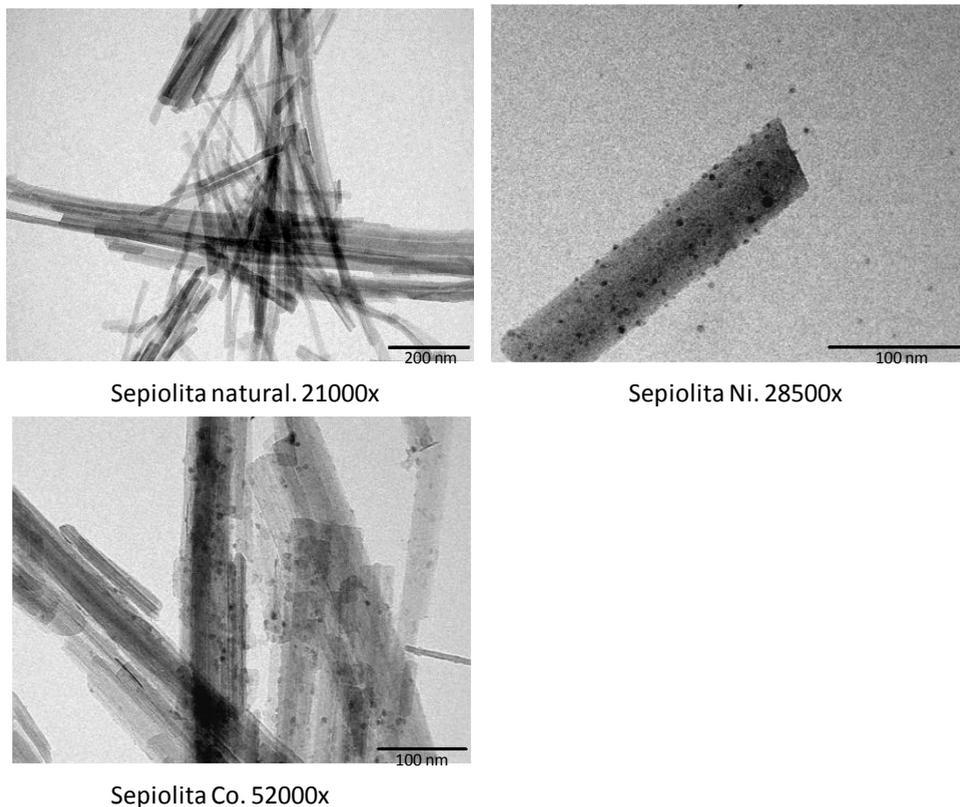


Figura 7.4: Imágenes de TEM de la sepiolita natural y de las sepiolitas con Ni y Co.

Tal y como se observa, la sepiolita natural presenta unas partículas con morfología acicular. Cuando se le añade Ni o Co y se calcina, se observa una pérdida parcial de la estructural laminar de la sepiolita, pues las fibras de sepiolita han reducido su longitud y han aumentado su grosor, coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX. Los puntos y zonas más oscuras en las micrografías de las sepiolitas con Ni y Co indican la presencia de estos elementos sobre las fibras de sepiolita.

Adsorción de N₂ y análisis químico

En la tabla 7.1 se presentan los resultados de área superficial, volumen de poro y el % de Ni y Co de los catalizadores preparados. Tal y como se observa, el área BET de la sepiolita natural es 217 m²/g. Sin embargo, la incorporación de Ni y Co sobre este soporte mesoporoso da lugar a una cierta disminución de superficie específica y de volumen de poro que puede atribuirse a un bloqueo parcial de los poros debido a la presencia de agregados de NiO o Co₃O₄ en el interior de los canales de la sepiolita. No obstante, la estructura mesoporosa ordenada del soporte se conserva en gran medida tras la deposición del Ni y del Co, como se deduce de los valores relativamente elevados de área superficial de las muestras (194 m²/g para la sepiolita con Ni y de 138 m²/g para la sepiolita con Co).

Catalizador	% peso		Área BET (m ² /g)	Volumen mesoporo (cm ³ /g)
	%Ni	%Co		
Sep natural	-	-	217	0,263
Sep Ni	14,4	-	194	0,207
Sep Co	-	13,6	138	0,219

Tabla 7.1: Propiedades físico-químicas de las sepiolitas con Ni y Co.

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

En la figura 7.5 se compara la actividad catalítica de las sepiolitas con Ni y Co con la actividad obtenida en un ensayo en blanco. Tal como se observa en la figura, en ausencia de catalizador el compuesto clorado necesita elevadas temperaturas para oxidarse. Por contra, en presencia de las sepiolitas con Ni y Co la oxidación de TCE empieza a temperaturas menores. Así, con la sepiolita con Ni la actividad catalítica comienza a 250°C, la T_{50%} = 420°C y alcanza un 74% de conversión de TCE a 550°C. Por otro lado, la actividad de la sepiolita con Co presenta una actividad muy similar a la sepiolita con Ni a bajas temperaturas, iniciándose

la reacción a la misma temperatura y obteniendo una $T_{50\%} = 400^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, a partir de esa temperatura la actividad del catalizador de cobalto es mayor y aumenta constantemente obteniendo una $T_{90\%}$ de unos 480°C y una conversión del 100% a 500°C , por lo que claramente se puede afirmar que la sepiolita con Co es más activa que la de Ni a altas temperaturas.

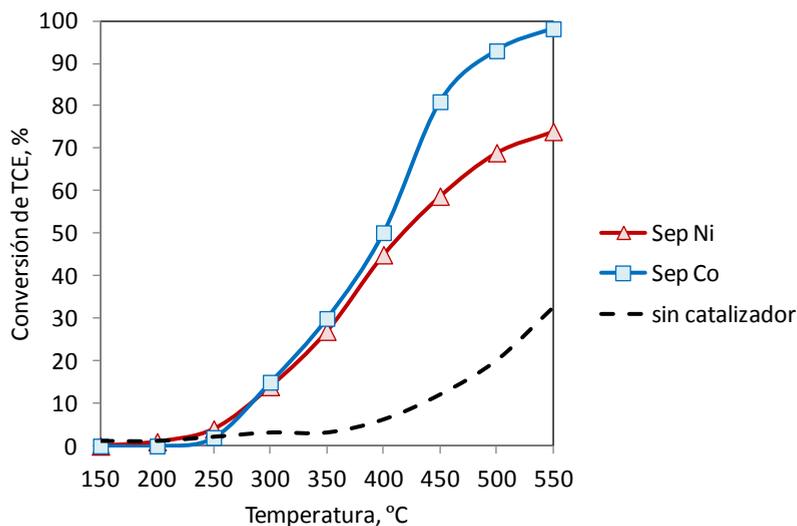


Figura 7.5: Actividad de las sepiolitas con Ni y Co en la oxidación de TCE.

Las dos muestras tienen similares valores de área superficial, volumen de mesoporo, contenido en metal y tamaño de partícula, por tanto la mayor actividad presentada por la sepiolita con Co se deberá a las propiedades oxidantes intrínsecas del Co, que favorecen la oxidación del TCE, tal como también se ha observado al comparar los resultados de las hidrotalcitas con Ni y las hidrotalcitas con Co del capítulo anterior.

Distribución de productos

En la figura 7.6 se muestra la distribución de productos obtenida en la reacción de oxidación de TCE con la sepiolita con Ni. Tal como se observa, los principales productos de reacción de la sepiolita con Ni son cloruro de hidrogeno (HCl) y dióxido de carbono (CO_2). Tal como

ocurría con las hidrotalcitas, no se observa la formación de CO a ninguna de las temperaturas, indicando que el catalizador es selectivo a CO₂. A partir de 450°C se detecta también la presencia de trazas de algunos subproductos clorados como tetracloroetileno (C₂Cl₄) y cloro (Cl₂).

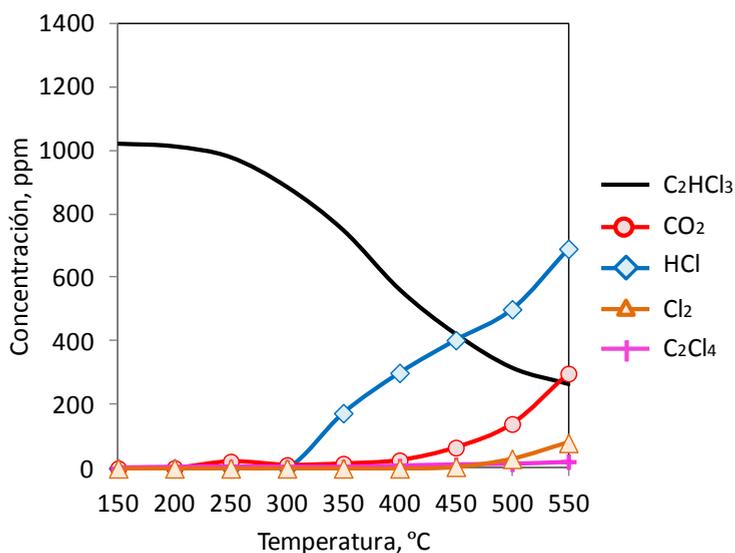


Figura 7.6: Distribución de productos (ppm) de la sepiolita con Ni en la oxidación de TCE.

Por otra parte, en la reacción de oxidación de tricloroetileno con la sepiolita con Co (fig. 7.7) también se forman el cloruro de hidrogeno (HCl) y el dióxido de carbono (CO₂) como productos principales. Al igual que ocurría con la sepiolita con Ni, no se observa la formación de CO a ninguna de las temperaturas, por lo que el catalizador es muy selectivo a CO₂. Sin embargo, a partir de 250°C se genera tetracloroetileno (C₂Cl₄) con un valor máximo de 63 ppm a 350°C y a partir de esa temperatura la formación de C₂Cl₄ disminuye hasta desaparecer por completo a 550°C. El máximo de C₂Cl₄ coincide con la aparición de Cl₂, lo que sugiere que esta molécula se está formando a partir de la descomposición del C₂Cl₄ (ec. 7.1) del mismo modo que ocurría con las hidrotalcitas en el apartado anterior.



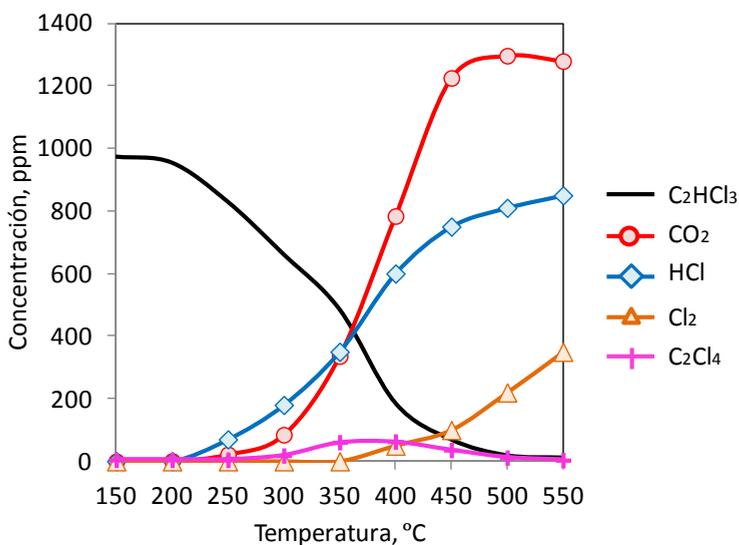


Figura 7.7: Distribución de productos (ppm) de la sepiolita con Co en la oxidación de TCE.

Se aprecia claramente que el catalizador con Co favorece la formación de Cl₂ a temperaturas más bajas que el de Ni, del mismo modo que ocurría con las hidrotalcitas en el capítulo anterior. Tal como se sugería en ese caso, esto puede estar relacionado según Hammes *et al.* [13] con el hecho de que los catalizadores que contienen cobalto son catalizadores potenciales para la reacción de Deacon ($4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), y el Co presente en la sepiolita favorece esta reacción a partir del HCl formado.

Estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de los catalizadores se ha estudiado en una reacción de larga duración a temperatura constante. Los resultados obtenidos con el catalizador más activo de este apartado (Sep Co) a 400°C se muestran en la figura 7.8. Como puede observarse, el catalizador es estable a esta temperatura y sólo presenta una ligera desactivación tras 70 h, por ello se puede afirmar que la sepiolita preparada con Co es un catalizador activo, selectivo y relativamente estable para la oxidación de TCE.

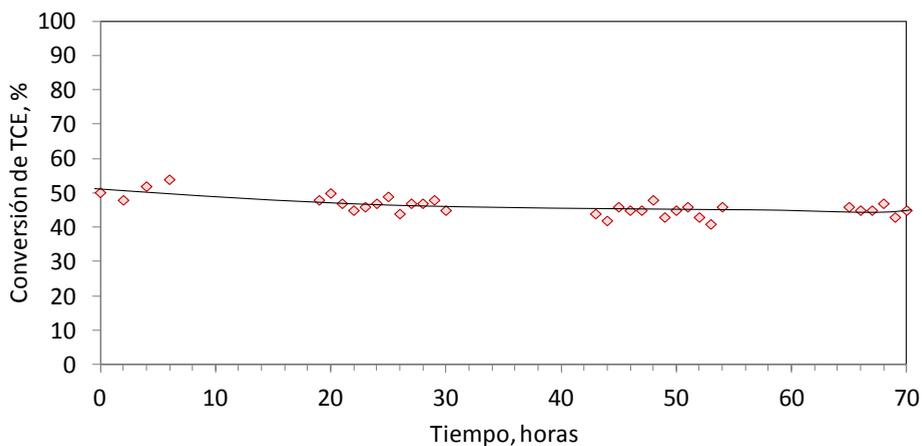


Figura 7.8: Actividad de la sepiolita con Co a 400°C durante 70 horas en la oxidación de TCE.

7.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se ha estudiado la actividad catalítica de sepiolitas con Ni y Co para la oxidación catalítica de tricloroetileno. Ambos catalizadores presentan una elevada actividad en el rango de temperaturas estudiado, siendo el más activo de los dos el catalizador con Co, probablemente debido a las propiedades oxidantes intrínsecas del cobalto. Este catalizador tiene una $T_{50\%}$ de 400°C y una $T_{90\%}$ de 480°C, y presenta una elevada estabilidad. Los principales productos de reacción para las sepiolitas con Ni y Co han sido HCl y CO_2 . No se ha observado la formación de CO a ninguna de las temperaturas, por lo que ambos catalizadores son selectivos a CO_2 . La presencia de cantidades importantes de cloro cuando la conversión de TCE llega al 100% observada con la sepiolita con Co, indica que este catalizador favorece la producción de Cl_2 bien mediante la reacción de Deacon o bien mediante la reacción de descomposición del C_2Cl_4 .

7.6. Referencias

- [1] H. Strunz *et al.*, Strunz Mineralogical Tables, Stuttgart: Schweizerbart., 2001, pp. 869.
- [2] K. Brauner *et al.*, Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen, 6 (1956) 120.

- [3] V. Marjanović *et al.*, *Applied Clay Science*, 80–81 (2013) 202.
- [4] H. Yin *et al.*, *Water Research*, 47 (2013) 4247.
- [5] S. Suárez *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 302.
- [6] V.G. Milt *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 530.
- [7] F.M. Bautista *et al.*, *Catalysis Today*, 128 (2007) 183.
- [8] F.M. Bautista *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 325 (2007) 336.
- [9] F.M. Bautista *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 352 (2009) 251.
- [10] F.M. Bautista *et al.*, *Catalysis Today*, 112 (2006) 28.
- [11] S.A. TOLSA, WO 2005/035124 A1, Spain, 2005.
- [12] S. Sayas *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5234.
- [13] M. Hammes *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133 (2013) 389.

8. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS



8. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

En este capítulo final se va a analizar la actividad obtenida con los catalizadores más activos estudiados en este trabajo y los resultados obtenidos se compararán con los presentados por distintos autores en bibliografía. Por último, se estudiará la posible utilización de estos catalizadores en la oxidación de otros compuestos clorados como el 1,2-dicloroetano (DCE).

8.1. Análisis de los resultados catalíticos obtenidos

El objetivo principal de esta tesis era encontrar materiales activos, selectivos y estables para la oxidación de tricloroetileno (TCE). Para ello, se ha estudiado la actividad catalítica de materiales basados en bronce, zeolitas, hidrotalcitas y sepiolitas, y dentro de cada grupo se ha seleccionado el material óptimo. En el caso de las sepiolitas la máxima actividad se ha conseguido con la sepiolita con Co, en el caso de los bronce ha sido con los bronce calcinados a 500°C y que contenían Mo y W, entre las zeolitas modificadas con metales la más activa ha sido la zeolita beta comercial intercambiada iónicamente con Cu y por último entre los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas el más activo ha sido el formado a partir de una hidrotalcita con Co y Al. Todos ellos se caracterizan por tener propiedades ácidas y propiedades oxidativas, por tanto, se puede afirmar que para tener un catalizador activo en esta reacción es necesario un material que combine ambas propiedades.

En la siguiente figura (fig. 8.1) se muestran los resultados catalíticos obtenidos con cada uno de ellos en la reacción de oxidación de TCE y se comparan con el resultado obtenido en una oxidación térmica no catalítica (blanco). Tal como se ha visto a lo largo de los capítulos, la oxidación catalítica es mucho más efectiva que la oxidación térmica (como era de esperar), obteniéndose los mejores resultados con el catalizador derivado de hidrotalcita CoAl y los menos buenos con la sepiolita preparada con Co.

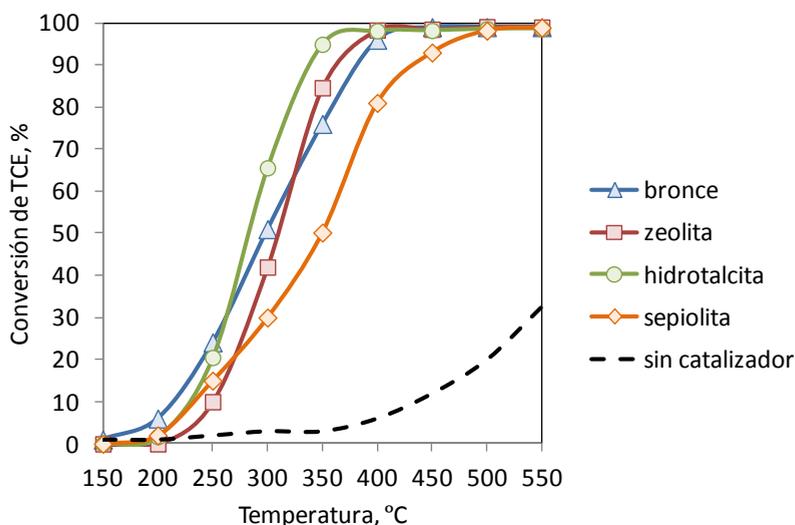


Figura 8.1: Actividad de los catalizadores más activos estudiados en la oxidación de TCE.

Bronce = MW50-L, Zeolita = beta-Cu (II), Hidrotalcita = CoAl, Sepiolita = Sep Co.

En la tabla 8.1 se comparan la actividad de estos cuatro catalizadores y la selectividad a los principales productos de reacción obtenidos a $T_{90\%}$. Los valores de selectividad se han calculado de la siguiente forma:

Selectividad a productos con C:

$$S_{CO} = \frac{[CO]}{[CO] + [CO_2] + 2 [C_2Cl_4]} \times 100 \quad \text{Ec. 8.1}$$

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2] + 2 [C_2Cl_4]} \times 100 \quad \text{Ec. 8.2}$$

$$S_{C_2Cl_4} = \frac{2 [C_2Cl_4]}{[CO] + [CO_2] + 2 [C_2Cl_4]} \times 100 \quad \text{Ec. 8.3}$$

Selectividad a productos con Cl:

$$S_{HCl} = \frac{[HCl]}{[HCl] + 2 [Cl_2] + 4 [C_2Cl_4]} \times 100 \quad \text{Ec. 8.4}$$

$$S_{Cl_2} = \frac{2 [Cl_2]}{[HCl] + 2 [Cl_2] + 4 [C_2Cl_4]} \times 100 \quad \text{Ec. 8.5}$$

$$S_{C_2Cl_4} = \frac{4 [C_2Cl_4]}{[HCl] + 2 [Cl_2] + 4 [C_2Cl_4]} \times 100 \quad \text{Ec. 8.6}$$

Tal y como se observa, en la tabla se muestra que aunque todos ellos son activos y estables en la reacción de oxidación de TCE, el catalizador basado en sepiolita es claramente menos activo que el resto, al tener la mayor $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$. También se observan diferencias en cuanto a la selectividad a los distintos productos de reacción, así, para una conversión del 90% los principales productos de reacción de la sepiolita y la hidrotalcita son HCl y CO_2 , que son los productos deseados. En cambio, con la zeolita y sobre todo con el óxido metálico tipo bronce, además de HCl y CO_2 se obtiene una elevada selectividad a CO. Por otra parte, a excepción del bronce, todos los catalizadores presentan una moderada selectividad a C_2Cl_4 , un subproducto de reacción formado a partir de la cloración de la molécula de partida, tal como se ha visto en los capítulos anteriores. Sin embargo, cabe destacar que para una conversión del 100% y a temperaturas más elevadas (alrededor de 550°C), este compuesto clorado se oxida completamente para dar CO_2 y Cl_2 .

Catalizador	Actividad		Selectividad a los principales productos de reacción a $T_{90\%}$ ($^\circ\text{C}$)					
			Selectividad a productos con C			Selectividad a productos con Cl		
	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	CO_2	CO	C_2Cl_4	HCl	Cl_2	C_2Cl_4
MW50-L	300	380	3	97	0	100	0	0
Beta-Cu (II)	310	360	23	26	51	41	0	59
CoAl	280	340	76	0	24	44	24	32
Sep Co	350	430	92	0	8	66	15	19

Tabla 8.1: Principales resultados de los catalizadores más activos estudiados.

Teniendo en cuenta que buscamos que el catalizador sea activo, estable, selectivo a CO_2 y HCl y además barato, el catalizador que se consideraría óptimo para esta reacción por su alta actividad y por su buena selectividad es el óxido mixto derivado de hidrotalcita CoAl. Este catalizador combina una elevada acidez con las propiedades oxidativas del Co, que se ven favorecidas por la presencia de Al en la red del catalizador.

8.2. Comparación de los resultados catalíticos obtenidos con la bibliografía existente

Estos resultados deben ponerse en perspectiva con los obtenidos por otros autores en la misma reacción. Así, para compararlos con los resultados descritos en bibliografía, en la figura 8.2 se ha representado la $T_{50\%}$ y la $T_{90\%}$ de los catalizadores de la tabla 1.4 del capítulo 1 de esta tesis, donde se reflejaban los principales catalizadores estudiados para esta reacción. Como puede observarse, la $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ varía entre los 100 y los 600°C, pero la mayoría de ellos tienen una $T_{50\%}$ próximo a 400°C y una $T_{90\%}$ alrededor de 500°C.

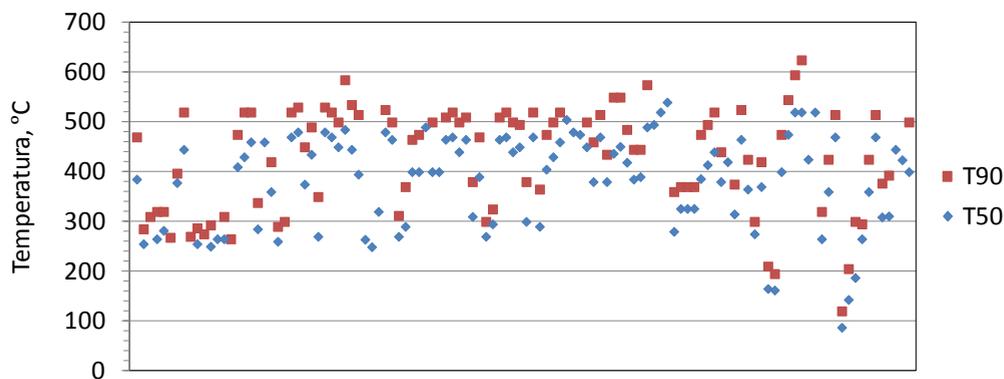


Figura 8.2: $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ de los catalizadores descritos en bibliografía para la oxidación de TCE.

Esta figura muestra que los catalizadores estudiados en este trabajo se encuentran entre los mejores de los descritos en bibliografía, pues tienen valores de $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ inferiores a la media. No obstante, hay que tener en cuenta que muchos de los resultados descritos en bibliografía se han obtenido en unas condiciones de reacción diferentes a las de esta tesis y diferentes entre sí, y por tanto, no todos ellos son directamente comparables. Por esta razón, de todos los catalizadores anteriores se han seleccionado únicamente aquellos que han sido estudiados en las mismas condiciones de reacción que los nuestros, es decir, catalizadores preparados en polvo tamizados con un cierto tamaño de partícula, con un GSHV = 15000 h⁻¹, 1000 ppm de TCE y sin agua. En la tabla 8.2 se muestra un resumen de los mismos.

8. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)	Masa cat. (g)	Q _{aire} (ml/min)	Ref.
Pd/Al ₂ O ₃	410	475	0,85	500	[1, 2]
Pt/Al ₂ O ₃	430	520	0,85	500	
Al ₂ O ₃	460	520	0,85	500	
H-Y	480	530	0,85	500	[3-8]
H-ZSM5	470	520	0,85	500	
H-MOR	450	500	0,85	500	
H-Y deal	465	510	0,85	500	
Mn/ZSM5	310	380	0,85	500	[9]
PdO/H-BETA	300	380	0,85	500	[10]
SiO ₂	505	>500	0,85	500	[11]
ZrO ₂	480	>500	0,85	500	
Al ₂ O ₃	475	>500	0,85	500	
H-BETA	450	500	0,85	500	
Pt/H-BETA	380	460	0,85	500	
La-Si MCM41	437	550	0,10	50	[12]
Ce-Si MCM41	451	550	0,10	50	
Pt/Si MCM41	419	485	0,10	50	
Pt/La-Si MCM41	385	445	0,10	50	
Pt/Ce-Si MCM41	390	445	0,10	50	
CeO ₂	165	210	0,27	50	[13, 14]
CuO-CeO ₂ -USY	265	320	-	75	[15]
CeO ₂ -USY	360	425	-	75	
USY	470	515	-	75	
Fe-ZSM5	400	475	0,60	500	[16]
Fe-BETA	475	545	0,60	500	
Fe-ZSM5	400	475	0,60	500	[16]
Fe-BETA	475	545	0,60	500	
CeO ₂ -MnOx	87	120	0,20	50	[17]
CeO ₂	143	205	0,20	50	
MnOx	187	>300	0,20	50	
Cr ₂ O ₃ -CeO ₂ -USY	265	295	-	75	[18]
CeO ₂ -USY	360	425	-	75	
USY	470	515	-	75	
Vox/TiO ₂	309	377	0,20	-	[19]
TiO ₂	424	>450	0,20	-	

Catalizador	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)	Masa cat. (g)	Q _{aire} (ml/min)	Ref.
CeO ₂ /HZSM5	309	339	-	75	[20]
Cr/HZSM5	285	314	-	75	
Cr-CeO ₂ /HZSM5	245	269	-	75	

Tabla 8.2: Catalizadores descritos en bibliografía para la oxidación de TCE y estudiados en las mismas condiciones de reacción que los catalizadores de este trabajo.

En la figura 8.3 se presentan los valores de T_{50%} y T_{90%} obtenidos con aquellos catalizadores estudiados en bibliografía en las mismas condiciones de reacción que los catalizadores de este trabajo en la oxidación de TCE. Los últimos puntos de la derecha del gráfico remarcados en color azul, se corresponden con los catalizadores más activos de cada uno de los grupos estudiados en este proyecto. De izquierda a derecha son: bronce (MW50-L), hidrotalcita (CoAl), zeolita (beta-Cu (II)) y sepiolita (Sep-Co).

Los valores de T_{50%} y T_{90%} de nuestros catalizadores son menores que la media, indicando que son mucho más activos que la mayoría de los estudiados hasta el momento y sólo existen algunos pocos catalizadores que los superan en actividad (valores remarcados en rojo). Si se analiza la composición de los mismos, puede observarse que la mayoría de ellos contienen Ce y/o Cr y que los soportes más utilizados son zeolitas ácidas. Sin embargo, el uso de estos materiales presenta diversos problemas. Así, aquellos que contienen Cr tienden a formar residuos extremadamente tóxicos como los oxiclорuros de cromo a altas temperaturas [20]. Por otro lado, las zeolitas protónicas son muy activas para la oxidación de COVCs pero presentan serios problemas de desactivación debido a la deposición de coque durante la reacción [5, 6]. Cuando se utilizan como soporte de óxidos metálicos como el CuO o el CeO₂ este problema se minimiza, pero la selectividad a CO₂ no es suficientemente elevada y se continúan formando importantes cantidades de CO [15, 18, 21].

Por ello, puede considerarse que los materiales obtenidos en esta tesis son activos, selectivos y estables, y pueden competir con los mejores catalizadores descritos en bibliografía.

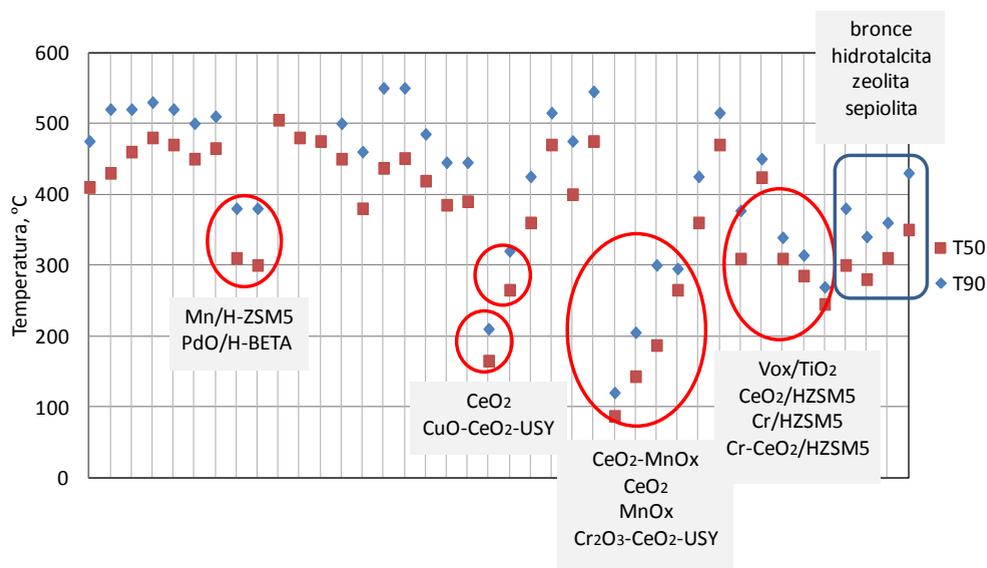
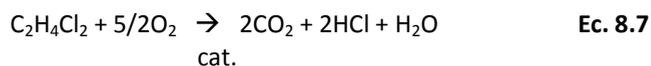


Figura 8.3: $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ de los catalizadores descritos en bibliografía para la oxidación de TCE y estudiados en las mismas condiciones de reacción que los catalizadores de este trabajo.

8.3. Oxidación catalítica de 1,2-dicloroetano (DCE)

Para completar el estudio se ha analizado la actividad catalítica de algunos de los catalizadores más activos de cada grupo en la reacción de oxidación de otro compuesto orgánico volátil clorado como el 1,2-dicloroetano (DCE). El DCE ($C_2H_4Cl_2$) es un compuesto con propiedades muy parecidas a las del tricloroetileno (C_2HCl_3), no obstante, se diferencia en que no tiene dobles enlaces y en que tiene menos átomos de cloro (dos). Por ello, la reactividad de esta molécula cabe esperar que sea diferente a la del tricloroetileno en las mismas condiciones de reacción y que la actividad de un mismo catalizador varíe respecto a la obtenida en la oxidación de TCE. La estequiometría de la oxidación total de 1,2-dicloroetano sería la siguiente:



Los resultados de actividad de los catalizadores en la oxidación de DCE se han comparado con la curva de conversión obtenida en ausencia de catalizador (ensayo en blanco). En la figura 8.4 se muestran los resultados obtenidos en la oxidación térmica. Tal y como se observa, en ausencia de catalizador el DCE no empieza a oxidarse hasta 350°C, que es una temperatura inferior que la necesaria para empezar a oxidar el TCE. El 50% de conversión de DCE se alcanza alrededor de los 520°C, mientras que a 550°C, en ausencia de catalizador, la conversión de TCE sólo es del 32%. De esta forma, se confirma que el TCE y el DCE tienen diferente reactividad debido a la diferente relación H/C, siendo más fácil oxidar el DCE que el TCE.

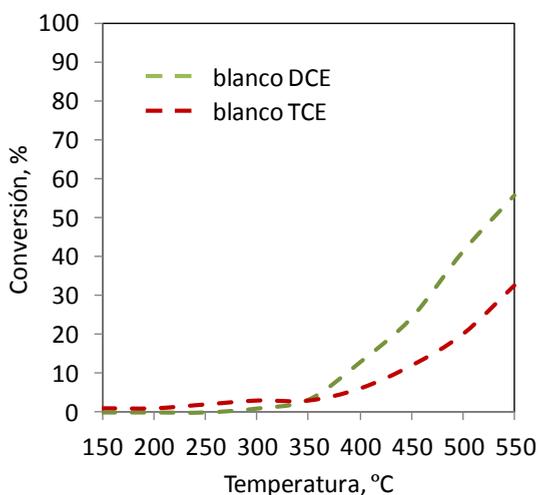


Figura 8.4: Conversión de DCE y TCE en ausencia de catalizador.

Partiendo de estos datos, a continuación (fig. 8.5) se muestran los resultados de actividad para la oxidación de DCE de algunos de los catalizadores de cada grupo estudiados para la reacción de oxidación de TCE, y se comparan con los resultados obtenidos en la oxidación de ambos compuestos clorados.

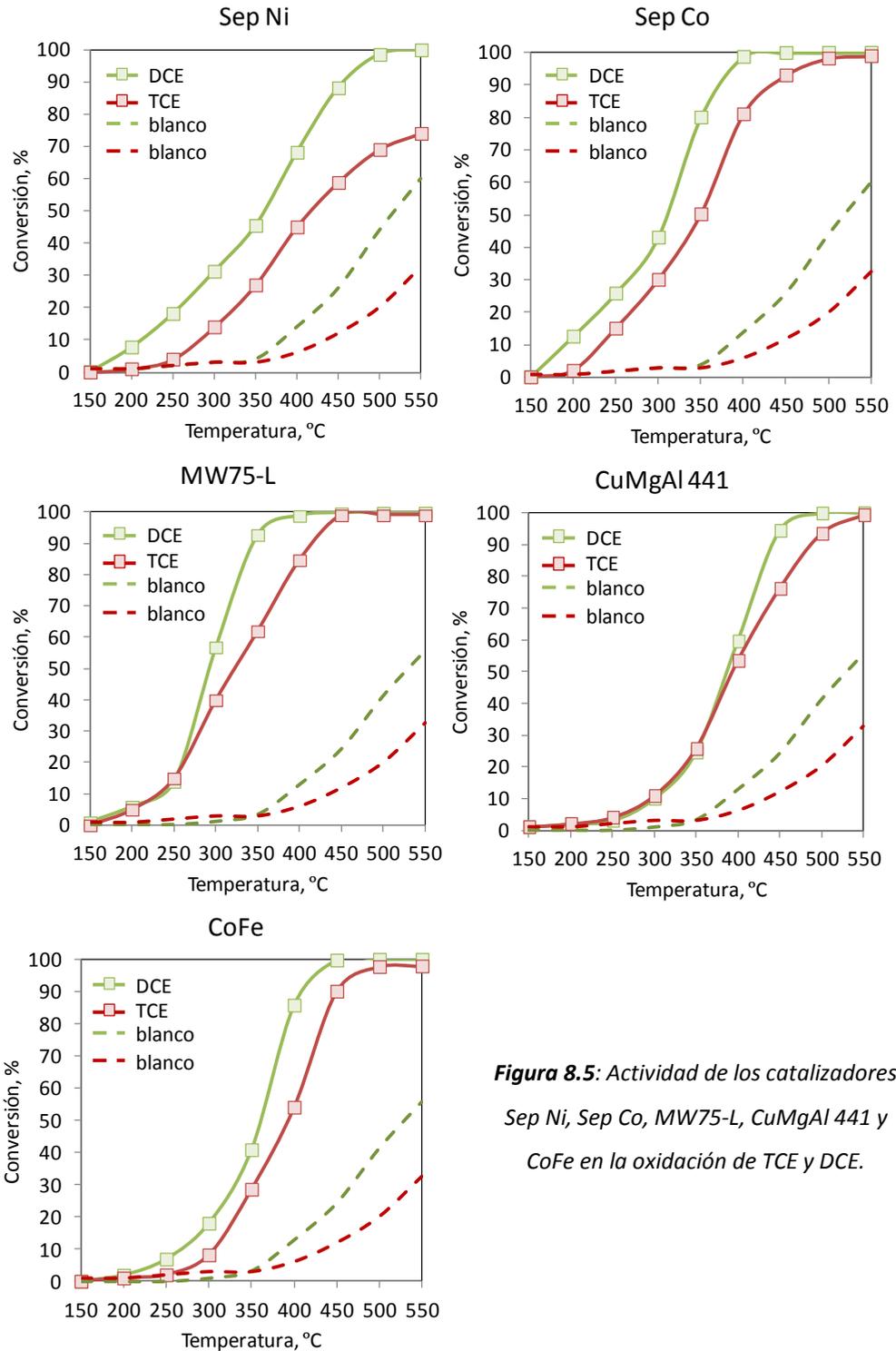


Figura 8.5: Actividad de los catalizadores Sep Ni, Sep Co, MW75-L, CuMgAl 441 y CoFe en la oxidación de TCE y DCE.

Como puede observarse, todos los catalizadores son más activos en la oxidación de 1,2-dicloroetano (DCE) que en la oxidación de tricloroetileno (TCE), en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto puede explicarse ya que el DCE es un compuesto más fácil de oxidar que el TCE, pues generalmente la destrucción catalítica de cloroalcanos (como el DCE) es más fácil que la de cloroalquenos (como el TCE) debido a que el enlace C-Cl en los cloroalquenos está menos polarizado y es más difícil de romper [4, 22-24].

Estos resultados muestran que los catalizadores estudiados en esta tesis son activos tanto en la oxidación de DCE como en la oxidación de TCE, y probablemente en la oxidación de otros compuestos clorados.

8.4. Perspectivas de futuro

La química verde es un conjunto de principios para abordar el desarrollo sostenible de la sociedad a través de la prevención de la contaminación en la fuente de emisión, y la catálisis se considera uno de los pilares básicos para conseguirlo. Este trabajo de investigación es un ejemplo de química verde, pues el uso industrial de los catalizadores estudiados puede permitir en un futuro próximo reducir las emisiones de COVCs consiguiendo beneficios tanto para la industria como para la sociedad en general.

El uso de la técnica de oxidación catalítica permitiría cumplir los objetivos impuestos por la legislación existente en materia de contaminación ambiental y las empresas que la utilicen no tendrían que pagar tasas o impuestos por contaminar. Además, reducirían el consumo energético necesario para eliminar estos compuestos porque las temperaturas necesarias para eliminarlos serán menores que las necesarias para eliminarlos con otras técnicas y sobre todo, contribuirían a mejorar el medio ambiente al reducir los problemas de destrucción de la capa de ozono, la contaminación de las aguas subterráneas y el smog fotoquímico relacionados con sus emisiones.

Debido a todos los beneficios medioambientales y económicos que supone, cada vez hay más empresas interesadas en el uso de catalizadores para la eliminación de COVCs. Los resultados que se han obtenido en este trabajo de investigación tienen un gran interés científico e industrial, porque a partir de ellos pueden abrirse nuevas vías de investigación con distintos materiales para tratar un espectro más amplio de contaminantes. Por otro lado, la aplicación industrial a medio o largo plazo de los resultados obtenidos en el laboratorio puede ser viable pues los catalizadores estudiados son activos, selectivos, estables, relativamente fáciles de sintetizar y económicamente viables y disponibles.

8.5. Referencias

- [1] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998) 189.
- [2] A. Aranzabal *et al.*, *Journal of Catalysis*, 214 (2003) 130.
- [3] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 303.
- [4] J.R. González-Velasco *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 233.
- [5] R. López-Fonseca *et al.*, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 145.
- [6] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 31.
- [7] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45 (2003) 13.
- [8] R. López-Fonseca *et al.*, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 391.
- [9] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 148.
- [10] R. López-Fonseca *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 271 (2004) 39.
- [11] R. López-Fonseca *et al.*, *Catalysis Today*, 107–108 (2005) 200.
- [12] X. Wang *et al.*, *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006) 468.
- [13] Q. Dai *et al.*, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1645.
- [14] Q. Dai *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 192.
- [15] Q. Huang *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 344 (2011) 74.
- [16] D. Divakar *et al.*, *Catalysis Today*, 176 (2011) 357.
- [17] H. Li *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 475.
- [18] Q. Huang *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116 (2012) 179.
- [19] M. Wu *et al.*, *Catalysis Communications*, 18 (2012) 72.
- [20] J.J. Spivey *et al.*, *Catalysis Today*, 11 (1992) 465.
- [21] P. Yang *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 203.

[22] J.I. Gutiérrez-Ortiz *et al.*, *Chemosphere*, 68 (2007) 1004.

[23] S. Ojala *et al.*, *Topics on Catalysis*, 54 (2011) 1224.

[24] J.J. Spivey, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 2165.

9. CONCLUSIONES GENERALES



9. CONCLUSIONES GENERALES

En vista de los resultados experimentales obtenidos en esta tesis se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Es posible llevar a cabo la oxidación catalítica de tricloroetileno a escala de laboratorio. Para esta reacción se han estudiado diversos catalizadores basados en óxidos metálicos de tipo bronce, zeolitas, óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas y sepiolitas.
- Todos los catalizadores estudiados presentan una elevada actividad en el rango de temperaturas estudiadas. Además, también son estables en la reacción de oxidación de TCE a una determinada temperatura al menos durante 70 horas.
- Dentro de cada uno de los grupos de materiales estudiados, ha destacado un catalizador por su elevada actividad catalítica. En el caso de las sepiolitas ha sido la sepiolita preparada con Co (Sep Co) con una $T_{50\%} = 350^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 430^{\circ}\text{C}$, de los broncees ha sido la muestra calcinada a 500°C con Mo y W (MW50-L) con una $T_{50\%} = 300^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 380^{\circ}\text{C}$, la zeolita más activa ha sido la zeolita beta comercial intercambiada iónicamente con Cu (beta-Cu (II)) con una $T_{50\%} = 310^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 360^{\circ}\text{C}$ y por último el óxido mixto derivado de hidrotalcita más activo ha sido el formado a partir de una hidrotalcita con Co y Al (catalizador CoAl) con $T_{50\%} = 280^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 340^{\circ}\text{C}$.
- La actividad catalítica de los mejores catalizadores tipo bronce (los que contienen Mo y W y están calcinados a 500°C) está asociada a la presencia del par Mo/W, que les confiere una reducibilidad relativamente elevada y permite una rápida reoxidación de los catalizadores.

- La actividad catalítica del mejor catalizador basado en zeolita beta, que es el preparado por intercambio iónico con Cu, se atribuye a su elevada área superficial, a una elevada dispersión del metal en su superficie y a una combinación óptima de propiedades ácidas y de propiedades redox.
- En los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas con Cu se ha observado que la presencia del cobre mejora la actividad catalítica de este tipo de materiales para la reacción de oxidación de TCE, aunque no se observa una correlación directa entre el contenido en cobre y la actividad catalítica de los mismos.
- En los óxidos mixtos (Mg, Ni o Co)/(Fe y/o Al) derivados de hidrotalcitas la sustitución de Fe por Al da lugar a un aumento de la actividad, siendo el más activo el de cobalto-aluminio, el cual combina sus propiedades ácidas con las propiedades oxidativas intrínsecas del Co, que se ven favorecidas por su interacción con el Al.
- La actividad catalítica de la sepiolita con Co se atribuye principalmente a las propiedades oxidantes intrínsecas del Co, que favorecen la oxidación del TCE.
- Por tanto, para tener un catalizador activo es necesario que éste tenga una combinación de acidez y propiedades oxidativas elevadas.
- La selectividad a los diferentes productos de reacción en la oxidación de TCE varía en función del tipo de catalizador que se utilice. Así, para una conversión del 50% los principales productos de reacción de las sepiolitas y las hidrotalcitas son HCl y CO₂, que son los productos deseados. En cambio, con las zeolitas y sobre todo con los óxidos metálicos tipo bronce, además de HCl y CO₂ se obtiene una elevada selectividad a CO.

- Teniendo en cuenta que buscamos que el catalizador sea activo, selectivo, estable y barato, el catalizador estudiado que se consideraría óptimo para la reacción de oxidación de TCE es el óxido mixto derivado de hidrotalcita cobalto-aluminio, pues presenta la mayor actividad ($T_{50\%} = 280^{\circ}\text{C}$ y $T_{90\%} = 340^{\circ}\text{C}$), además de una gran selectividad y estabilidad.
- Los catalizadores estudiados en este trabajo se encuentran entre los mejores de los descritos en bibliografía, pues tienen valores de $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ inferiores a la media, indicando que son mucho más activos que la mayoría de los estudiados hasta el momento. Por ello, puede considerarse que los materiales obtenidos en esta tesis pueden competir con los mejores catalizadores descritos en bibliografía.
- Estos catalizadores son capaces de oxidar otros compuestos clorados como el 1,2-dicloroetano (DCE), que se oxida más fácilmente que el tricloroetileno (TCE) en las mismas condiciones de reacción.
- A partir de los resultados obtenidos en este trabajo pueden abrirse nuevas vías de investigación con distintos materiales y con un espectro más amplio de contaminantes.

ANEXO I:
Índice de figuras y tablas



ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1: Pekín en un día después de llover (izda.) y en un día soleado con smog (dcha.)	10
Figura 1.2: Evolución de las emisiones a la atmósfera de COVNM en España, de 2001 a 2012	16
Figura 1.3: Estructura de una molécula de tricloroetileno	17
Figura 1.4: Evolución de emisiones de TCE a la atmósfera en España, de 2001 a 2012	19
Figura 1.5: Distribución de emisiones a la atmósfera de TCE en Europa en 2010 según el E-PRTR ..	21
Figura 1.6: Principales actividades industriales responsables de las emisiones a la atmósfera de TCE en Europa en 2010 según el E-PRTR.....	21
Figura 1.7: Instalación de oxidación térmica recuperativa	23
Figura 1.8: Instalación de oxidación térmica regenerativa	23
Figura 1.9: Instalación de oxidación catalítica	24
Figura 1.10: Instalación de adsorción en carbono	25
Figura 1.11: Instalación de criogénesis	27
Figura 1.12: Sistema de oxidación catalítica	29

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Figura 3.1: Esquema del sistema de reacción experimental	60
Figura 3.2: Esquema de un cromatógrafo de gases	63
Figura 3.3: Esquema de válvulas y columnas del cromatógrafo de gases 450GC	66
Figura 3.4: Separación de algunos COVs clorados en la columna HP-5	67
Figura 3.5: Ejemplo de recta de calibración del electrodo de cloruros	69
Figura 3.6: Conversión de TCE (A) y distribución de productos (B) en ausencia de catalizador)	73

CAPÍTULO 4. CATALIZADORES TIPO BRONCE

Figura 4.1: Representación poliédrica del óxido de wolframio WO_3 (A) y del óxido de wolframio WO_x hexagonal (B), con octaedros WO_6	78
Figura 4.2: Esquema del proceso de síntesis de los broncees del tipo Mo(W)-Nb-V-O	79
Figura 4.3: DRX de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C (A) y a 700°C (B): MW0 (a), MW25 (b), MW50 (c), MW75 (d) y MW100 (e)	81
Figura 4.4: Espectros de FTIR de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C (A) y a 700°C (B): MW0-L (a), MW25-L (b), MW50-L (c), MW75-L (d) y MW100-L (e)	83
Figura 4.5: Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C: MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c)	84

Figura 4.6: Perfiles de H ₂ -TPR de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C (A) y a 700°C (B): MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c)	85
Figura 4.7: Perfiles de NH ₃ -TPD de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C: MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c)	86
Figura 4.8: Espectros IR de absorción de piridina de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C: MW0-L (a), MW50-L (b) y MW100-L (c)	87
Figura 4.9: Evolución de las especies formadas durante en el intercambio isotópico de oxígeno (18O16O y 16O ₂) de los óxidos mixtos de Mo-W con estructura TTB calcinados a 500°C: MW0-L (a), MW25-L (b), MW50-L (c) y MW100-L (d)	88
Figura 4.10: Actividad de los óxidos mixtos de Mo-W calcinados a 700°C en la oxidación de TCE ...	90
Figura 4.11: Actividad de los óxidos mixtos de Mo-W calcinados a 500°C en la oxidación de TCE ...	91
Figura 4.12: Distribución de productos (ppm) del bronce MW75-L calcinado a 500°C en la oxidación de TCE	94
Figura 4.13: Actividad del bronce MW75-L calcinado a 500°C a 400°C durante 70 horas en la oxidación de TCE	95

CAPÍTULO 5. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Figura 5.1: Estructura de la zeolita beta vista por la dirección [010]	104
Figura 5.2: Esquema de intercambio iónico de una zeolita	105
Figura 5.3: DRX de los catalizadores H-beta, beta-Cu y beta-Co tras calcinar	107
Figura 5.4: Perfiles de NH ₃ -TPD de las zeolitas	108
Figura 5.5: Patrones de H ₂ -TPR de las zeolitas	110
Figura 5.6: Actividad de las zeolitas preparadas por síntesis directa con Cu y Co en la oxidación de TCE	112
Figura 5.7: Actividad de las zeolitas preparadas por intercambio iónico con Cu y Co en la oxidación de TCE	113
Figura 5.8: Distribución de productos (ppm) de la zeolita beta-Cu (II) en la oxidación de TCE	115
Figura 5.9: Actividad de la zeolita beta-Cu (II) a 300°C durante 70 horas en la oxidación de TCE	117

CAPÍTULO 6. CATALIZADORES BASADOS EN HIDROTALCITAS

Figura 6.1: Representación esquemática de la estructura de un compuesto tipo hidrotalcita	123
Figura 6.2: Esquema de síntesis de una hidrotalcita	127
Figura 6.3: DRX de los catalizadores MgAl, CuMgAl, NiAl 41, CuNiAl y CuAl antes de calcinar	131
Figura 6.4: DRX de los catalizadores MgAl, CuMgAl, NiAl 41, CuNiAl y CuAl después de calcinar	132
Figura 6.5: Espectros de FTIR de los catalizadores MgAl, CuMgAl, NiAl 41, CuNiAl y CuAl antes de calcinar	133

Figura 6.6: Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores CuNiAl 441, CuAl, CuMgAl 441 y NiAl 41 después de calcinar	134
Figura 6.7: Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores CuMgAl 441, CuAl, CuNiAl 131 y NiAl 41 después de calcinar	135
Figura 6.8: Actividad de los catalizadores (Cu)/Mg/Al en la oxidación de TCE	136
Figura 6.9: Actividad de los catalizadores (Cu)/Ni/Al en la oxidación de TCE	138
Figura 6.10: Actividad de los catalizadores CuAl, CuNiAl 131 y CuMgAl 131 en la oxidación de TCE	139
Figura 6.11: Distribución de productos (ppm) del catalizador CuMgAl 441 en la oxidación de TCE	140
Figura 6.12: Actividad del catalizador CuMgAl 441 a 450°C durante 70 horas en la oxidación de TCE	142
Figura 6.13: DRX de los catalizadores MgFe, MgAl, NiFe, NiAl 31, CoFe y CoAl antes de calcinar ...	144
Figura 6.14: DRX de los catalizadores MgFe, MgAl, NiFe, NiAl 31, CoFe y CoAl tras calcinar	146
Figura 6.15: Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores que contienen Ni y Co tras calcinar	148
Figura 6.16: Actividad de los catalizadores MgFe, NiFe y CoFe en la oxidación de TCE	149
Figura 6.17: Actividad de los catalizadores MgFeAl, NiFeAl y CoFeAl en la oxidación de TCE	150
Figura 6.18: Actividad de los catalizadores que contienen Ni en la oxidación de TCE	151
Figura 6.19: Actividad de los catalizadores que contienen Co en la oxidación de TCE	151
Figura 6.20: Distribución de productos (ppm) del catalizador CoAl en la oxidación de TCE	153
Figura 6.21: Actividad del catalizador CoAl a 300°C durante 70 horas en la oxidación de TCE	154

CAPÍTULO 7. CATALIZADORES BASADOS EN SEPIOLITAS

Figura 7.1: Esquema del proceso de preparación de una sepiolita con Ni o Co	163
Figura 7.2: DRX de las sepiolita natural y las sepiolitas con Ni y Co antes de calcinar	164
Figura 7.2: DRX de las sepiolitas con Ni y Co después de calcinar	164
Figura 7.3: Imágenes de TEM de la sepiolita natural y de las sepiolitas con Ni y Co	165
Figura 7.4: Actividad de las sepiolitas con Ni y Co en la oxidación de TCE	167
Figura 7.5: Distribución de productos (ppm) de la sepiolita con Ni en la oxidación de TCE	168
Figura 7.6: Distribución de productos (ppm) de la sepiolita con Co en la oxidación de TCE	169
Figura 7.7: Actividad de la sepiolita con Co a 400°C durante 70 horas en la oxidación de TCE	170

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

Figura 8.1: Actividad de los catalizadores más activos estudiados en la oxidación de TCE	176
Figura 8.2: T _{50%} y T _{90%} de los catalizadores descritos en bibliografía para la oxidación de TCE	178
Figura 8.3: T _{50%} y T _{90%} de los catalizadores descritos en bibliografía para la oxidación de TCE y estudiados en las mismas condiciones de reacción que los catalizadores de este trabajo	181
Figura 8.4: Conversión de DCE y TCE en ausencia de catalizador	182
Figura 8.5: Actividad de los catalizadores Sep Ni, Sep Co, MW75-L, CuMgAl 441 y CoFe en la oxidación de TCE y DCE	183

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1: Composición del aire natural seco	3
Tabla 1.2: Procedencia de los contaminantes mayoritarios	6
Tabla 1.3: Intervalos aproximados de las variables independientes de operación de una unidad de oxidación catalítica	30
Tabla 1.4: Catalizadores utilizados en bibliografía para la oxidación catalítica de tricloroetileno ...	38

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla 3.1: Composición de la bala de gases de calibrado	49
Tabla 3.2: Condiciones de operación del cromatógrafo de gases utilizadas	68

CAPÍTULO 4. CATALIZADORES TIPO BRONCE

Tabla 4.1: Principales propiedades físico-químicas de los broncees del tipo Mo(W)-Nb-V-O	82
---	----

CAPÍTULO 5. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Tabla 5.1: Propiedades físico-químicas de las zeolitas	106
Tabla 5.2: Resultados de TPD (NH ₃ adsorbido) de las zeolitas	109
Tabla 5.3: Resultados de TPR (consumo de H ₂) de las zeolitas	111
Tabla 5.4: Comparación de resultados de las zeolitas con Cu y Co	114

CAPÍTULO 6. CATALIZADORES BASADOS EN HIDROTALCITAS

Tabla 6.1: Listado de las hidrotalcitas preparadas	128
Tabla 6.2: Propiedades físico-químicas de los catalizadores con cobre	129
Tabla 6.3: Propiedades físico-químicas de los catalizadores con hierro/aluminio	143
Tabla 6.4: Resultados de NH ₃ -TPD de las muestras que contienen Ni y Co tras calcinar	147

CAPÍTULO 7. CATALIZADORES BASADOS EN SEPIOLITAS

Tabla 7.1: Propiedades físico-químicas de las sepiolitas con Ni y Co	166
---	-----

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS CATALÍTICOS

Tabla 8.1: Principales resultados de los catalizadores más activos estudiados	177
Tabla 8.2: Catalizadores descritos en bibliografía para la oxidación de TCE y estudiados en las mismas condiciones de reacción que los catalizadores estudiados en este trabajo	180

ANEXO II:
Resumen / Resum / Abstract



RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles clorados (COVCs) se utilizan diariamente en la industria y se consideran como una importante fuente de contaminación del medio ambiente. Sus emisiones generan problemas relacionados con la destrucción de la capa de ozono, la contaminación de las aguas subterráneas y el smog fotoquímico. Los efectos sobre la salud son variados y dependen del compuesto y del tiempo que se haya estado expuesto al mismo. Por eso, la legislación es cada vez más exigente en cuanto a los límites de emisión de estos compuestos a la atmósfera.

Para poder controlar estas emisiones, la oxidación catalítica se presenta como una opción alternativa efectiva para el control de los diferentes COVCs, en concreto de las emisiones de tricloroetileno (TCE). El TCE es un disolvente orgánico industrial que debido a su baja presión de vapor, durante su uso y almacenamiento puede ser emitido a la atmósfera generando un problema de contaminación del aire. Además, esta molécula está clasificada como agente carcinógeno. Hay diferentes tipos de catalizadores que se han utilizado en bibliografía para la reacción de oxidación de TCE, pero se desactivan fácilmente en presencia de cloro, generan subproductos contaminantes a altas temperaturas o necesitan una temperatura muy alta para ser activos. Por eso es necesario encontrar otros más activos, selectivos y estables.

En este trabajo se han sintetizado, caracterizado y estudiado en la reacción de oxidación de TCE catalizadores basados en sepiolitas, bronce de óxidos metálicos, zeolitas y óxidos mixtos derivados de compuestos del tipo hidrotalcita. Todos los catalizadores estudiados presentan una elevada actividad en el rango de temperaturas estudiado. Además, también son estables en la reacción de oxidación de TCE a una determinada temperatura al menos durante 70 horas.

Dentro de cada uno de los grupos de materiales estudiados, ha destacado un catalizador por su elevada actividad catalítica. En el caso de las sepiolitas ha sido la sepiolita preparada con Co (Sep Co) con una $T_{50\%} = 350^{\circ}\text{C}$ y una $T_{90\%} = 430^{\circ}\text{C}$, en el de los bronce ha sido la muestra

calcinada a 500°C con Mo y W (MW50-L) con una $T_{50\%} = 300^\circ\text{C}$ y una $T_{90\%} = 380^\circ\text{C}$, la zeolita más activa ha sido la zeolita beta comercial intercambiada iónicamente con Cu (beta-Cu (II)) con una $T_{50\%} = 310^\circ\text{C}$ y una $T_{90\%} = 360^\circ\text{C}$, y por último, el óxido mixto derivado de hidrotalcita más activo ha sido la muestra CoAl con una $T_{50\%} = 280^\circ\text{C}$ y una $T_{90\%} = 340^\circ\text{C}$.

La actividad de estos catalizadores depende de diversos factores, pero en general lo que más influye en su actividad catalítica son sus propiedades ácidas y su capacidad de reducción y reoxidación. Esto depende de su estructura y su composición, así, se ha visto que el Co tiene unas propiedades oxidantes intrínsecas muy elevadas y con todos los catalizadores que contienen Co estudiados en esta tesis se han obtenido muy buenos resultados. El catalizador que mejor resultado ha dado ha sido el de CoAl, pues combina sus propiedades ácidas con las propiedades oxidativas intrínsecas del Co, que se ven favorecidas por su interacción con el Al.

La selectividad a los diferentes productos de reacción en la oxidación de TCE varía en función del tipo de catalizador que se utilice. Así, para una conversión del 90% los principales productos de reacción de las sepiolitas y las hidrotalcitas son HCl y CO_2 , que son los productos deseados. En cambio, con las zeolitas y sobre todo con los óxidos metálicos tipo bronce, además de HCl y CO_2 se obtiene una elevada selectividad a CO.

Los catalizadores estudiados en este trabajo tienen valores de $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ inferiores a la media, indicando que son mucho más activos que la mayoría de los estudiados hasta el momento en bibliografía y además son activos para oxidar otros compuestos clorados como el 1,2-dicloroetano (DCE). Así, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo pueden abrirse nuevas vías de investigación con nuevos materiales para tratar un espectro más amplio de contaminantes.

RESUM

Els compostos orgànics volàtils clorats (COVC) s'utilitzen diàriament a la indústria i es consideren com una important font de contaminació del medi ambient. Les seues emissions generen problemes relacionats amb la destrucció de la capa d'ozó, la contaminació de les aigües subterrànies i l'smog fotoquímic. Els efectes sobre la salut són variats i depenen del compost i del temps que s'ha estat exposat a aquest. Per això la legislació és cada vegada més exigent quant als límits d'emissió d'aquests compostos a l'atmosfera.

Per tal de controlar aquestes emissions, l'oxidació catalítica es presenta com una opció alternativa efectiva per al control dels diferents COVC, en concret de les emissions de tricloroetilé (TCE). El TCE és un dissolvent orgànic industrial que per la seua baixa pressió de vapor, durant el seu ús i emmagatzematge pot ser emés a l'atmosfera generant un problema de contaminació de l'aire. A més a més, aquesta molècula està classificada com a agent carcinogen. Hi ha diferents tipus de catalitzadors que s'han utilitzat en bibliografia per a la reacció d'oxidació de TCE, però són fàcilment enverinables per clor, generen subproductes contaminants a altes temperatures o necessiten una temperatura molt alta per ser actius. Per això és necessari trobar-ne d'altres més actius, selectius i estables.

En aquest treball s'han sintetitzat, caracteritzat i estudiat en la reacció d'oxidació de TCE catalitzadors basats en sepiolites, bronzes d'òxids metàl·lics, zeolites i òxids mixtes basats en compostos del tipus hidrotalcita. Tots els catalitzadors estudiats presenten una elevada activitat en el rang de temperatures estudiat. A més a més, també són estables en la reacció d'oxidació de TCE a una determinada temperatura almenys durant 70 hores.

Dins de cadascun dels grups de materials estudiats, ha destacat un catalitzador per la seua elevada activitat catalítica. En el cas de les sepiolites ha sigut la sepiolita preparada amb Co (Sep Co) amb una $T_{50\%} = 350^{\circ}\text{C}$ i una $T_{90\%} = 430^{\circ}\text{C}$, dels bronzes ha sigut la mostra calcinada a 500°C amb Mo i W (MW50-L) amb una $T_{50\%} = 300^{\circ}\text{C}$ i una $T_{90\%} = 380^{\circ}\text{C}$, la zeolita més activa ha sigut la zeolita beta comercial intercanviada iònicament amb Cu (beta-Cu (II)) amb una $T_{50\%}$

= 310°C i una $T_{90\%} = 360^\circ\text{C}$, i finalment, l'òxid mixt derivat d'hidrotalcita més actiu ha sigut la mostra CoAl amb una $T_{50\%} = 280^\circ\text{C}$ i una $T_{90\%} = 340^\circ\text{C}$.

L'activitat d'aquests catalitzadors depèn de diversos factors, però en general els que més influïxen en la seua activitat catalítica són les seues propietats àcides i la seua capacitat de reducció i reoxidació. Açò depèn de l'estructura i de la composició dels catalitzadors, així, s'ha vist que el Co té unes propietats oxidants intrínseques molt elevades i amb tots els catalitzadors que contenen Co estudiats en aquesta tesi s'han obtingut molt bons resultats. El catalitzador que millor resultat ha donat ha sigut el de CoAl, perquè combina les seues propietats àcides amb les propietats oxidatives intrínseques del Co, que es veuen afavorides per la seua interacció amb el Al.

La selectivitat als diferents productes de reacció en l'oxidació de TCE varia també en funció del tipus de catalitzador que s'utilitze. Així, per a una conversió del 90% els principals productes de reacció de les sepiolites i les hidrotalcites són HCl i CO_2 , que són els productes desitjats. En canvi, amb les zeolites i sobretot amb els òxids metàl·lics tipus bronze, a més de HCl i CO_2 s'obté una elevada selectivitat a CO.

Els catalitzadors estudiats en aquest treball tenen valors de $T_{50\%}$ i $T_{90\%}$ inferiors a la mitjana, cosa que indica que són molt més actius que la majoria dels estudiats fins al moment a la bibliografia i, a més a més, són actius per a oxidar altres compostos clorats com el 1,2-dicloroetà (DCE). Així, a partir dels resultats obtinguts en aquest treball poden obrir-se noves vies d'investigació amb nous materials per a tractar un espectre més ampli de contaminants.

ABSTRACT

Chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) are widely used in industry and are considered a major source of environmental pollution and health problems. Their emissions result in problems related to the ozone layer destruction, groundwater pollution and photochemical smog. The health effects are varied and they depend on the compound and on the exposure time. Therefore, legislation is increasingly demanding in terms of emission limits of these compounds to the atmosphere.

To control these emissions, catalytic oxidation is presented as an alternative effective option for the control of different CVOCs, in particular trichloroethylene (TCE) emissions. TCE is an industrial organic solvent and due to its low vapour pressure it can be emitted to the atmosphere during its use and storage, generating an air pollution problem. In addition, this molecule has been classified as carcinogen. Different types of catalysts that have been used in the literature for the oxidation reaction of TCE, but they are easily poisoned by chlorine, they generate polluting by-products at high temperatures or they need high temperatures to be active. Thus, more active, selective and stable catalysts need to be found.

In this work, catalysts based on sepiolites, bronze metal oxides, zeolites and mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds, have been synthesized, characterized and studied in the oxidation reaction of TCE. All the studied catalysts present a high activity in the temperature range studied. Moreover, they are also stable in the oxidation reaction of TCE at a given temperature at least for 70 hours.

Within each of the groups of materials studied, there is a catalyst with very highlighting catalytic activity. In the case of sepiolites it has been the sepiolite prepared with Co (Sep Co) with a $T_{50\%} = 350^{\circ}\text{C}$ and a $T_{90\%} = 430^{\circ}\text{C}$, the most active bronze has been the sample calcined at 500°C with Mo and W (MW50-L) with a $T_{50\%} = 300^{\circ}\text{C}$ and a $T_{90\%} = 380^{\circ}\text{C}$, the most active zeolite has been the ion-exchanged commercial zeolite beta with Cu (beta-Cu (II)) with a $T_{50\%}$

= 310°C and a $T_{90\%}$ = 360°C, and finally, the most active mixed oxide based on hydrotalcite has been the CoAl one with a $T_{50\%}$ = 280°C and a $T_{90\%}$ = 340°C.

The catalytic activity of these catalysts depends on various factors, but in general the main factors are their acid properties and their reduction and reoxidation capacity. These features depend on their structure and their composition, thus, it has been seen that Co has highly intrinsic oxidation properties and with all the Co-containing catalysts studied in this thesis very good results have been obtained. The catalyst with the best results has been the CoAl one; this catalyst combines its acid properties with the intrinsic oxidative properties of Co, which are enhanced when interacting with Al.

The selectivity to the different reaction products in the oxidation of TCE also depends on the catalyst used. Thus, for a 90% of conversion, the main reaction products of sepiolites and hydrotalcites are HCl and CO₂. However, with zeolites and especially with the bronze type metal oxides, apart from HCl and CO₂ there is a high selectivity towards CO.

The catalysts studied in this work have values of $T_{50\%}$ and $T_{90\%}$ below the average, indicating that they are much more active than those studied so far, and also, they are active to oxidize other chlorinated compounds i.e. 1,2-dichloroethane (DCE). Thus, from the results obtained in this work new research paths can be started with new materials to treat a broader spectrum of pollutants.

**ANEXO III:
Currículum obtenido durante el
periodo de tesis doctoral**



CURRICULUM OBTENIDO DURANTE EL PERIODO DE TESIS DOCTORAL**Participación en proyectos de investigación****Ref. proyecto** CTQ2009-14495**Título:** Desarrollo de catalizadores basados en óxidos metálicos no estequiométricos de Mo y W con propiedades ácidas y/o redox para procesos de química sostenible.**Entidad financiadora:** Dirección General de Investigación Científica y Técnica. Ministerio de Educación y Ciencia. España.**Investigador principal:** Dr. José Manuel López Nieto (ITQ-CSIC-UPV).**Año:** 2010**Publicaciones****Autores:** N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, S. Valencia.**Título:** Catalytic oxidation of trichloroethylene emissions on copper and cobalt-zeolite Beta.**Revista:** (pendiente de aceptación)**Editorial:** Elsevier B.V.**Autores:** N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, M. Puche, G. Fetter, P. Bosch.**Título:** The oxidation of trichloroethylene over different mixed oxides derived from hydrotalcites.**Revista:** Applied Catalysis B: Environmental (*in press, accepted manuscript*)**Editorial:** Elsevier B.V.**DOI:** <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.014>**Autores:** N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, G. Fetter, P. Bosch.**Título:** Cu mixed oxides based on hydrotalcite-like compounds for the oxidation of trichloroethylene.**Revista:** Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 52, 2013, pp. 15772-15779.**Editorial:** ACS Publications.**DOI:** 10.1021/ie4024935**Autores:** N. Blanch-Raga, M.D. Soriano, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, J.M. López-Nieto.**Título:** Catalytic abatement of trichloroethylene over Mo/W-based bronzes.**Revista:** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 130–131, 2013, pp. 36-43.**Editorial:** Elsevier B.V.**DOI:** <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.016>

Contribuciones a congresos

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, M. Puche, G. Fetter, P. Bosch.
Título: Óxidos mixtos Mg(Fe/Al), Ni(Fe/Al) y Co(Fe/Al) basados en hidrotalcitas como catalizadores para la oxidación de tricloroetileno.
Tipo de contribución: Oral
Conferencia: XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis 2014
Publicación: Actas **Lugar:** Medellín (Colombia) **Fecha:** Septiembre 2014

Autores: N. Blanch-Raga, M.D. Soriano, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, J.M. López-Nieto, J. González-Prior, B. de Rivas, R. López-Fonseca.
Título: Use of Mo(W)-Nb-V-P-based Bronzes for the Catalytic Oxidation of Chlorinated Air Pollutants.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI
Publicación: Actas **Lugar:** Lyon (Francia) **Fecha:** Septiembre 2013

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, G. Fetter, P. Bosch.
Título: TCE oxidation over metal exchanged zeolite BETA.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: 17th International Zeolite Conference
Publicación: Actas **Lugar:** Moscú (Rusia) **Fecha:** Julio 2013

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez Triguero, G. Fetter, P. Bosch.
Título: Hidrotalcitas para la oxidación catalítica de tricloroetileno.
Tipo de contribución: Presentación oral
Conferencia: SECAT'13
Publicación: Actas **Lugar:** Sevilla (España) **Fecha:** Junio 2013

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, M. Puche, J. González-Prior, B. de Rivas, R. López-Fonseca.
Título: Oxidación catalítica de 1,2-dicloroetano.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: SECAT'13
Publicación: Actas **Lugar:** Sevilla (España) **Fecha:** Junio 2013

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, S. Valencia.
Título: Influence of the preparation method of beta zeolite with Cu and Co for the trichloroethylene oxidation.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: 5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis
Publicación: Actas **Lugar:** Segovia (España) **Fecha:** Junio 2013

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, G. Fetter, P. Bosch.
Título: TCE oxidation with metal exchanged zeolites and its comparison with other materials.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: Zeoforum 2012
Publicación: Actas **Lugar:** Valencia (España) **Fecha:** Diciembre 2012

Autores: N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, G. Fetter, P. Bosch.
Título: Eliminación catalítica de TCE con óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis 2012
Publicación: Actas **Lugar:** Santa Fe (Argentina) **Fecha:** Septiembre 2012

Autores: N. Blanch-Raga, M.D. Soriano, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, J.M. López-Nieto.
Título: Catalytic abatement of chlorinated air pollutants with Mo/W-based bronzes.
Tipo de contribución: Poster
Conferencia: 15th International Congress on Catalysis 2012
Publicación: Actas **Lugar:** Munich (Alemania) **Fecha:** Julio 2012

Becas

Beca: Programa de Actividades para el Fomento de la Catálisis de la SECAT, Programa de Movilidad.

Título: Eliminación catalítica de compuestos clorados en corrientes gaseosas.

Entidad financiadora: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

Lugar: Universidad del País Vasco/EHU.

Fecha: Convocatoria 2012 (del 15 al 24/10/12).

Beca: Beca de especialización de 2º ciclo en IUMTQ-ETSII- SOSTENIBILIDAD.

Título: Diseño y optimización de un sistema para la eliminación de compuestos gaseosos clorados.

Entidad financiadora: Cátedra Cemex Sostenibilidad - Proyecto 20080749.

Lugar: Instituto Mixto de Tecnología Química de Valencia (CSIC-UPV).

Fecha: Del 01/12/2010 al 30/11/12.

Contratos

Puesto: Técnico Superior de Laboratorio.

Empresa: Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV).

Proyecto: Cátedra Cemex Sostenibilidad - Proyecto C07924

Funciones: síntesis, caracterización y test de catalizadores para la eliminación catalítica de compuestos clorados en corrientes gaseosas, y análisis de resultados.

Fecha: Del 01/12/12 al 05/04/14.

Docencia

Co-dirección del proyecto fin de máster de un alumno Erasmus de intercambio.

Alumno: Martin Burns (Univ. Strathclyde of Glasgow, Scotland)

Título: Catalysis for the removal of chlorinated VOCs.

Lugar: Instituto Mixto de Tecnología Química de Valencia (CSIC-UPV).

Responsable: Dr. Antonio Eduardo Palomares Gimeno.

Fecha: Del 03/02/2014 al 02/05/14.

Formación científica complementaria

Congresos y escuelas de verano

- Congreso: Secat 2013. Catalizadores y reactores estructurados. Sevilla (España). Del 26 al 28/06/13.
- Escuela de verano Secat 2013. Catalizadores y reactores estructurados. Sevilla (España). Del 24 al 25/06/13.
- Congreso: 5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis. Segovia (España). Del 16 al 19/06/13.
- Congreso: Zeoforum. Fórum sobre innovación en zeolitas y materiales porosos ordenados. Valencia (España). Del 3 al 04/12/12.
- Congreso: 15th International Congress on Catalysis. Munich (Alemania). Del 1 al 06/07/12.
- Escuela de verano "FEZA 2011: Zeolites and Ordered Porous Solids: fundamentals and applications". CPI (UPV). Del 8 al 09/07/11. 12 h.
- Escuela de verano "SECAT 2011: La catálisis ante la crisis energética y ambiental". Universidad de Zaragoza. Del 27 al 28/06/11. 12 h.

Conferencias de la Cátedra Cemex Sostenibilidad

- Conferencia: "Eficiencia energética en la edificación: la termografía infrarroja en el diagnóstico de la rehabilitación de fachadas. Sistemas de aislamiento térmico por el exterior". ETSII (UPV). Ponente: D. Antonio Palau y D. José María Merino. 03/05/12.
- Conferencia: "La energía en la lucha contra el cambio climático". ITQ (CSIC-UPV). Ponente: Antonio Cejalvo Lapeña (Director Energía CV). 19/05/11.

- Conferencia: “La calidad del aire de la ciudad de Valencia y su red de vigilancia”. ITQ (CSIC-UPV). Ponentes: Amparo Cantó y Elvira Brull (Jefatura del Servicio de Contaminación Acústica y Medio Ambiente del Ayuntamiento de Valencia). 07/04/11.
- Conferencia: “Un ejemplo de química sostenible: de los plaguicidas agroquímicos a las feromonas”. ETSII (UPV). Ponente: Dr. Jaime Primo. 31/03/11.
- Conferencia: “Catálisis para Química Verde”. ETSII (UPV). 29/04/10.
- Conferencia: “Gestión y flujo de residuos en la Comunidad Valenciana”. ETSII (UPV). 25/03/10.

Cursos o seminarios técnicos

- Seminario: “Técnicas y soluciones cromatográficas en el campo de la catálisis y petroquímica”. ITQ (CSIC-UPV). 07-06-13. Ponente: Miguel Ángel Pérez (BRUKER). 4 h.
- Curso: “Prevención del riesgo eléctrico”. ITQ (CSIC-UPV). 28/01/13. Ponente: SPRL del CSIC. 2h.
- Seminario: “Interpretación de XPS”. ITQ (CSIC-UPV). 21/02/12. Ponente: Patricia Concepción Heydorn. 2 h.
- Seminario: “Nueva clasificación de agentes químicos y seguridad en la manipulación de gases”. ITQ (CSIC-UPV). 29/06/11. Ponente: SPRL del CSIC. 2 h.
- Conferencia: “IV Jornadas de ingeniería ambiental”. ETSICCP (CSIC-UPV). Del 10 al 11/05/11.
- Seminario: “Software Galaxie y aplicaciones específicas (destilación simulada y DHA)”. ITQ (CSIC-UPV). Del 4 al 05/04/11. Ponente: Carlos Bueno (BRUKER). 10 h.
- Seminario: “Conceptos básicos de cromatografía” y “Software EZ Chrom Elite”. ITQ (CSIC-UPV). 23/02/11. Ponentes: Dr. Michael Renz (ITQ) y Álvaro (Agilent Technologies). 2 h.
- Seminario: “Recursos de información en ingeniería: Engineering Village y Science Direct”. ETSIA (UPV). 11/03/10. 3 h.
- Curso: “Metodología de investigación: Cómo hacer artículos de investigación y tesis”. CFP (UPV). 16/10/09. 8 h.
- Curso: “Manejo del difractor Cubix”. ITQ (CSIC-UPV). Ponente: J. Luís Jordá Moret. 13/03/09. 2 h.