

CAPITULO 4.**RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos respecto a la caracterización y la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados al laboratorio, aplicados en el proceso de oxidación del fenol y del 2-clorofenol.

La discusión de los resultados se ha dividido en dos grupos principales sobre la base de la vía sintética del catalizador, y cada grupo se ha dividido en dos partes, la primera consiste en la caracterización de los catalizadores antes de la reacción, y la segunda los resultados de actividad catalítica obtenidos con estos catalizadores, tal y como se muestra en el esquema siguiente:

- Catalizadores sintetizados por la vía de impregnación.
 - Caracterización de los catalizadores de impregnación.
 - Resultados de actividad catalítica de los catalizadores de impregnación.
- Catalizadores sintetizados vía precursores hidrotalcita.
 - Caracterización de los catalizadores vía hidrotalcita.
 - Resultados de actividad catalítica de los catalizadores vía hidrotalcita.

Las técnicas de caracterización de catalizadores que se han utilizado en este trabajo son: DRX, TGA-MS, BET, SEM, TEM y TPR.

El uso de las técnicas comentadas ha permitido descubrir e identificar las especies químicas que se encontraban sobre la superficie del catalizador, antes, durante y después de la reacción. Por este procedimiento se ha podido identificar las fases activas, el mecanismo de desactivación, los cambios de fases en el transcurso de la reacción química de los catalizadores que sean activos y estables en las condiciones de reacción, y se ha podido relacionar la actividad catalítica con la composición estructural del catalizador sintetizado e investigar nuevas formulaciones de materiales catalíticos.

La actividad catalítica de los catalizadores se ha evaluado en dos equipos de proceso diferentes. El primero ha sido un reactor semibatch donde la fase discontinua es la líquida, mientras que la fase gas (aire) ha sido la continua. Las condiciones de operación de todos los experimentos realizados en este equipo fueron: temperatura de reacción 140 °C, presión de aire 45 kg/cm², caudal de aire 1,6 ml/s, el tamaño de las partículas catalíticas eran polvo y el tiempo de residencia dentro del reactor ha sido de 8 horas, aproximadamente. El segundo ha sido un equipo en continuo que incorpora un reactor que trabaja con un régimen de goteo. En este caso las condiciones de operación de todos los experimentos fueron: temperatura de reacción 140 °C, presión de aire 45 kg/cm², caudal de aire de 2,3 ml/s, inverso del WHSV de 0,41 horas, diámetro de partícula del catalizador entre 25-50 mesh y una duración del test de actividad de 200-360 horas, aproximadamente.

4.1- Catalizadores sintetizados por la vía de impregnación.

4.1.1- Caracterización de los catalizadores preparados por el método de impregnación.

Los catalizadores sintetizados por esta vía se han preparado a partir de dos tipos de γ -alúmina comercial de diferentes empresas (Norton y Alcoa) de áreas BET diferentes, concretamente los valores de área BET, diámetro medio de poros y volumen de poros son para la alúmina Norton y la alúmina Alcoa de 204,8 y 364,2 m²/g, 11,07 y 47,25 nm, y, 0,57 y 0,43 cm³/g, respectivamente. Todas estas características físicas se muestran a continuación en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Porosimetría de las alúminas utilizadas como soporte para la síntesis de catalizadores preparados por impregnación.			
Catalizador	Área BET (m²/g)	Diámetro medio (nm)	Volumen de poros (cm³/g)
γ-Alúmina (N) (Norton)	204,8	11,07	0,57
γ-Alúmina (A) (Alcoa)	364,2	4,725	0,43

Con estas γ -alúminas se han preparado diferentes tipos de catalizadores, concretamente con la γ -alúmina Norton se han preparado catalizadores conteniendo una cantidad entre el 3 y 15% en peso de CuO de óxido de cobre, mientras que con la γ -alúmina Alcoa se han preparado catalizadores monometálicos de CuO o NiO con una carga de óxido del 10% en peso, y los catalizadores mixtos CuO / M_aO_b (M= cobalto, manganeso, hierro o zinc) con una carga del 10% en CuO y 2% en M_aO_b. La carga metálica introducida a la γ -alúmina se ha realizado a partir de una solución acuosa que contiene el o los correspondientes nitratos metálicos usando el mínimo volumen de solución para llenar todos los poros de la γ -alúmina, este método de preparación de

catalizadores se conoce con el nombre de *Dry Soaking*. Finalizado el proceso de impregnación, se han obtenido diferentes precursores de catalizadores que han sido sometidos a un proceso de secado a 120°C durante 5 horas y posteriormente se han calcinado a la temperatura deseada durante 8 horas en un reactor tubular haciendo pasar un flujo de aire en el proceso de calcinación.

Con la γ -alúmina Norton se han preparado catalizadores conteniendo una cantidad entre el 3 y 15% en peso de CuO sometidos a un rango de temperatura de calcinación de 573-1173 K para observar el efecto de la carga de CuO y la temperatura en el proceso de oxidación catalítica. En cambio con la γ -alúmina Alcoa se han preparado catalizadores monometálicos de CuO o NiO con una carga de óxido del 10% en peso, y los catalizadores mixtos CuO / M_aO_b (M= cobalto, manganeso, hierro o zinc) con una carga del 10% en CuO y 2% en M_aO_b , todos ellos sometidos a la misma temperatura de calcinación de 673 K, para observar el efecto del tipo de óxido (CuO o NiO) y el segundo óxido respecto al CuO en el proceso de oxidación catalítica.

Dado que algunos de los catalizadores sintetizados por la vía de impregnación de un soporte sólo se diferencian en el tipo de alúmina usada como soporte y/o la temperatura de calcinación, para evitar confusiones, todos ellos seguirán una nomenclatura específica que mostrará en primer lugar la composición del catalizador indicando los porcentajes del óxido metálico u óxidos metálicos que contienen sobre la γ -alúmina, a continuación el soporte usado (la γ -alúmina), a continuación, entre paréntesis, la temperatura de calcinación expresada en Kelvins, y finalmente, también entre paréntesis, una letra, en mayúsculas, que indica la marca de la casa de origen del tipo de alúmina comercial usada como soporte para la síntesis del catalizador, siendo la N si la alúmina comercial usada es la Norton o A si es la alúmina comercial

Alcoa. A continuación se muestra un esquema de la nomenclatura usada para la designación de los catalizadores.

$2\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / 10\% \text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(673)(A)$			
1	2	3	4
$10\% \text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1173)(N)$			
1	2	3	4

- 1 - Óxido u óxidos metálicos y carga (%) de los mismos
- 2 - Tipo de soporte utilizado
- 3 - Temperatura de calcinación (K)
- 4 - Procedencia del soporte comercial usado
((A) Alcoa, (N) Norton)

4.1.1.1-Área BET

Analizando los resultados obtenidos, se observan pequeñas diferencias en los valores del área BET entre los diferentes catalizadores que se han sintetizado a partir de la misma γ -alúmina, pero sí respecto a la alúmina de partida ($204,8 \text{ m}^2/\text{g}$ o $364,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Los valores de área superficial obtenidos en los catalizadores que el soporte corresponde a la alúmina Norton ($204,8 \text{ m}^2/\text{g}$), se encuentran en el rango de 170 a $220 \text{ m}^2/\text{g}$, el diámetro medio de poros entre 11 y 11.3 nm , y el volumen de poros entre 0.47 y $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$; en cambio, los catalizadores en que el soporte es la alúmina Alcoa ($364,2 \text{ m}^2/\text{g}$) se encuentran en el rango de 220 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$, el diámetro medio de poros entre 52 y 60 nm , y el volumen de poros entre $0,31$ y $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$, tal y como se puede observar en las tablas 4.2. y 4.3.

La homogeneidad de resultados observada en las dos series de catalizadores con diferente alúmina de partida es debida a la buena dispersión de los óxidos de cobre, cobalto, manganeso, hierro, zinc o níquel sobre la superficie de la alúmina. Las técnicas de difracción de rayos X y la microscopía electrónica también han confirmado que los óxidos se encuentran homogéneamente dispersos sobre la superficie del soporte, en este último aspecto se ha podido observar con los rayos X que la dispersión de los óxidos es superior en la alúmina Alcoa que en la alúmina Norton ya que el área BET del primero es superior al segundo favoreciendo el proceso de dispersión.

Tabla 4.2. Porosimetría de los catalizadores soportados en la alúmina comercial Norton preparados por impregnación.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Diámetro medio (nm)	Volumen de poros (cm ³ /g)
γ -Alúmina (N)	204,8	11,07	0,57
3%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (N)	204,5	11,01	0,51
5%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (N)	219,1	11,10	0,62
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (N)	181,1	11,26	0,51
15%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (N)	198,8	11,23	0,47
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (573) (N)	181,6	11,13	0,51
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (773) (N)	181,6	11,13	0,51
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (973) (N)	190,4	11,18	0,53
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (1173) (N)	168,4	12,15	0,51

Tabla 4.3. Porosimetría de los catalizadores soportados en la alúmina comercial Alcoa preparados por impregnación.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Diámetro medio	Volumen de poros (cm ³ /g)
-------------	------------------------------	----------------	---------------------------------------

		(nm)	
γ -Alúmina (A)	364,2	4,725	0,43
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673)(A)	251,7	5,277	0,33
2%Fe ₂ O ₃ /10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673)(A)	224,1	5,642	0,31
2%CoO/10%CuO / γ -Al ₂ O ₃ (673)(A)	251,9	5,273	0,33
2%MnO/10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673)(A)	231,1	5,350	0,31
2%ZnO/10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673)(A)	218,3	6,012	0,33
10%NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (673)(A)	261,7	5,254	0,34
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (1173)(A)	236,4	5,365	0,34

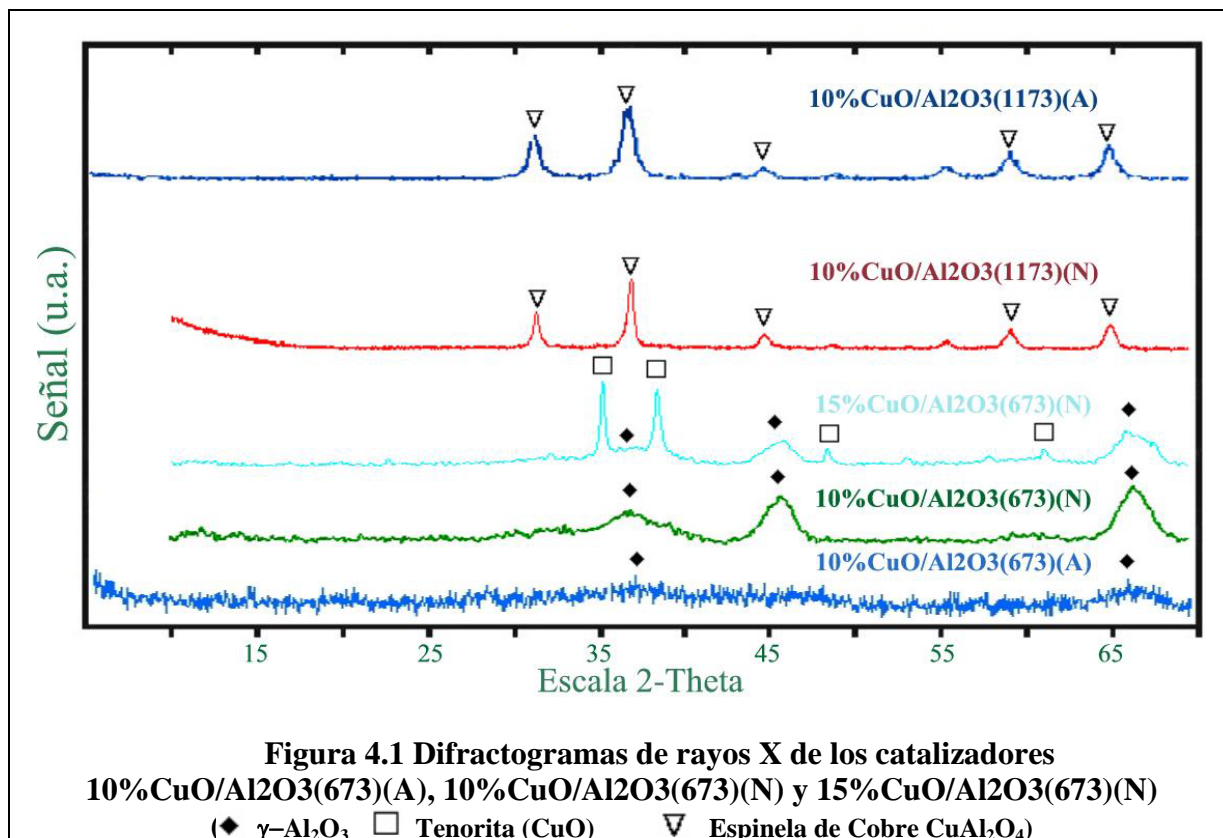
4.1.1.2-Difracción de rayos X (DRX)

Inicialmente se han realizado los difractogramas de rayos X de las alúminas de partida (Norton y Alcoa), y se ha podido observar en todas ellas la fase correspondiente a la γ -alúmina, pero con la particularidad que la intensidad de los picos detectados son más intensos en la alúmina comercial Norton que en la alúmina comercial Alcoa. Este hecho se puede explicar a partir de los resultados obtenidos en el área BET para las alúminas, ya que si el área BET es grande la cohesión entre partículas de alúmina es menor y por tanto los picos obtenidos en los difractogramas de rayos X son más pequeños y amorfos, que es lo que sucede en la alúmina Alcoa; si por el contrario el área BET es menor la cohesión de las partículas de alúmina es más grande y los picos obtenidos en el difractograma de rayos X son más grandes y cristalinos.

Antes de la reacción todos los catalizadores presentan un difractograma similar a la alúmina de partida, excepto para los catalizadores siguientes que se han detectado otras fases: 15%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(N) y 10%CuO/ γ -Al₂O₃(1173) (N). Concretamente las fases detectadas son: en el

10%CuO/ γ -Al₂O₃(1173) (N) γ -alúmina y espinela de cobre, y en el 15%CuO/ γ -Al₂O₃(673) (N) γ -alúmina y el óxido de cobre (tenorita) poco cristalino.

En la figura 4.1. se muestra los difractogramas de los catalizadores 10%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(A), 10%CuO/ γ -Al₂O₃(1173)(A), 10%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(N), 10%CuO/ γ -Al₂O₃(1173)(N) y 15%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(N), ya que el catalizador 10%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(A) es una muestra representativa de toda la serie de catalizadores preparados a partir de la γ -alúmina comercial Alcoa calcinados a 673 K, el catalizador 10%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(N) también es un ejemplo representativo de los catalizadores preparados a partir de la γ -alúmina Norton calcinados a 673 K, donde en todos ellos la única fase detectada es la γ -alúmina. Por contra, en el catalizador 15%CuO/ γ -Al₂O₃(673)(N) aparece la fase del óxido de cobre (tenorita) además de la γ -alúmina. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación en los catalizadores en un 10% en CuO, surge una nueva fase, la espinela de cobre, tal y como se puede observar en los catalizadores 10CuO/ γ -Al₂O₃(1173)(N) y 10CuO/ γ -Al₂O₃(1173)(A).



Las tablas 4.4, 4.5 muestran un resumen de las diversas fases cristalinas detectadas por DRX de diferentes catalizadores preparados.

Tabla 4.4 Fases cristalinas detectadas en los catalizadores preparados por impregnación de la alúmina Norton.

Catalizador	Fases detectadas
3% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ
5% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ
10% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ
15% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ+T
10% CuO/Al ₂ O ₃ (573) (N)	γ
10% CuO/Al ₂ O ₃ (773) (N)	γ
10% CuO/Al ₂ O ₃ (973) (N)	γ
10% CuO/Al ₂ O ₃ (1173) (N)	γ+S

γ = γ-Alúmina (Al₂O₃) T = Tenorita (CuO) S = Espinela de Cobre (CuAl₂O₄)

Tabla 4.5 Fases cristalinas detectadas en los catalizadores preparados por impregnación de la alúmina Alcoa.

Catalizador	Fases detectadas
10%CuO/γ-Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ
10%CuO/2%Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ
10%CuO/2%CoO/γ-Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ
10%CuO/2%MnO/γ-Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ
10%CuO/2%ZnO/γ-Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ
10%NiO/γ-Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ
10% CuO/Al ₂ O ₃ (1173) (A)	γ+S

γ = γ-Alúmina (Al₂O₃) T = Tenorita (CuO) S = Espinela de Cobre (CuAl₂O₄)

El motivo por el cual no se detecta ninguna fase cristalina de algún óxido de un metal de transición (Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Ni) en los otros catalizadores, excepto la fase correspondiente a la γ -alúmina, podría ser que estos óxidos se encuentran en forma amorfa, o bien que los cristales de los correspondientes óxidos tienen un tamaño muy pequeño, debido a la buena dispersión conseguida con el método de preparación de catalizadores utilizado. Concretamente en los casos en que se han introducido en los catalizadores óxidos de Co, Fe, Mn o Zn, la no-detección de sus respectivas fases cristalinas se debe a la pequeña proporción añadida (2% en peso respecto el total).

La formación de la fase espinela de cobre presenta un difractograma de rayos X muy similar a la γ -alúmina, motivo por el cual se hace difícil diferenciar entre ambas especies en algunos de los catalizadores. A pesar de ello, es posible detectar la incipiente formación de una fase tipo espinela si se observa la intensidad de las líneas de difracción: $d=2.856$ y 2.436 Amstrongs. La intensidad de estas dos líneas principales de difracción, para la fase espinela, se incrementa con el aumento de los porcentajes de óxido de cobre presente en el catalizador y con la temperatura de calcinación.

La causa que en los catalizadores $15\%CuO/\gamma-Al_2O_3(673)(N)$, $10\%CuO/\gamma-Al_2O_3(1173)(N)$ y $10\%CuO/\gamma-Al_2O_3(1173)(A)$ se puedan detectar unas fases diferentes a las anteriores se debe a tres factores claves: la cantidad de óxido metálico de cobre introducida en los soportes (en este caso es el CuO), la temperatura de calcinación a la que ha sido sometido y el área BET del soporte usado para los óxidos metálicos. La temperatura a la cual se somete el catalizador es determinante en la evolución de las fases que se pueden detectar en el catalizador, así cuando se aumenta la temperatura de calcinación se aumenta la interacción del óxido de cobre con el soporte, la alúmina,

favoreciendo la formación de nuevas fases como son las espinelas de cobre, en cambio si la temperatura no es la suficiente para dar esta interacción y la cantidad de óxido de cobre es mayor se potencia que los óxidos de cobre formen por sí solos una nueva fase que corresponde a la tenorita. El papel del soporte en estos procesos es determinante, ya que si el soporte (alúmina) posee una elevada área BET, se favorece por una parte la buena dispersión de los óxidos metálicos y por otra una buena interacción entre los óxidos y la alúmina al aumentar la temperatura de calcinación.

4.1.1.3-Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción térmica programada, permite estudiar la interacción de las partículas de óxido de los metales de transición (Cu, Co, Fe, Mn y Zn) con la alúmina y cuantificar las diferentes fases presentes en el catalizador, relacionándolo con la actividad y estabilidad del catalizador.

Se ha de tener en cuenta que durante el proceso de reducción, una pérdida importante de peso es debida a la pérdida de agua adsorbida en el catalizador, y a grupos hidroxilos presentes en la γ -alúmina. Por este motivo todos los catalizadores sometidos a esta técnica de caracterización se les ha sometido previamente a unos tratamientos previos con el fin de eliminar los efectos anteriormente comentados, que son los siguientes:

1. Desorción a temperatura programada bajo una atmósfera inerte (He) hasta llegar a la temperatura máxima a la cual se llegaría en el proceso de calcinación.
2. Enfriamiento del sistema hasta llegar a temperatura ambiente, manteniendo la atmósfera inerte de He.

3. Cambio de la atmósfera inerte por la atmósfera reactiva a utilizar en el proceso de reducción a temperatura programada.
4. Realizar el análisis de la reducción a temperatura programada.

Para llevar a cabo el proceso de reducción se ha utilizado una corriente de gas con un 5% de hidrógeno en helio. En estas condiciones la disminución de masa del catalizador es debida a la pérdida del agua que se encuentra en el catalizador y a la pérdida de oxígeno que se produce cuando el CuO es reducido a Cu formándose agua. Por este motivo, y evitar el enmascaramiento del agua no desorbida, se han realizado blancos con nuevas muestras que han consistido en realizar la desorción a temperatura programada bajo una atmósfera inerte (He) hasta llegar a la temperatura máxima a la cual se llegaría en el proceso de reducción. Así la diferencia de las gráficas obtenidas para un catalizador de su TPR y el correspondiente blanco da la información exacta de la temperatura de reducción del material, ya que se observa un salto bien definido.

En la Figura 4.2 se muestra la disminución de peso del catalizador frente la temperatura durante el proceso de reducción, para las muestras CuO/Al₂O₃ y para una muestra de óxido de cobre másico (CuO), que se hace servir como referencia. Para esta última muestra también se representa el grado de reducción (α) frente la temperatura.

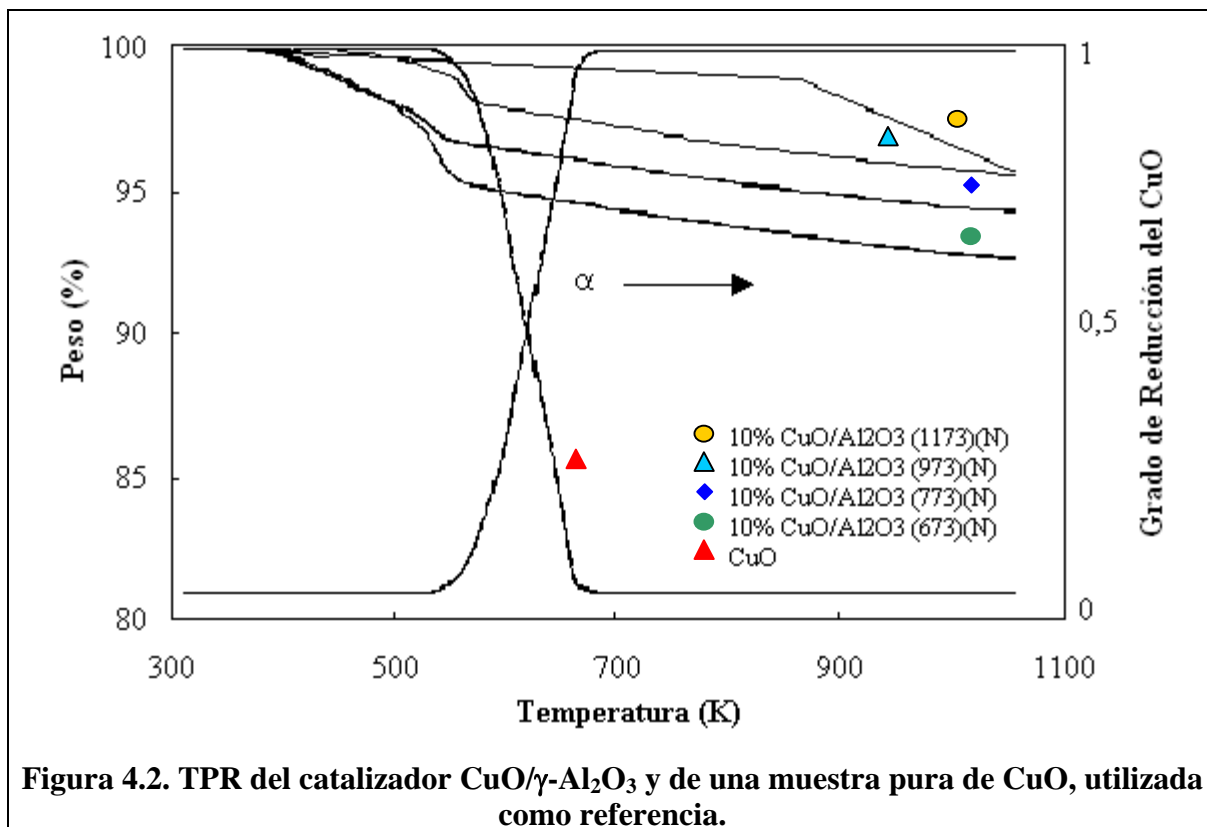


Figura 4.2. TPR del catalizador CuO/ γ -Al₂O₃ y de una muestra pura de CuO, utilizada como referencia.

Para estudiar la cinética de reducción del óxido de cobre sobre γ -alúmina, se ha utilizado el método de Coats-Redfern. Se ha calculado el orden de reacción del proceso de reducción y la energía de activación del proceso. Este método propone la ecuación:

$$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-q}}{T^2 \cdot (1 - q)} \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E} \right] \cdot \left[1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E} \right] - \left[\frac{E}{2.3 \cdot R \cdot T} \right]$$

Para cualquier orden de reacción (q), excepto para q=1 donde la ecuación a utilizar es:

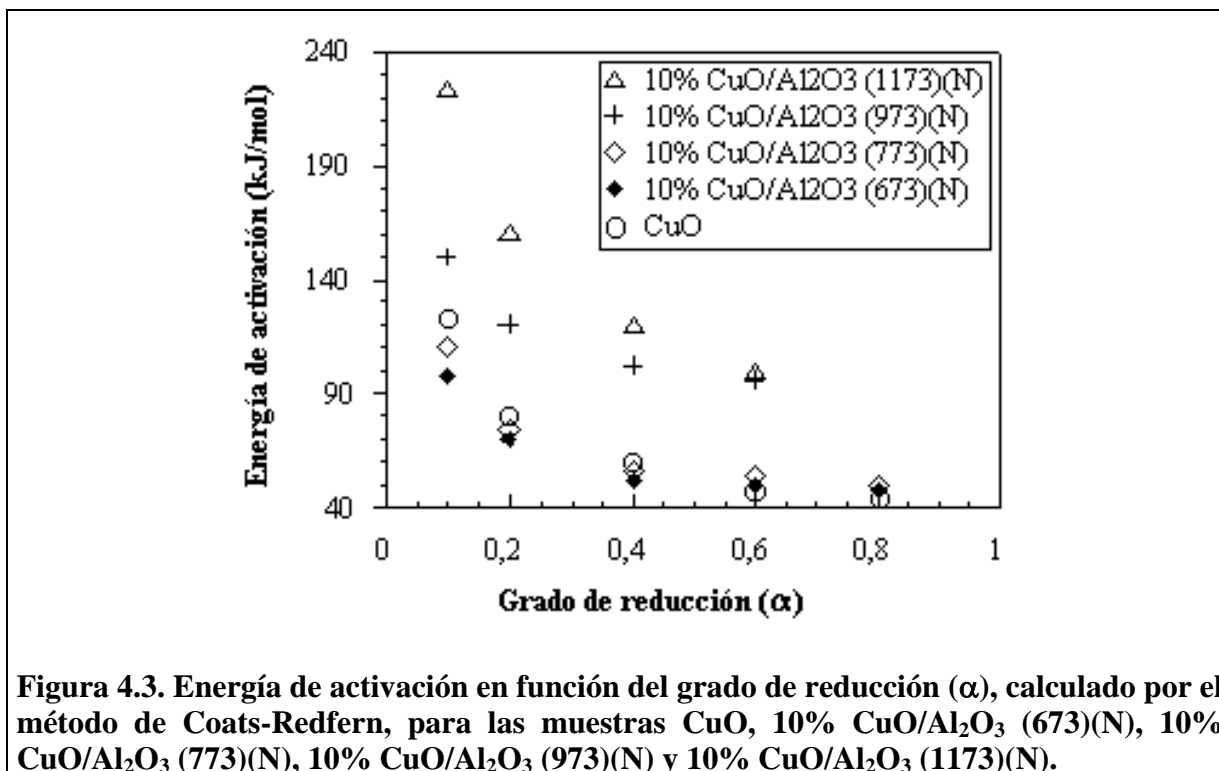
$$\log \left[-\log \left[\frac{1 - \alpha}{T^2} \right] \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E} \right] \cdot \left[1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E} \right] - \left[\frac{E}{2.3 \cdot R \cdot T} \right]$$

Donde, α es el grado de reducción a la temperatura T, T es la temperatura en K, A es el factor de frecuencia de Arrhenius, R es la constante de los gases, β es la velocidad de calentamiento en $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, E es la energía de activación y q es el orden de reacción.

Así pues, representando la parte izquierda de la ecuación respecto $1/T$, se ha de obtener, para el valor correcto de q, una línea recta con pendiente igual a $-E/2.3R$. Con los datos experimentales del proceso de reducción, únicamente se obtiene una línea recta al representar el $\log(\alpha/T^2)$ vs. $1/T$, para un orden de reacción igual a 0. A partir de las pendientes de las rectas obtenidas se han calculado los valores de energía de activación (E), para los diferentes catalizadores con 10% CuO, calcinados a temperaturas entre 573 K y 1173 K, para un valor de $\beta=25 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. En la figura 4.3 se muestra los valores de energía de activación frente el grado de reducción para los catalizadores 10% CuO/ Al_2O_3 (673) (N), 10% CuO/ Al_2O_3 (773) (N), 10% CuO/ Al_2O_3 (973) (N), 10% CuO/ Al_2O_3 (1173) (N) y para el CuO másico.

Como se puede observar en las Figuras 4.2. y 4.3. los catalizadores de CuO soportados en alúmina, calcinados a temperaturas menores de 773 K, tienen una menor energía de activación del proceso de reducción que el óxido de cobre másico. Es bien conocido, que el proceso de reducción del óxido de cobre sigue un modelo denominado de contracción de la esfera de óxido. Este modelo supone que inicialmente la reducción se produce de forma muy rápida, en la superficie del sólido y avanza hacia el interior de la partícula. Este avance del hidrógeno hacia el interior de la partícula se ve dificultado si el tamaño de la partícula es muy grande. Es por esto, que según este modelo, las partículas de óxido de cobre más pequeñas experimentan con una mayor facilidad el proceso de reducción, que no las partículas grandes. Por tanto este efecto puede explicar

los valores más bajos que se han obtenido para la reducción del CuO soportado que para el óxido de cobre másico.



Contrariamente, a elevadas temperaturas de calcinación el óxido de cobre másico presenta una menor energía de activación que el CuO soportado, probablemente como consecuencia por la fuerte interacción que se establece entre la γ -alúmina y el CuO a elevadas temperaturas de calcinación.

También se puede observar en las Figuras 4.2 y 4.3 que el valor de la energía de activación aumenta al incrementarse la temperatura de calcinación, y consecuentemente el grado de reducción de los catalizadores disminuye al aumentar la temperatura de calcinación.

Los catalizadores de óxido de cobre soportados en alúmina calcinados a temperaturas menores de 973 K se reducen completamente ($\alpha=1$). Por el

contrario, se ha obtenido un valor de grado de reducción de $\alpha=0.76$ para el catalizador calcinado a 1173 K. Esto es debido a la formación de la espinela de cobre por interacción entre el CuO y la alúmina (341-343). La formación de esta nueva fase cristalina se ha detectado también por DRX y SEM.

La técnica de TPR se ha mostrado útil para la detección y cuantificación de las fases CuO/ γ -alúmina. Concretamente se ha observado la presencia de CuO “libre” en catalizadores calcinados a temperaturas menores de 973 K y la formación de la espinela de cobre a temperaturas mayores de 973 K.

4.1.1.4-Microscopía electrónica de *scanning* (SEM)

Con la técnica de la microscopía electrónica se ha observado que todos los catalizadores presentan una elevada dispersión del óxido de cobre sobre la superficie de la alúmina. Trabajando a más de 60.000 aumentos no se han detectado partículas de CuO, probablemente debido al pequeño tamaño de estas.

Se ha analizado la presencia de CuO en la superficie utilizando análisis de rayos X de bajo voltaje (<2 kV), y se han obtenido mapas de distribución del óxido de cobre sobre la superficie del catalizador. Estos mapas, han confirmado que el óxido de cobre se encuentra muy disperso en la superficie del catalizador.

En la figura 4.4. se muestra el *scanning* de la muestra 10% CuO/Al₂O₃ (973) (N).

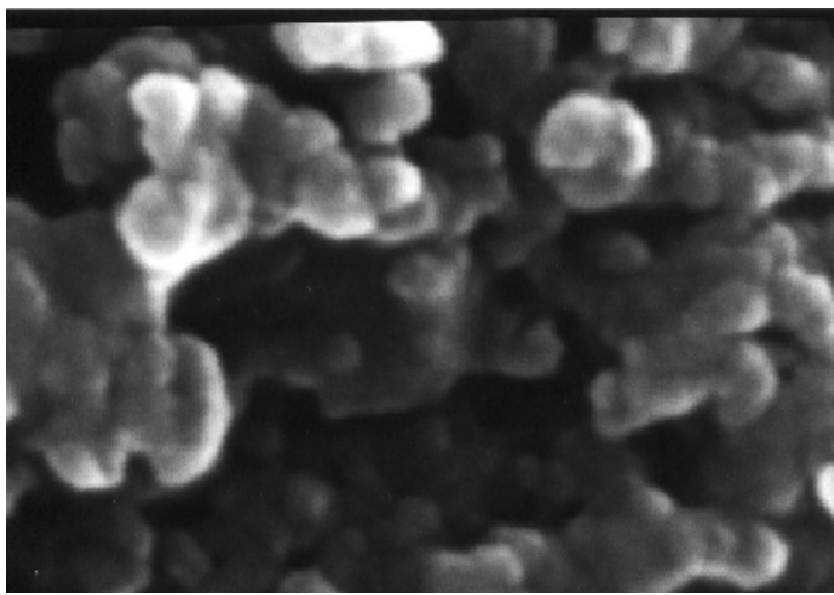


Figura 4.4. *Scanning* de la muestra 10% CuO/Al₂O₃ (973) (N).

4.1.2-Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados por la vía de impregnación.

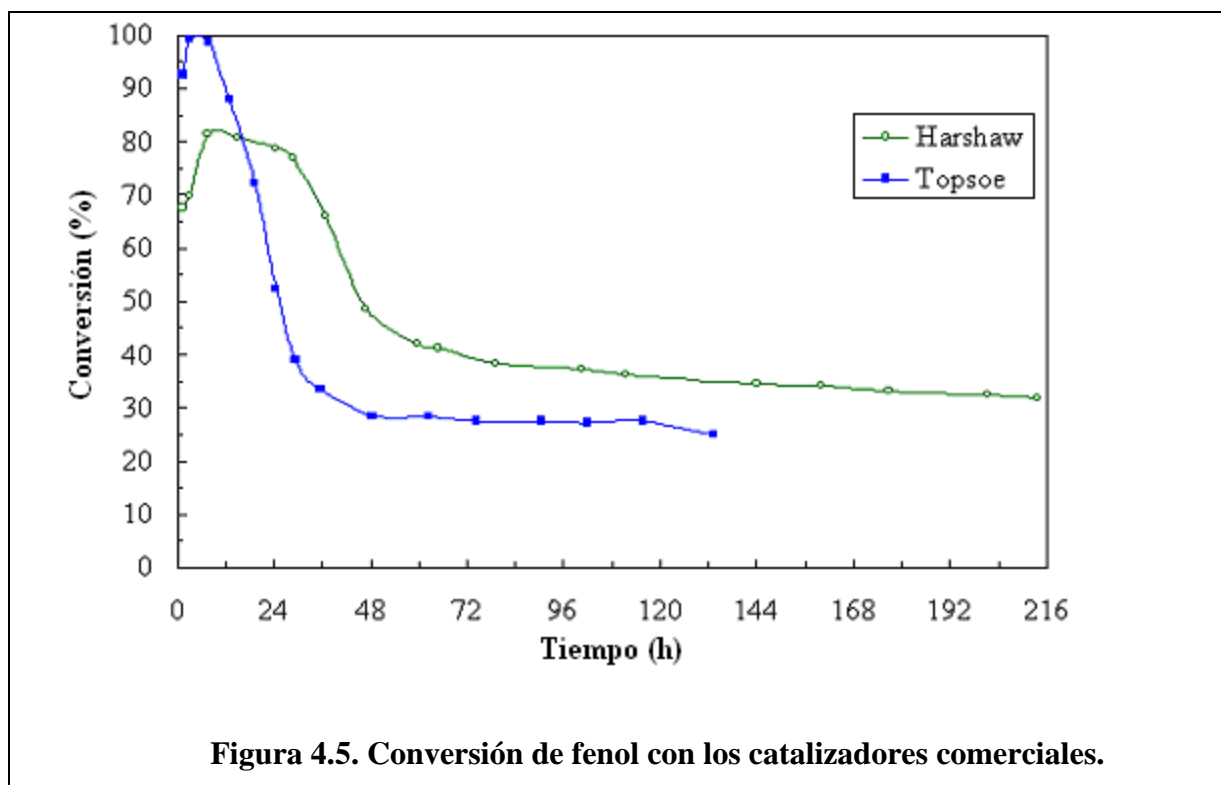
4.1.2.1-Antecedentes

Durante los últimos nueve años, en el laboratorio de catálisis heterogénea del Departamento de Ingeniería Química de nuestra Universidad, se ha estado trabajando en el campo de la oxidación catalítica en fase líquida de efluentes acuosos fenólicos. El reactor utilizado ha sido un reactor en continuo operando en régimen de goteo.

Durante este tiempo de investigación, los catalizadores utilizados en la oxidación húmeda han evolucionado desde los catalizadores de origen comercial utilizados en procesos industriales de oxidación en fase gas, hasta otros sintetizados en el laboratorio para la mejora del proceso de oxidación húmeda.

Los primeros catalizadores aplicados al proceso fueron los comerciales (Harshaw CuO/Al₂O₃, Topsoe CuO/ZnO/Al₂O₃), y son los que utilizó Fortuny (272-273). En la figura 4.5. se muestran los resultados de conversión de fenol obtenidos en función del tiempo de reacción. Estos catalizadores habían sido utilizados, también para el tratamiento de efluentes fenólicos en reactor batch, por Sadana y Katzer en el año 1974 (258-259).

Analizando el gráfico de la actividad catalítica del catalizador Harshaw, se observan tres zonas diferenciadas: en la primera la conversión obtenida es alrededor del 80% y tiene una duración de 24 horas. Posteriormente una segunda zona donde la actividad decrece rápidamente hasta el 40%, y finalmente una zona de actividad mantenida, con una ligera pendiente decreciente, que dura unas 140 horas.



4.1.2.2-Resultados obtenidos en la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados por la vía de impregnación.

A partir de los resultados anteriores, el laboratorio de catálisis heterogénea enfocó todos sus esfuerzos de investigación en la búsqueda de nuevos catalizadores que sean estables durante el proceso de oxidación del fenol en fase acuosa. Por este motivo era imprescindible conocer los factores que podrían mejorar el catalizador: carga de cobre sobre la superficie del soporte, temperatura de calcinación del catalizador e influencia de un segundo metal activo añadido a la carga de cobre sobre el soporte u otros metales activos sobre la superficie del soporte.

Para estudiar los factores de carga de óxido de cobre sobre la alúmina y el factor de la temperatura de calcinación se prepararon catalizadores con un contenido de CuO entre 3-15%, y se calcinaron a temperaturas entre 300-900 °C (573-1173 K), utilizando aire como a gas de calcinación. La alúmina que se utilizó en esta serie de catalizadores fue la γ -alúmina Norton.

En la figura 4.6. se muestra el gráfico de conversión de fenol frente el tiempo, para los catalizadores con un 3, 5, 10 y 15 % de CuO sobre γ -alúmina comercial Norton, todos ellos calcinados a 673 K. Se puede observar que todos los gráficos presentan una Figura muy similar, con dos zonas bien determinadas de actividad mantenida, la primera alrededor del 80% y la segunda próxima al 40%. El efecto de la carga de CuO se manifiesta solamente en la duración del primer plato de actividad situado al 80%, y que va desde una duración de 24 horas para el catalizador con un 3% de CuO, hasta 60 horas para el catalizador del 15%.

Otro posible factor a tener en cuenta en la preparación de los catalizadores y su relación con la actividad catalítica podría ser la temperatura de calcinación a la cual han sido sometidos. Para determinar esta influencia, se han calcinado

catalizadores con un 10% de CuO sobre γ -alúmina comercial Norton a 673, 773, 873, 973, y 1073 K. Los resultados obtenidos es muestran en la figura 4.7.

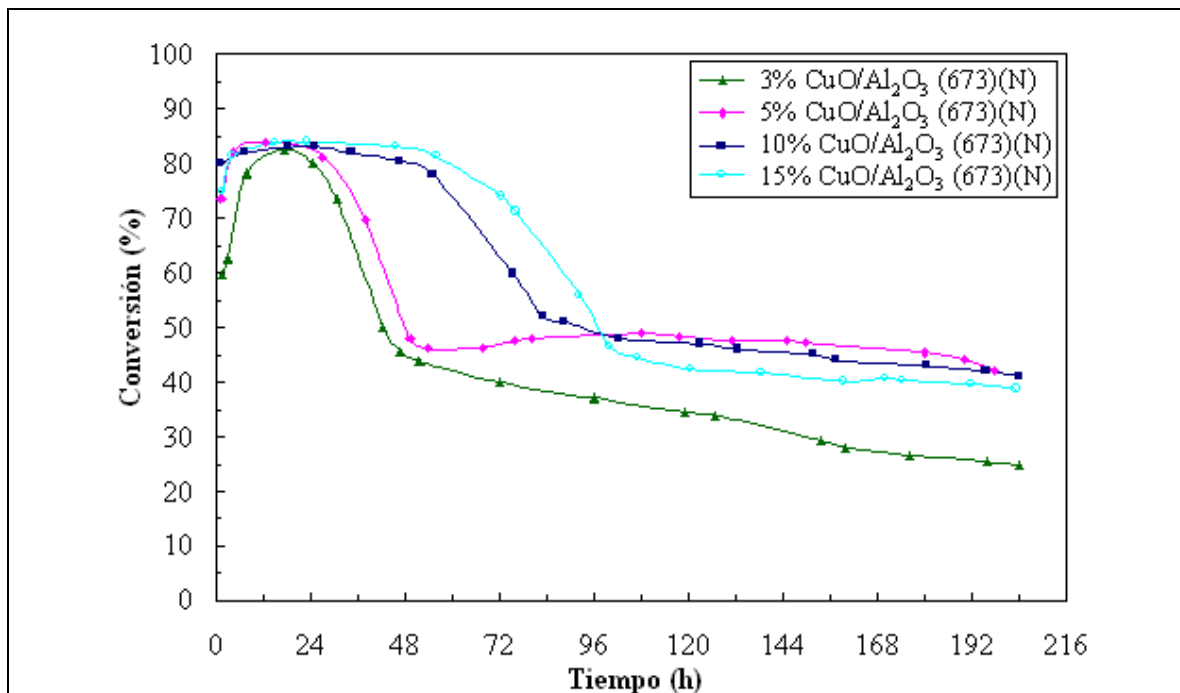


Figura 4.6. Conversión de fenol para los catalizadores preparados por impregnación sobre la γ -alúmina Norton con diferente % de CuO y calcinados a 673 K.

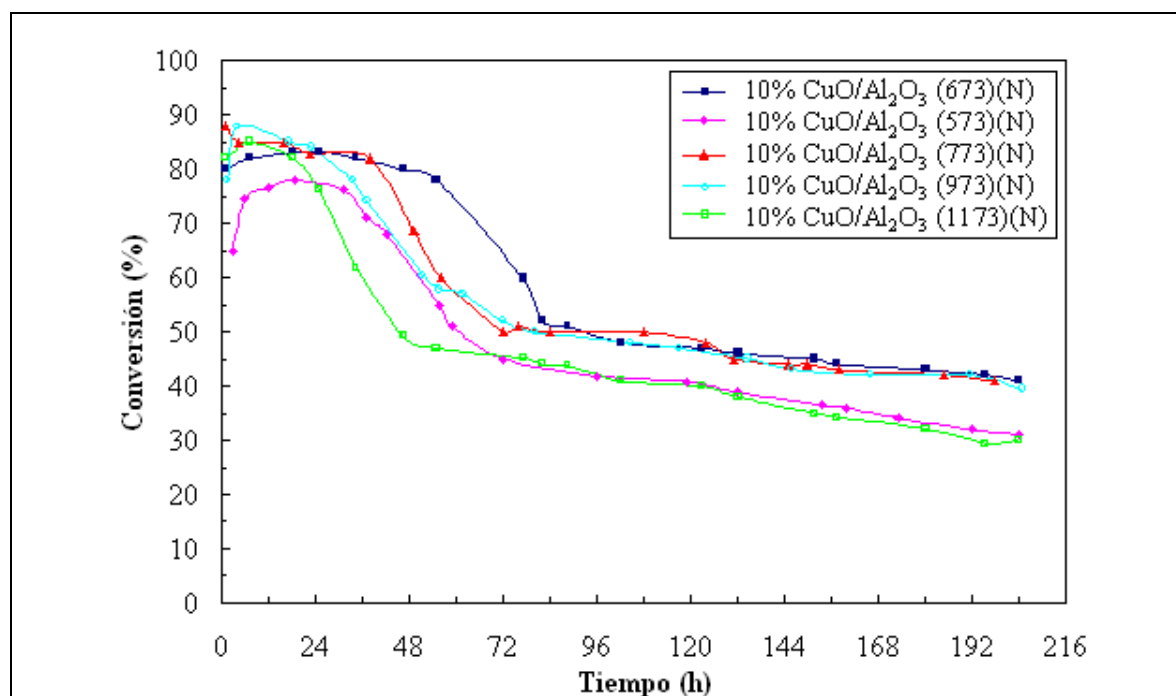


Figura 4.7. Conversión de fenol para los catalizadores preparados por impregnación de la γ -alúmina Norton con 10% de CuO calcinados a diferentes temperaturas.

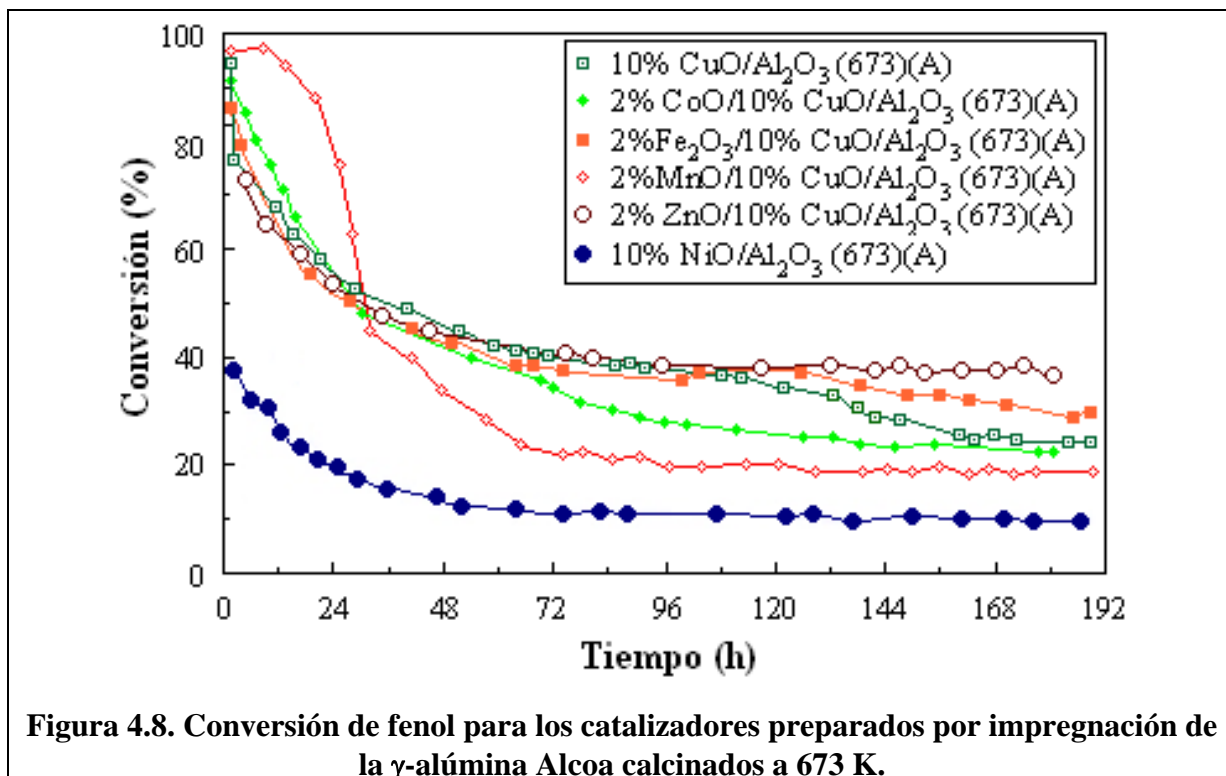
Se puede observar que las curvas presentan también una forma con dos zonas de actividad, siendo los catalizadores calcinados a 673, 773 y 973 K los que muestran una mayor actividad y estabilidad, con una conversión final mantenida alrededor del 40%. Mientras que los calcinados a 573 y 1173 K, presentan una disminución más rápida de la actividad y consiguen una actividad final alrededor del 30%.

Para estudiar la influencia sobre la actividad del catalizador de un segundo óxido de un metal de transición añadido a una carga constante de óxido de cobre u otro metal activo, se prepararon catalizadores con contenido de óxido de cobre o de óxido de níquel al 10% y óxidos mixtos de cobre y un segundo óxido metálico M_aO_b (siendo M uno de los metales siguientes: cobalto, manganeso, hierro o zinc) con un 10% en CuO y un 2% en M_aO_b soportados sobre la γ -alúmina comercial Alcoa, calcinados a 673 K utilizando aire en el proceso.

En la figura 4.8. se muestra el gráfico de conversión de fenol frente el tiempo, para los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados por impregnación de la γ -alúmina comercial Alcoa, todos ellos calcinados a 673 K. Se puede observar que, en general, todos los gráficos presentan una Figura bastante similar, con dos zonas bien determinadas de actividad, la primera de elevada actividad al inicio del experimento (95-85%, para los catalizadores que tienen principalmente el cobre como metal activo; 40% para el catalizador de níquel) con una tendencia decreciente rápida transcurridas 36 horas, aproximadamente, en el proceso de reacción con el equipo en continuo. A partir de este momento la actividad catalítica se mantiene constante con una ligera tendencia decreciente, tendencia que depende del segundo metal activo añadido.

Sorprendentemente el catalizador bimetálico 2%MnO/10%CuO/Al₂O₃ no sigue el comportamiento anteriormente comentado, sino que presenta tres etapas diferenciadas en el proceso de oxidación del fenol. La primera corresponde a

una de gran actividad catalítica del 95% durante las 12 primeras horas; una segunda con una tendencia decreciente muy rápida hasta las 36 horas de experimentación; y una tercera en la cual la actividad catalítica se mantiene constante con una ligera tendencia decreciente hasta llegar a una conversión del 20%.



Observando la Figura 4.8, las conversiones obtenidas de los diferentes catalizadores transcurridas 192 h de reacción se encuentran dentro del rango de 40-20%. Exactamente se han obtenido conversiones para este tiempo de reacción de 20, 22, 25, 30 y 40% para los catalizadores 2%MnO/10%CuO/Al₂O₃, 2%CoO/10%CuO/Al₂O₃, 10%CuO/Al₂O₃, 2%Fe₂O₃/10%CuO/Al₂O₃ y 2%ZnO/10%CuO/Al₂O₃, respectivamente. De estos resultados se puede concluir que con la introducción de un 2% de manganeso se obtiene una conversión final del 20%, la cual es inferior a la del catalizador patrón 10%CuO/Al₂O₃ (25%), y similar conversión se obtiene con el catalizador

que contiene un 2% de cobalto (22%). Sólo los catalizadores que contienen un 2% de hierro o un 2% de zinc superan la conversión del catalizador patrón, siendo de 30 y 40 %, respectivamente. Sorprendentemente este último, 2%ZnO/10%CuO/Al₂O₃, mantiene la conversión de 40% a partir de las 72 horas de proceso de oxidación, hasta la parada del equipo.

Como se puede observar en la misma figura, el catalizador de níquel presenta una figura parecida con los anteriores pero con una actividad catalítica inferior. Inicialmente la conversión obtenida es del 40%, que rápidamente decrece hasta las 36 h de funcionamiento del proceso de oxidación, en este punto la actividad catalítica se mantiene constante con una ligera tendencia decreciente, estabilizándose sobre un valor del 10% de conversión.

Dado que la solución fenólica de partida presenta un valor de pH=5,9, se analizó el pH de las muestras a la salida del reactor en los experimentos anteriores, y para los catalizadores con base de cobre se observó que el pH iba disminuyendo a medida que progresaba la reacción hasta llegar a un valor final comprendido dentro del rango de 3,5 a 3, excepto para el catalizador 2%ZnO/10%CuO/Al₂O₃(A), que consigue un valor final de pH=4, siendo el valor de pH más grande obtenido del resto de catalizadores bimetálicos, coincidiendo con el mejor resultado final de conversión de fenol oxidado.

Por este motivo, se decidió realizar unas pruebas catalíticas modificando el pH de la solución fenólica de partida basificándola con NaOH hasta llegar a un valor final de pH=10 y evaluar la respuesta de los catalizadores bimetálicos. Los resultados de esta experimentación se muestran en la figura 4.9, y de ella se observa que las Figuras de actividad catalítica de los diferentes catalizadores son muy similares a las comentadas en la figura anterior, pero sorprendentemente la actividad final obtenida de todos los catalizadores fue la misma llegando a un valor final de 40%. También en este caso se procedió al análisis del pH de las

muestras a la salida del reactor, siendo el valor de pH final obtenido de 7,8, 8, 6 y 6 para los catalizadores que contienen cobalto, hierro, manganeso y zinc, respectivamente.

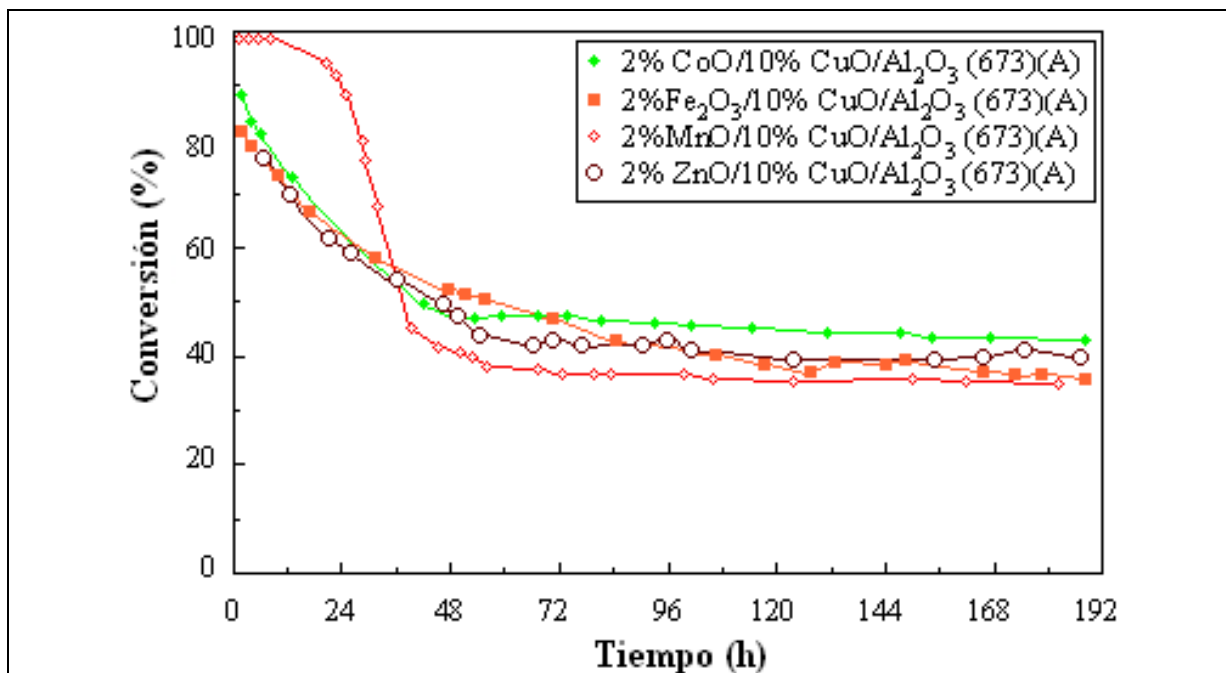


Figura 4.9. Conversión de fenol con pH de la solución=10 (NaOH) para los catalizadores bimetalíticos preparados por impregnación de la alúmina Alcoa calcinados a 673 K.

Sorprendentemente en estos catalizadores bimetalíticos el único que presenta un plato es el catalizador 2%MnO/10%CuO/Al₂O₃(A), tanto si la solución fenólica está a un pH de 5,9 o de 10. La única explicación de este hecho es la misma presencia del MnO que provoca este plato, ya que el resto sigue una tendencia de desactivación mas o menos acusada.

En relación a la selectividad de estos catalizadores, se ha determinado mediante el análisis y cuantificación de los intermedios de reacción, que alrededor del 75-85% del fenol oxidado se convierte a CO₂. Estos resultados son similares a los obtenidos por Fortuny ([258-259](#)) en su trabajo.

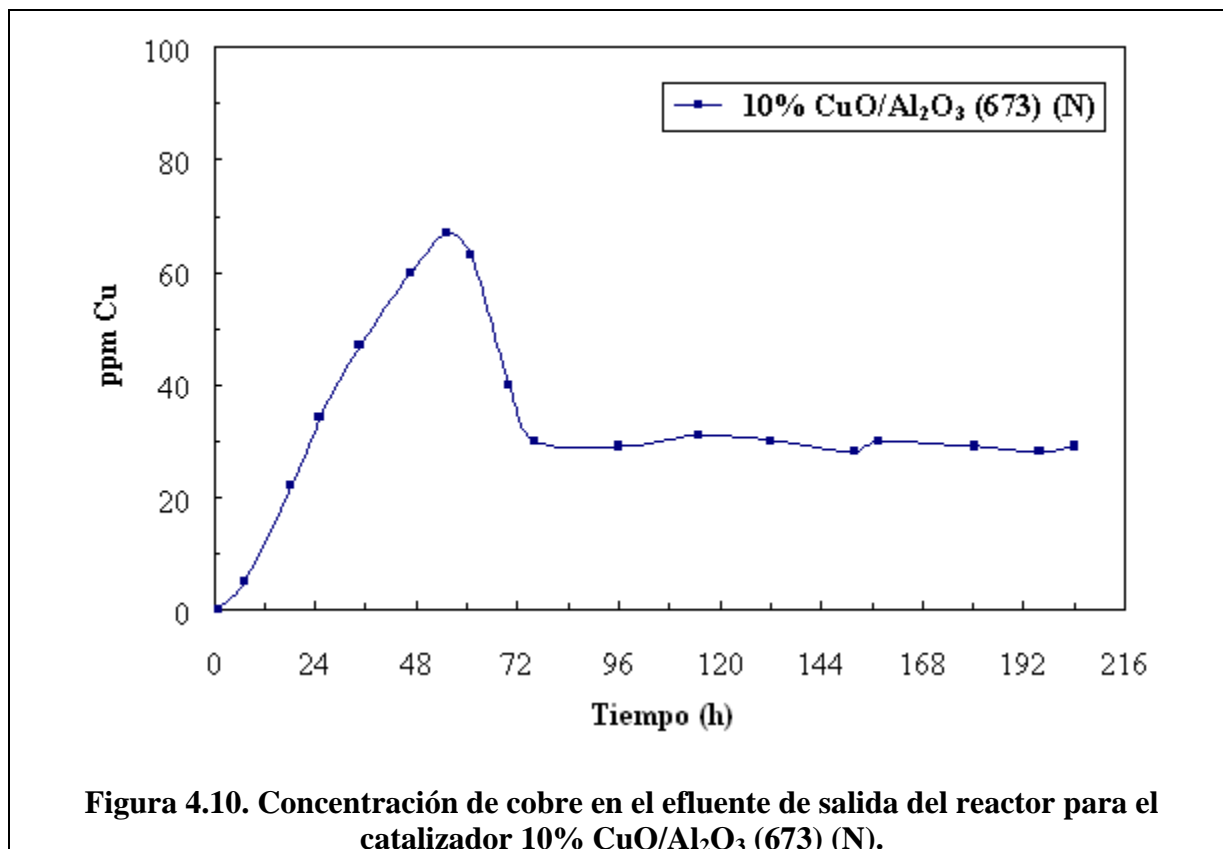
En todos estos experimentos, las condiciones de operación fueron: temperatura de reacción 140 °C, presión de aire 45 kg/cm²g, caudal de aire de

2,3 ml/s, inverso del WHSV de 0,41 horas, diámetro de partícula del catalizador entre 25-50 mesh y una duración del test de actividad de 200 horas, aproximadamente.

Analizando detenidamente los gráficos de actividad obtenidos en todos estos experimentos, se observa en todos ellos una ligera pendiente descendiente en las curvas de conversión de fenol. Esto indica que se está produciendo una continua desactivación del catalizador.

Una de las posibles causas que podrían explicar el comportamiento de estos catalizadores podría ser debido a un efecto de solubilización de los óxidos metálicos soportados sobre la γ -alúmina, por este motivo se procedió a analizar por la técnica de absorción atómica el contenido en cobre del efluente de salida del reactor. Los análisis obtenidos al respecto confirmaron las sospechas anteriores, ya que en los efluentes de salida del reactor se observa la presencia de concentraciones de iones cobre, que se estabiliza alrededor de 20 ppm de Cu para los catalizadores preparados a partir de la alúmina Norton, y por tanto responsable de la lenta y continua desactivación del catalizador, como se puede observar en la figura 4.10.

Similares Figuras de concentración de cobre en los efluentes de salida del reactor se han podido obtener para el resto de catalizadores, pero curiosamente el tiempo en que se obtiene el máximo de concentración de cobre coincide aproximadamente con el tiempo en que la conversión del fenol cae rápidamente.



Este mismo efecto y similares curvas de concentración se han podido observar con el resto de metales de transición incorporados en los diferentes tipos de catalizadores bimetálicos cuando se han analizado los efluentes de salida del reactor por absorción atómica, ya que la proporción mayoritaria de cobre presente en los catalizadores favorecen el proceso de solubilización por efecto del pH ácido del medio reactivo, de hecho la solubilización mayoritaria de estos se produce durante los dos primeros días de inicio del experimento. En cambio con el catalizador de níquel la solubilización del NiO es menor, ya que analizando los efluentes de salida del reactor por absorción atómica, sólo una pequeña parte de níquel incorporado en el catalizador se ha lixiviado, ya que el pH del efluentes de salida tienen un pH ácido menor que los detectados en los catalizadores con base de CuO.

En el proceso de oxidación del fenol se producen una serie de intermedios de reacción, los cuales ya fueron detectados per Levec, Delvil y Harris (274, 333) en estudios experimentales anteriores al presente trabajo de investigación. Un esquema simplificado de los caminos de reacción en la oxidación del fenol se puede observar en la figura 4.11.

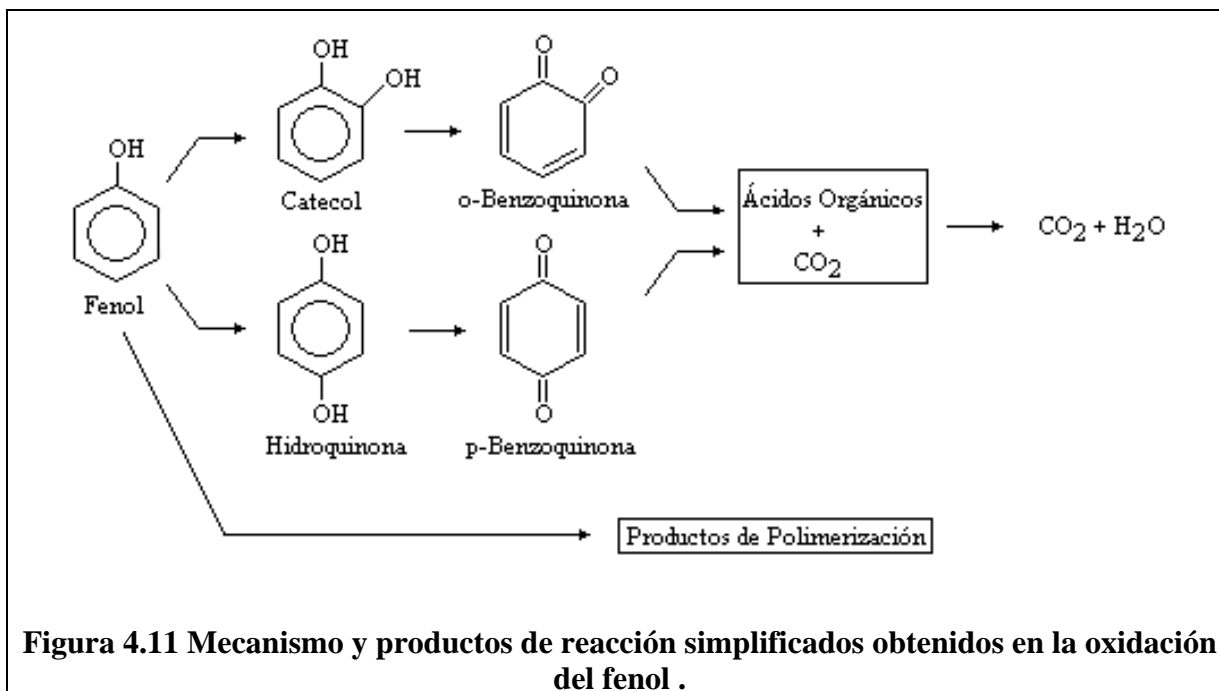


Figura 4.11 Mecanismo y productos de reacción simplificados obtenidos en la oxidación del fenol .

Observando los cromatogramas obtenidos de los efluentes de salida del reactor, se ha podido identificar la presencia de diferentes intermedios de reacción, entre ellos se puede destacar la presencia de ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico,...) que son los responsables del descenso de pH en los efluentes de salida del reactor (se llegan a valores de pH=3-4, aproximadamente, cuando el inicial es de 5,9, o valores de 6 cuando el pH de alimentación es igual a 10). Las condiciones húmedas en que se desarrolla la reacción de oxidación más la disminución del pH hasta valores ácidos podría explicar la solubilización del óxido de cobre soportado en la alúmina. En la figura 4.12 se puede observar los productos mayoritarios obtenidos en la oxidación del fenol usando el catalizador 10% CuO/Al₂O₃ (673) (N), inicialmente la presencia de estos

intermedios en los efluentes de salida del reactor es mínima durante las 48 primeras horas de inicio del experimento, que corresponde al periodo de tiempo en que se consigue una actividad catalítica máxima y constante (80% de conversión). A partir de este momento la conversión cae, y la presencia de productos intermedios en los efluentes de salida del reactor aumenta, siendo el ácido oxálico uno de los intermedios de reacción más importantes. Por este hecho la efectividad de oxidación del catalizador se reduce. En la figura 4.13 se puede observar la evolución de la conversión del fenol y el TOC del efluente de salida del reactor frente el tiempo, y se puede ver que durante las primeras 48 horas del experimento se produce la conversión máxima, transcurrido este tiempo de reacción la conversión del fenol disminuye así como la efectividad del catalizador, ya que aumentan los intermedios de reacción en los efluentes de salida del reactor, como se puede observar en la figura 4.12. Los dos efectos conjuntos, la pérdida de conversión del catalizador, más la disminución de la efectividad del catalizador, provoca que el TOC eliminado sea menor, alrededor del 20%.

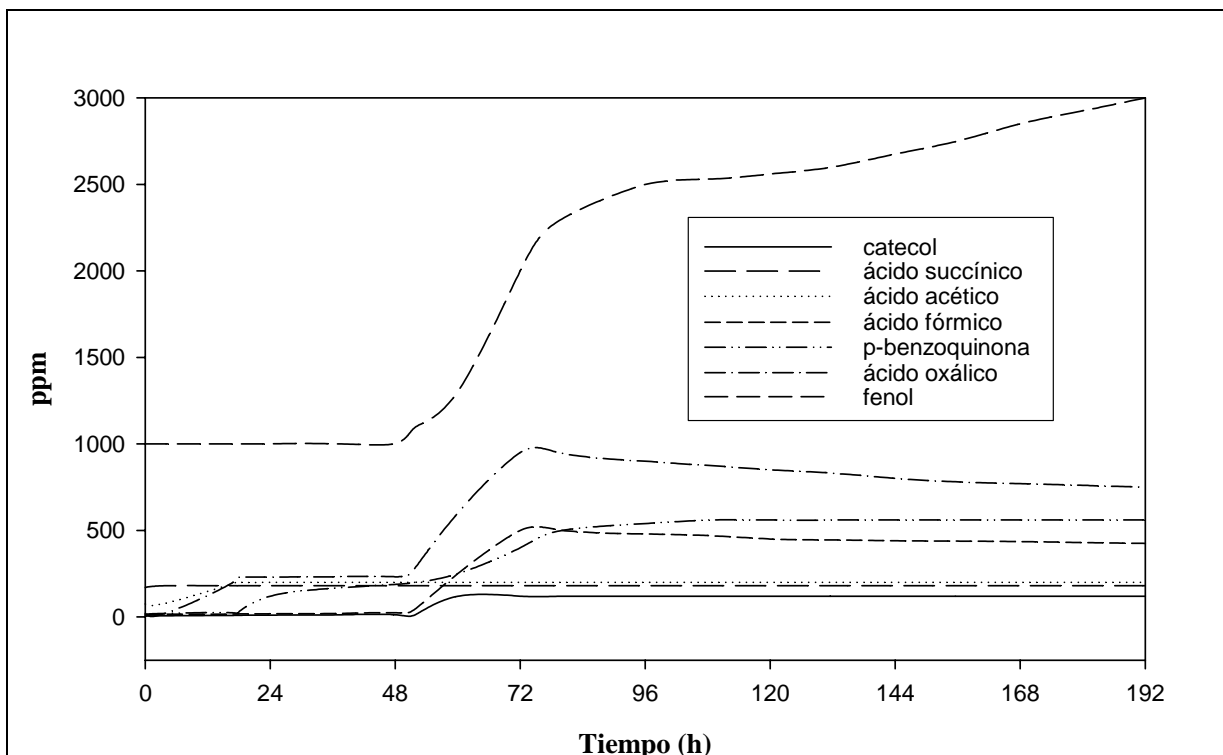


Figura 4.12 Intermedios de reacción detectados en los efluentes de salida del reactor en la oxidación del fenol para el catalizador 10% CuO/Al₂O₃ (673) (N).

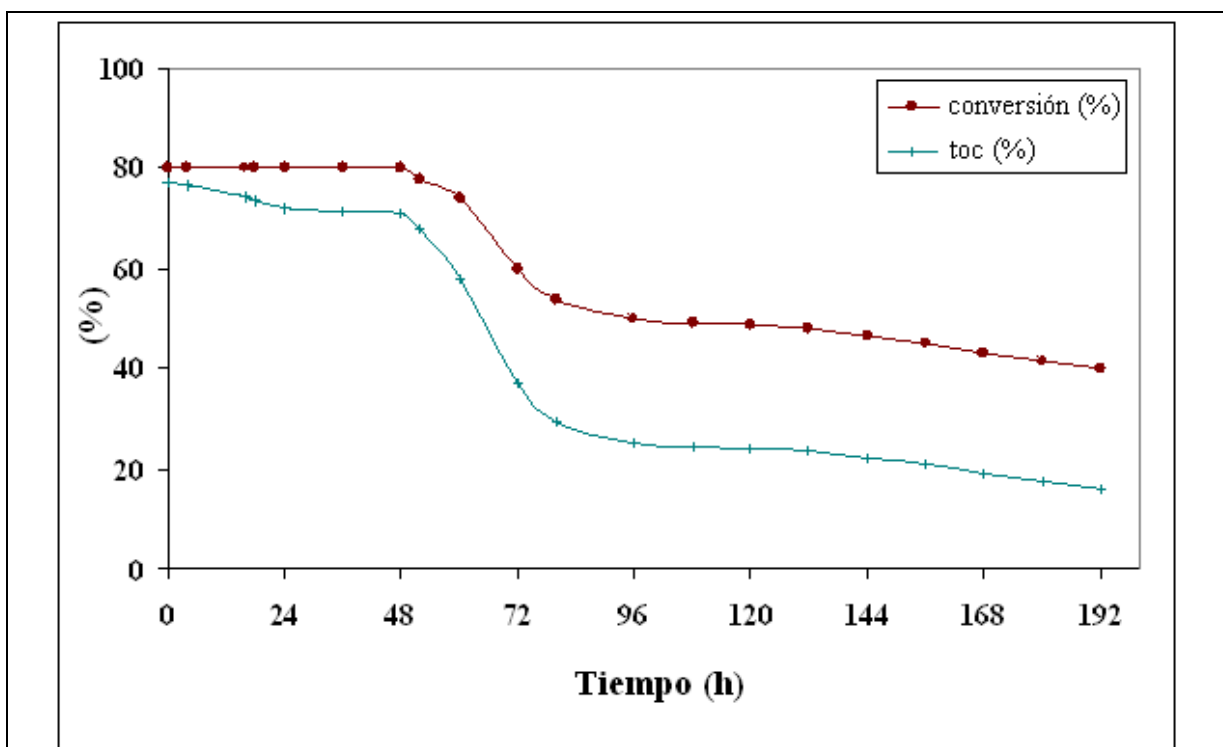


Figura 4.13. Conversión de fenol y TOC eliminado detectados en los efluentes de salida del reactor en la oxidación del fenol para el catalizador 10% CuO/Al₂O₃ (673) (N).

Para confirmar el proceso de desactivación por efecto de la solubilización del óxido de cobre, se ha realizado una prueba de vida de un catalizador con un 10% de CuO, con una duración de 510 horas. En el gráfico obtenido de este experimento se observa que la conversión decrece lentamente desde el 40% de conversión hasta al 0%. Una vez finalizado el experimento y desmontado del equipo el reactor, el catalizador extraído del reactor presenta un color blanco y un aspecto idéntico a la alúmina de partida. Analizando por DRX el catalizador, no aparecen señales de óxido de cobre, sólo señales del óxido de aluminio inicial (Al_2O_3) y de boehmita (AlOOH). Así pues, se puede afirmar que a un tiempo de reacción suficientemente largo, el catalizador sufre un proceso de desactivación total por lixiviación de la fase activa, y una transformación del propio soporte obteniéndose fases hidroxiladas (tipo boehmita). La formación de esta fase boehmita es debida al medio ácido de reacción y también al tratamiento hidrotérmico sobre el soporte debido a las condiciones de reacción.

Para poder avanzar en la preparación de catalizadores más estables y activos, se hacía imprescindible profundizar en el estudio de la caracterización de los catalizadores utilizados, intentando relacionar la composición superficial del catalizador, fases cristalinas, interacción con el soporte, estabilidad en las condiciones de reacción, etc. con la actividad del catalizador.

De esta manera se podría responder preguntas como: Porqué el % CuO del catalizador sólo tiene influencia en la duración del primer plato de conversión y no en el valor de esta conversión en los catalizadores que parten de una alúmina Norton, de menor área superficial?, Qué fases cristalinas son las responsables del 80% y del 40% de conversión observados para los catalizador de cobre preparados con la alúmina Norton?, Porqué se produce una solubilización tan lenta del óxido de cobre en todos los catalizadores? Qué fases cristalinas son las responsables de la mayor actividad del catalizador bimetálico de zinc que se

diferencia del resto de catalizadores bimetalicos? Porqué los catalizadores bimetalicos presentan una actividad catalítica final muy parecida cuando el pH de la solución de fenol es igual a 10? etc..

Para poder dar respuesta a todas estas preguntas, se procedió a realizar la caracterización estructural de los catalizadores utilizados. La técnica que ha permitido extraer más información ha sido la difracción de rayos X.

Los difractogramas de DRX realizados a los catalizadores antes, durante y después de la reacción de oxidación del fenol ha confirmado que el catalizador sufre una serie de modificaciones en su superficie. Sorprendentemente, en los catalizadores que contienen cobre, aparece una nueva fase cristalina, el oxalato de cobre, conocida como moolooita ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Esta fase es detectada en todos los catalizadores de cobre soportados con la alúmina Norton cuando la solución fenólica tiene un pH igual a 5,9, mientras que con la alúmina Alcoa sólo se presenta cuando el pH de la solución fenólica se ha aumentado con NaOH hasta llegar a un valor igual a 10, no en el caso en que tenga un valor de partida igual a 5,9. En las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 se presentan las fases detectadas antes, durante y después de reacción para los diferentes catalizadores, así mismo se puede observar en las Figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 los difractogramas de rayos X de algunos de los catalizadores representativos de las fases detectadas en los catalizadores, antes y después de reacción.

El oxalato de cobre se puede producir por dos vías diferentes. Un mecanismo para la formación del oxalato de cobre puede ser debido por la reacción de el ácido oxálico con el CuO que se encuentra en la superficie del catalizador, ya que el ácido oxálico es uno de los intermedios de reacción que se producen en la oxidación del fenol. El otro mecanismo por el cual se puede formar el oxalato de cobre es por la reacción de precipitación entre el ácido oxálico y los cationes de cobre presentes en el medio de reacción, que provienen

de la solubilización del óxido de cobre en las condiciones de reacción. El oxalato de cobre precipita en forma muy cristalina, y se deposita recubriendo la superficie de todo el catalizador, modificando por tanto su composición y consecuentemente su actividad catalítica.

Tabla 4.6. Fases cristalinas detectadas antes, durante y después de reacción de los catalizadores preparados por impregnación (alúmina Norton), siendo el pH igual a 5,9.

Catalizador	Antes de la reacción	Durante la reacción	Después de la reacción
3% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ	γ+M+B	γ+M+B
5% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ	γ+M+B	γ+M+B
10% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ	γ+M+B+T	γ+M+B
15% CuO/Al ₂ O ₃ (673) (N)	γ+T	γ+M+B+T	γ+M+B
10% CuO/Al ₂ O ₃ (573) (N)	γ	γ+M+B+T	γ+M+B
10% CuO/Al ₂ O ₃ (773) (N)	γ+S ⁱ	γ+M+B+T	γ+M+B
10% CuO/Al ₂ O ₃ (973) (N)	γ+S ⁱ	γ+M+B+T+S ⁱ	γ+M+B+S ⁱ
10% CuO/Al ₂ O ₃ (1173) (N)	γ+S	γ+M+B+T+S	γ+M+B+S

γ = γ-Alúmina (Al₂O₃)

B = Boehmite (AlOOH)

S = Espinela de Cobre (CuAl₂O₄)

Si = Formación incipiente de la fase tipo Espinela

M = Moolooita (CuC₂O₄ n·H₂O)

T = Tenorita (CuO)

Tabla 4.7. Fases cristalinas detectadas antes y después de reacción de los catalizadores preparados por impregnación (alúmina Alcoa), siendo el pH igual a 5,9.

Catalizador	Antes de la reacción	Después de la reacción
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B
10%CuO/2%Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B
10%CuO/2%CoO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B
10%CuO/2%MnO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B
10%CuO/2%ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B
10%NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B

γ = γ -Alúmina (Al₂O₃)

B = Boehmita (AlOOH)

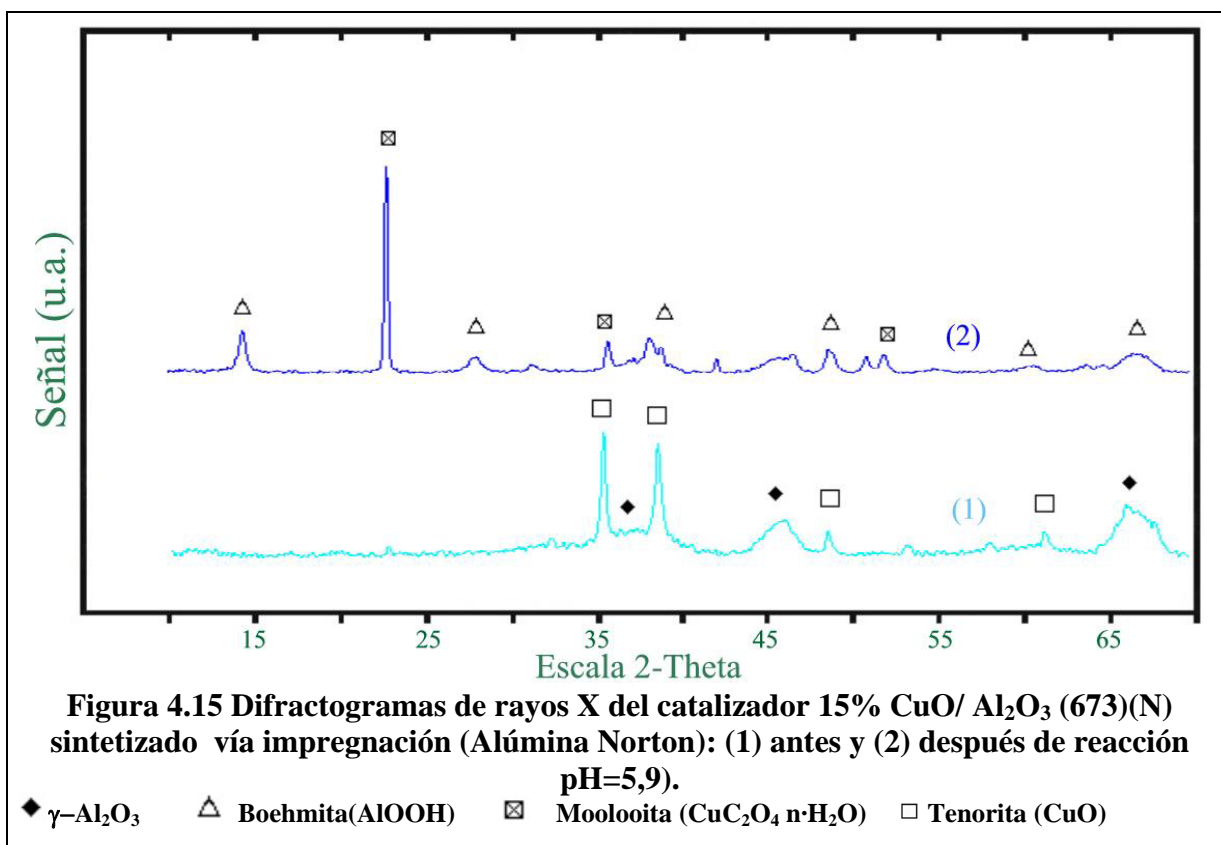
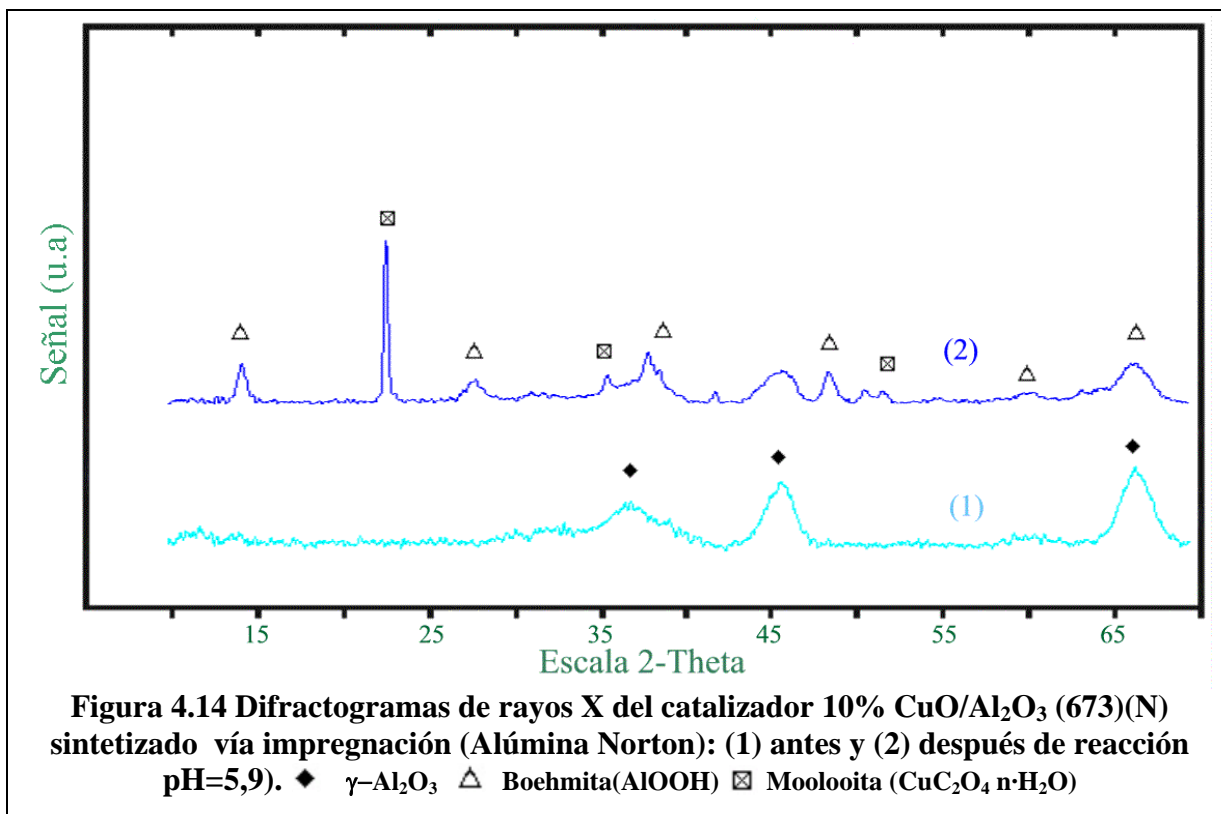
Tabla 4.8. Fases cristalinas detectadas antes y después de reacción de los catalizadores preparados por impregnación (alúmina Alcoa), siendo el pH igual a 10.

Catalizador	Antes de la reacción	Después de la reacción
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +M+B
10%CuO/2%Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +M+B
10%CuO/2%CoO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +M+B
10%CuO/2%MnO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +M+B
10%CuO/2%ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +M+B
10%NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (673) (A)	γ	γ +B

γ = γ -Alúmina (Al₂O₃)

M = Moolooita (CuC₂O₄ n·H₂O)

B = Boehmita (AlOOH)



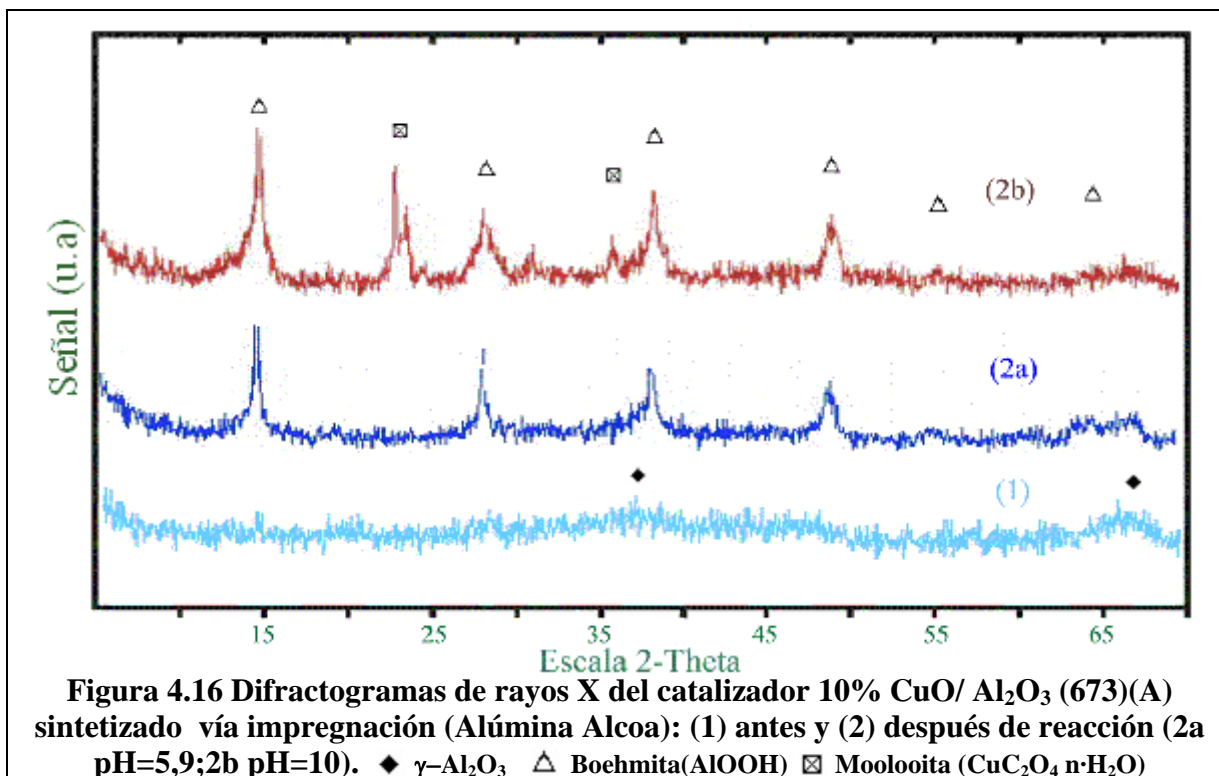


Figura 4.16 Difractogramas de rayos X del catalizador 10% CuO/ Al₂O₃ (673)(A) sintetizado vía impregnación (Alúmina Alcoa): (1) antes y (2) después de reacción (2a pH=5,9;2b pH=10). ♦ γ-Al₂O₃ △ Boehmita(AlOOH) ☒ Moolooita (CuC₂O₄ n·H₂O)

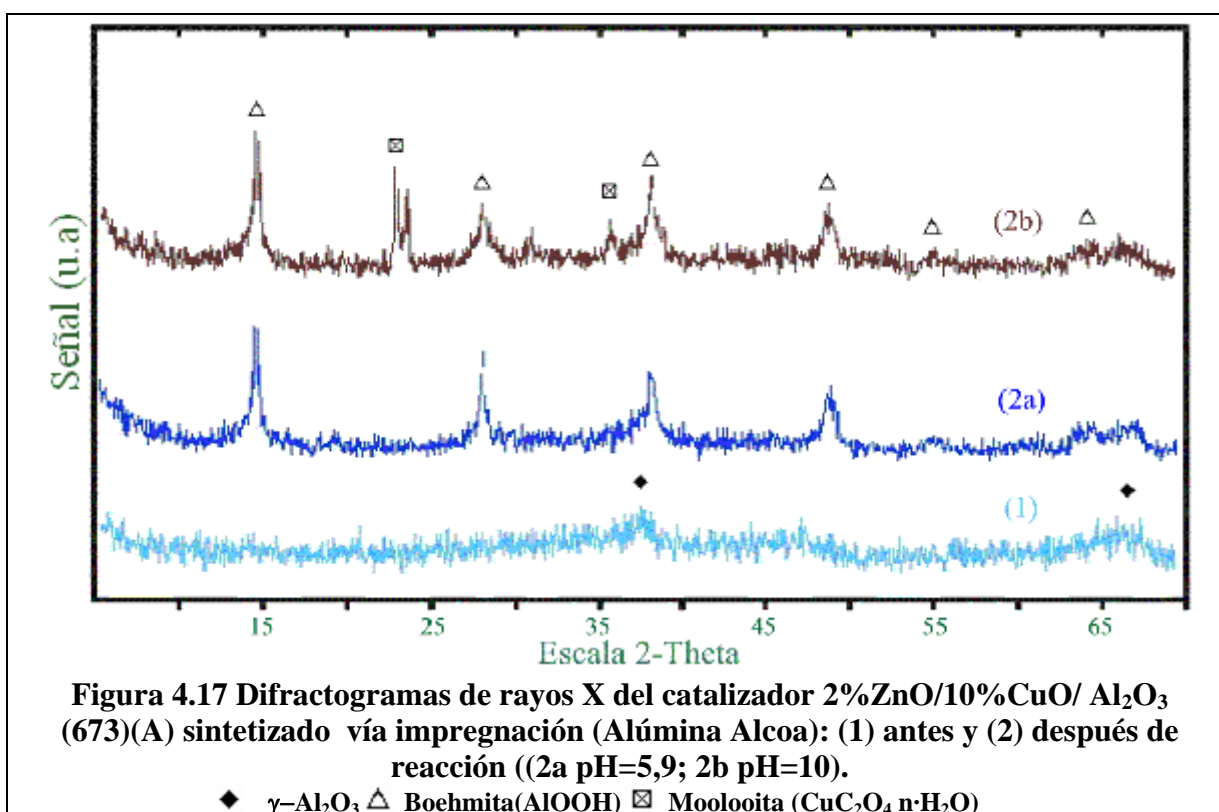
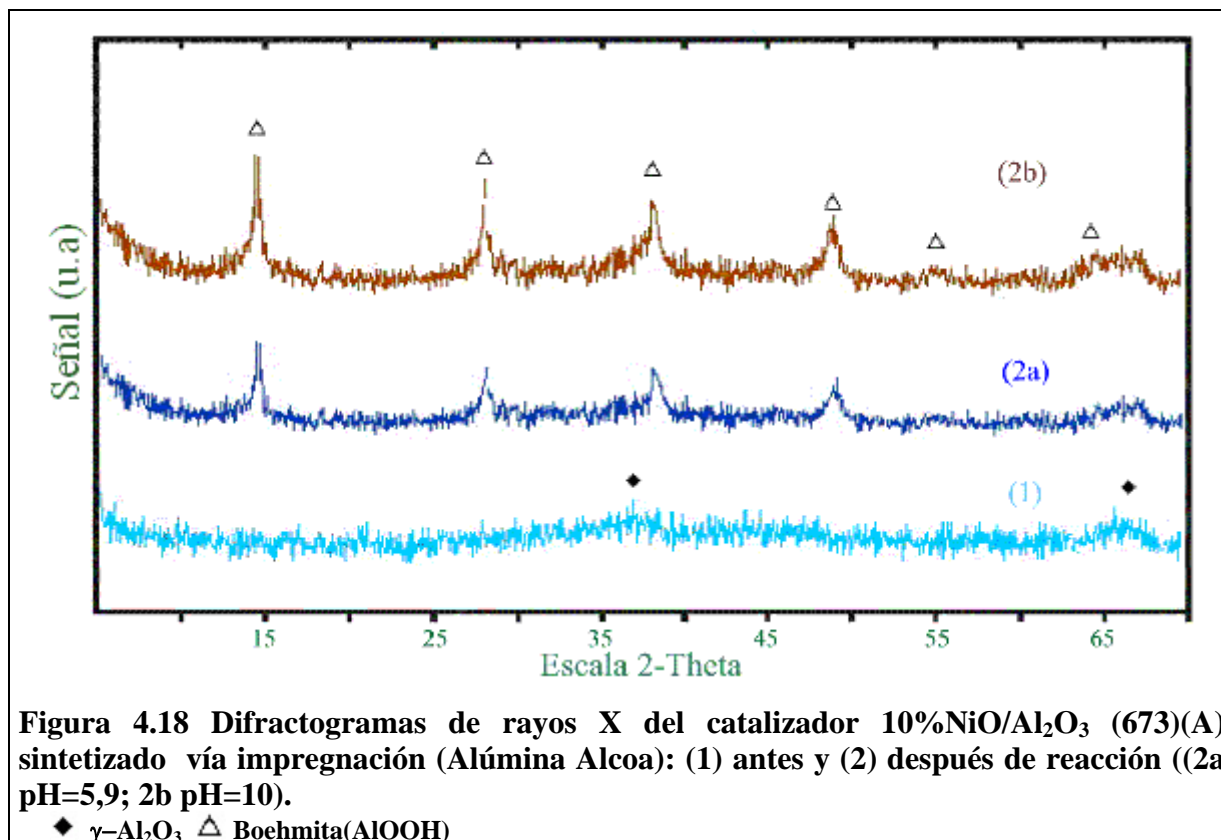


Figura 4.17 Difractogramas de rayos X del catalizador 2%ZnO/10%CuO/ Al₂O₃ (673)(A) sintetizado vía impregnación (Alúmina Alcoa): (1) antes y (2) después de reacción ((2a pH=5,9; 2b pH=10). ♦ γ-Al₂O₃ △ Boehmita(AlOOH) ☒ Moolooita (CuC₂O₄ n·H₂O)



Sorprendentemente, en los catalizadores sintetizados con la alúmina Alcoa, la formación de la fase oxalato de cobre depende del pH de la solución fenólica de partida, ya que sólo se produce a pH=10, aunque tanto a pH=5,9 y pH=10 se producen los ácidos carboxílicos como a subproductos de reacción. Bajo estas condiciones de trabajo y pH de la solución fenólica igual a 10, las muestras recogidas a la salida del reactor tienen un valor de pH=6, superior al pH obtenido cuando la solución fenólica tiene un pH=5,9, lo cual podría disminuir la solubilización del óxido de cobre favoreciendo el proceso de formación del oxalato de cobre que quedaria depositado sobre la superficie del catalizador. En cambio este proceso de deposición del oxalato de cobre sobre el catalizador no se ve favorecido debido a las condiciones ácidas del medio de reacción, que lo solubiliza a medida que se va formando durante la reacción. Este hecho podría explicar la menor actividad de los mismos catalizadores hacia la conversión del

fenol en condiciones básicas (pH=10) que en condiciones ligeramente neutras (pH=5,9).

Curiosamente se ha podido observar que con la misma carga de óxido de cobre sobre dos alúminas de diferente área BET y sometidas a las mismas condiciones de trabajo (temperatura, presión, pH solución fenólica, etc.) en el proceso de oxidación del fenol se detecta o no la fase oxalato de cobre (moolooita) en los catalizadores usados. Este fenómeno se podría explicar por la diferencia de áreas BET que tienen las dos alúminas, ya que una área mayor favorece una mayor dispersión de los óxidos metálicos sobre la superficie del catalizador y por tanto las partículas de los óxidos metálicos son más pequeñas lo cual favorece el proceso de disolución de las mismas, en cambio si el área BET es menor también lo será la dispersión de los óxidos metálicos y por tanto las partículas de los óxidos metálicos serán más grandes, que serán más difíciles de disolver y favorece la reacción del oxalato con el cobre. Otro efecto podría ser que con la alúmina Alcoa se obtenga un oxalato de cobre altamente disperso y no detectable por XRD.

En este medio de reacción también se modifica la estructura del soporte en todos los catalizadores independientemente del pH de la solución fenólica de partida, transformando la γ -alúmina inicial en una nueva fase conocida como boehmita (AlOOH).

La espinela de cobre presente en algunos de los catalizadores sintetizados se muestra estable durante el proceso de reacción, no observándose modificaciones de su estructura.

En el caso del catalizador de níquel, no se observa ninguna fase relacionada con la presencia de óxido de níquel (como podría ser la bunsenita) ni antes ni después de reacción. Después de reacción lo único que se observa es la

modificación de la superficie del soporte donde la γ -alúmina se ha transformado en boehmita.

Dado que los catalizadores preparados parten de dos tipos de alúmina diferentes (una con más área superficial que la otra) y que las Figuras de conversión del fenol son diferentes, es decir, que los catalizadores preparados con la alúmina de menor área superficial presentan tres zonas diferenciadas (zona de elevada actividad, zona de caída rápida de actividad y zona de menor actividad pero estable) mientras que los preparados con una alúmina de partida de mayor área sólo presentan dos (zona de caída rápida de actividad y zona de menor actividad pero estable), se ha realizado el DRX de los catalizadores en base con las zonas diferenciadas en el proceso de oxidación del fenol. Así para los catalizadores fabricados a partir de la alúmina de menor área se han realizado los DRX siguientes: el primero cuando el catalizador es fresco, antes de ser introducido al reactor; el segundo DRX cuando habían transcurrido unas horas de la reacción (conversión de fenol al 80%); y el tercer DRX al final del experimento (conversión de fenol al 40%). Para el otro tipo de catalizador de impregnación que parten de una alúmina de mayor área superficial que la anterior se ha realizado los DRX siguientes: el primero cuando el catalizador es fresco, antes de ser introducido al reactor, y el segundo DRX al finalizar el experimento.

En los catalizadores que parten de la alúmina de menor área superficial, γ -alúmina Norton, se puede observar en el DRX correspondiente al catalizador fresco la presencia de γ -alúmina y una pequeña parte de óxido de cobre en fase tenorita. Una vez iniciada la reacción, y favorecida por el medio acuoso y la temperatura de la reacción, la alúmina situada en la superficie cambia a fase boehmita, el óxido de cobre presente en el catalizador aumenta su cristalinidad y aparece una nueva fase cristalina, el oxalato de cobre (CuC_2O_4 , fase moolooita).

Finalmente, el tercer DRX se ha realizado al catalizador extraído una vez acabada la prueba de actividad, y este presenta únicamente como fases la boehmita y la moolooita, habiendo desaparecido la fase de óxido de cobre tenorita.

En relación con los catalizadores que parten de una alúmina de mayor área superficial, γ -alúmina Alcoa, se puede observar en los DRX de los catalizadores frescos sólo la presencia de la fase de la γ -alúmina, y no se detecta alguna fase relacionada con los metales de transición añadidos (Cu, Co, Fe, Mn, Zn y Ni). Este hecho se podría explicar a partir de la buena dispersión del óxidos metálicos sobre la superficie del soporte favorecido por una área BET elevada. Una vez finalizada la prueba catalítica cuando la reacción tiene lugar con la solución de fenol a pH=5,9, la alúmina situada a la superficie del catalizador, favorecida por las condiciones de operación (temperatura y medio acuoso), se transforma en la fase bohemita, no observándose alguna otra fase lo suficientemente cristalina para ser detectada por la técnica de DRX. En el caso en que se realiza con la solución basificada (pH=10 (NaOH)), la alúmina sufre los mismos cambios antes mencionados transformándose en la fase bohemita, y aparece otra fase cristalina, el oxalato de cobre (CuC_2O_4 , fase moolooita) en todos los catalizadores sintetizados a partir de la alúmina Alcoa.

De los resultados obtenidos, se puede explicar el comportamiento de los catalizadores en los siguientes términos:

Para los catalizadores sintetizados con la alúmina de menor área superficial (alúmina Norton), el óxido de cobre, en fase tenorita, es el responsable del 80% de conversión de fenol observado en la primera etapa de la prueba de actividad. Inevitablemente durante el proceso de reacción se produce la solubilización del óxido de cobre, debido a las condiciones del medio de reacción (medio acuoso con pH ácido y temperatura elevada). Por otra parte se tiene que durante el

proceso de oxidación del fenol se producen un gran número de ácidos carboxílicos, y entre ellos el ácido oxálico. Así pues se encuentran en disolución iones cobre y iones oxalato que forman el precipitado de oxalato de cobre que se deposita sobre la superficie del catalizador, y este precipitado va recubriendo las partículas de óxido de cobre. Este recubrimiento del catalizador también se podría producir por la reacción del ácido oxálico, que se encuentra en disolución, con el CuO presente en la superficie del catalizador.

Una vez todas las partículas de CuO han sido recubiertas del oxalato de cobre, se produce la caída de conversión de fenol al 40%. A partir de este momento la fase activa del catalizador es el oxalato de cobre que se va redisolviendo en las condiciones de reacción pero automáticamente el óxido de cobre que queda libre vuelve a formar oxalato y así sucesivamente. La solubilidad del oxalato de cobre es el responsable de la lenta, pero constante, caída de la actividad del catalizador causada por la pérdida del cobre.

Para los catalizadores sintetizados con la alúmina de mayor área superficial (alúmina Alcoa) y la solución fenólica de entrada al reactor tiene un pH =5,9, la continua desactivación de los mismos se debe a la sucesiva solubilización de los óxidos soportados de una forma similar a la alúmina Norton pero no detectada por XRD, provocado por las condiciones del medio de reacción (medio acuoso con pH ácido y temperatura elevada), como se pudo observar en el equipo de absorción atómica. Durante el proceso de reacción se producen numerosos intermedios de reacción entre ellos el ácido oxálico, y este hecho pueda hacer que se produzca la formación de la fase oxalato de cobre durante el proceso de reacción, aunque no se ha podido detectar por DRX, pero debido a las condiciones de reacción y la menor medida de las partículas de óxido de cobre de estos catalizadores respecto a los de la alúmina Norton, podría favorecer el proceso de disolución de la fase oxalato de cobre generado, lo cual podría

explicar que esta fase no se detecte por DRX. Este hecho puede explicar que en los catalizadores de cobre sintetizados a partir de la alúmina Alcoa no se observa ningún plató con una elevada conversión contrariamente con lo que se observó en los catalizadores sintetizados a partir de la alúmina Norton.. Observando las conversiones obtenidas con los catalizadores de cobre y mixtos de cobre(Cu, Co, Fe, Mn, Zn o Ni), se puede ver que excepto el catalizador mixto de cobre y zinc (10%CuO/2%ZnO/ γ -Al₂O₃ (673) (A)), todos presentan unas conversiones parecidas del orden del 30% en fenol. Este hecho significa que aunque no es detecte alguna fase de cobre o zinc por DRX ha de haber una que justifique este comportamiento hacia la oxidación del fenol. Teniendo en cuenta la evolución de fases con la temperatura de calcinación que presentan los materiales formados a partir de los óxidos mixtos de zinc y aluminio, se puede observar que alrededor de los 623 K comienza a formarse una nueva fase, la espinela de zinc (353), mientras que su homóloga de cobre comienza a formarse a partir de los 973 K, como se ha podido comprobar en este trabajo experimental. A partir de estos datos, es posible suponer que la presencia del óxido de zinc añadido al óxido de cobre en la alúmina y calcinado este material a 673 K promocionaria la formación de una incipiente fase de espinela de cobre, que justificaria el aumento de conversión del fenol con el catalizador 10%CuO/2%ZnO/ γ -Al₂O₃ (673) (A).

Para los catalizadores sintetizados con la alúmina de mayor área superficial (alúmina Alcoa) y la solución fenólica de entrada al reactor tiene un pH =10, la continua desactivación de los mismos se debe también a la sucesiva solubilización de los óxidos soportados provocado por las condiciones del medio de reacción (medio acuoso y temperatura elevada), detectados en el equipo de absorción atómica. Curiosamente en todos los catalizadores que contienen cobre presentan una conversión final de fenol muy similar, del 40%.

Este hecho se puede explicar a partir de los difractogramas realizados al catalizadores durante y después de la reacción de oxidación del fenol, donde en todos aparece una nueva fase, la moolooita (oxalato de cobre), contrariamente con a lo que se pudo observar cuando se utilizaban los mismos catalizadores pero la solución fenólica se encontraba a un $\text{pH}=5,9$. El oxalato de cobre formado sería el responsable de la conversión final obtenida en la oxidación del fenol para todos los catalizadores sintetizados a partir de la alúmina Alcoa indiferentemente del tipo de segundo óxido metálico añadido. El motivo por el cual este oxalato se puede observar en los difractogramas de DRX se puede explicar a partir del pH de la solución fenólica de partida, $\text{pH}=10$, y el pH obtenido en las efluentes de salida del reactor. Estos últimos presentan unos valores alrededor de $\text{pH}=6$, lo cual es indicativo que el medio en el cual se realiza la reacción no es fuertemente ácido, y por tanto el oxalato de cobre generado no es tan susceptible de ser solubilizado, que en el caso en que se realiza la reacción con una solución fenólica de partida con $\text{pH}=5,9$ donde los efluentes de salida del reactor llegan a un valor de $\text{pH}=3$, que al ser más ácido favorece el proceso de disolución de los oxalatos y del óxido de cobre.

Para comprobar la hipótesis de que el oxalato de cobre era el responsable del 40% de conversión de fenol, se ha preparado un catalizador nuevo que tiene como fase activa únicamente oxalato de cobre. Para llevar a cabo la preparación, se ha partido de la γ -alúmina Norton y se ha realizado una primera impregnación con nitrato de cobre, de la misma manera que en los catalizadores sintetizados por la vía de impregnación, posteriormente se ha realizado una segunda impregnación con una solución de ácido oxálico. Después se ha lavado el catalizador con agua desionizada y se ha secado a la estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$.

Se ha realizado un DRX del catalizador y se ha detectado la fase de oxalato de cobre. Finalmente se ha realizado la prueba de actividad del catalizador y se

ha obtenido que la conversión obtenida inicialmente era de un 40%, y que iba decreciendo muy lentamente a lo largo del tiempo.

Para descartar la hipótesis de que la reacción en fase homogénea, de los cationes cobre presentes en el medio de reacción, sea la responsable de parte de la actividad catalítica, se ha realizado un nuevo experimento. En esta nueva prueba se ha introducido 40 ppm de cobre en la solución de alimentación del reactor, mientras que el reactor se encontraba lleno de un sólido inerte (carborundum, carburo de silicio). La conversión de fenol observada ha sido menor del 5%, por tanto se puede afirmar que la contribución de la reacción en fase homogénea no es significativa.

Para los catalizadores sintetizados con la alúmina de mayor área superficial (alúmina Alcoa) la explicación de la no presencia de un primer plato estable de máxima actividad (80%) se puede deber a la ausencia de la fase de óxido de cobre (tenorita) en los catalizadores frescos, ya que en los DRX de los mismos sólo se observa la presencia de la fase γ -alúmina. El hecho de que no se detecte la tenorita en estos catalizadores se puede explicar por las diferencias físicas que tienen las dos alúminas de partida. Las alúminas tienen un valor de área BET de 204,8 y 364,2 m²/g, un diámetro medio de 11,07 y 4,725 nm y un volumen de poros de 0,57 y 0,43 cm³/g, respectivamente, tal y como se puede observar en la Tabla 4.1. La elevada área superficial de la segunda alúmina permite una mejor dispersión del óxido de cobre formado durante el proceso de calcinación sobre la superficie del catalizador y que la medida de partícula de óxido de cobre sea muy pequeña. Aunque la temperatura de calcinación a la que ha sido sometido el catalizador no es muy elevada (673 K) acompañada con el tiempo en el cual se ha realizado el proceso de calcinación (6 horas), puede ser suficiente como para iniciar una interacción entre óxido de cobre y la alúmina formando una fase que carece de cristalinidad, esto no quiere decir que todo el

óxido de cobre esté interaccionando con la alúmina, siempre quedará una parte libre que no sea detectable por la técnica de análisis mencionada.

La fase amorfa que se podría estar formando podría ser el comienzo de la formación de una espinela de cobre, aunque la bibliografía recoge que estos tipos de compuestos se forman a temperaturas superiores a la aplicada al catalizador en el proceso de reacción (300-308), pero también se dice que la relación Cu/Al ha de ser más elevada que la usada en los catalizadores sintetizados para que sea detectable por la técnica de DRX. Estos dos motivos podrían ser la explicación de la no detección de ninguna fase cristalina relacionada con la presencia de un metal de transición introducido en los catalizadores frescos sintetizados.

En la primera zona de actividad catalítica de estos catalizadores, tanto si la solución fenólica de partida tiene un pH=5,9 o 10, se observa una rápida desactivación frente la conversión del fenol. Este hecho se podría explicar por la continua solubilización del óxido de cobre libre o bien el óxido de cobre que tiene una interacción débil con el soporte, que no han sido detectados por DRX, debido a las condiciones de reacción a que está sometido el catalizador (medio acuoso con pH ácido y temperatura elevada).

Observando las conversiones obtenidas para los catalizadores al final de los experimentos se puede afirmar que en el caso en que la oxidación del fenol se realice con la solución fenólica básica, el oxalato de cobre es el responsable de la conversión final obtenida para todos los catalizadores bimetálicos (40%), ya que es la fase que está presente en los DRX de los catalizadores utilizados, además de la fase bohemita. De hecho, la conversión final obtenida para estos catalizadores es la misma que se obtendría haciendo servir un catalizador con la fase oxalato de cobre (40 %), tal y como se ha mencionado en el caso anterior, y por tanto, se puede afirmar que no hay un efecto positivo ni negativo del

segundo metal frente la actividad catalítica del catalizador. En la misma gráfica se puede observar que a partir de las 72 horas de funcionamiento, los catalizadores mantienen hasta al final la conversión del 40%, no observándose una tendencia a la baja. Este hecho se puede explicar a partir de los datos de pH obtenidos de las muestras extraídas del reactor que se sitúan dentro del rango 8-6, ya que al ser básicas o casi neutras disminuyen la tendencia que tiene el óxido de cobre o el oxalato de cobre a ser solubilizado.

En el caso en que los catalizadores sintetizados a partir de la alúmina comercial Alcoa sean sometidos a los tests de actividad en las mismas condiciones de operación usando una solución fenólica no basificada (pH=5,9), la primera zona de actividad catalítica donde se observa una rápida desactivación del catalizador se puede explicar a partir de las mismas razones enunciadas anteriormente, cuando la solución fenólica usada era básica, es decir, que la pérdida de actividad catalítica es debida al efecto de solubilización del óxido de cobre. Sorprendentemente, a diferencia del caso anterior, la segunda zona de actividad catalítica que presenta una mayor estabilidad en la conversión, se pueden observar diferencias en las actividades catalíticas de los diferentes catalizadores dependiendo del segundo metal en forma de óxido que esté presente en el catalizador de partida.

Según la Figura 4.8, se puede observar que al final de la reacción las conversiones finales de los catalizadores 2%MnO/10%CuO/Al₂O₃, 2%CoOO/10%CuO/Al₂O₃, 10%CuO/Al₂O₃, 2%Fe₂O₃/10%CuO/Al₂O₃ y 2%ZnO/10%CuO/Al₂O₃ son 20, 22, 25, 30 y 40%, respectivamente. Para determinar qué fase cristalina era la responsable del comportamiento de estos catalizadores al final de la reacción se procedió al análisis por la técnica de DRX de los catalizadores usados. Las fases cristalinas detectadas en todos los difractogramas revelen la existencia de la bohemita, que corresponde a la

modificación estructural de la γ -alúmina que se encuentra en la superficie del catalizador debida a las condiciones de operación en el proceso de reacción (medio acuoso, pH ácido y temperatura), pero por contra no se puede detectar otra fase que coexista con la bohemita y sea la causante de la actividad de los catalizadores, ya que la bohemita per sí misma no posee actividad catalítica en las condiciones de trabajo en que se realiza la oxidación del fenol, tal y como se pudo comprobar en el experimento en que se dejó el suficiente tiempo necesario para la solubilización total de la fase activa. Para acabar de confirmar este hecho, se procedió a realizar una prueba catalítica cargando el reactor con γ -alúmina (alúmina Norton o Alcoa), y la conversión obtenida fué nula. El difractograma de DRX de la alúmina usada confirma la presencia de la formación de la bohemita.

La única explicación razonable que justifique las conversiones obtenidas al finalizar los experimentos es la presencia de una fase amorfa no detectable por DRX debido al pequeño % presente en la muestra. Dado que este tipo de catalizadores se han sintetizado con una γ -alúmina de elevada área superficial, la dispersión del óxido de cobre es muy grande. Tal y como se ha comentado en los difractogramas obtenidos de los catalizadores frescos, parte de los óxidos pueden quedar libres sobre la superficie de la alúmina, mientras que el resto esté interaccionando con la alúmina y dar lugar a una posible espinela de cobre. Aunque la temperatura de calcinación (673 K) a la cual se han sometido los catalizadores no es suficiente como per dar lugar a una fase cristalina de espinela. Evidentemente estas no son las condiciones óptimas para la formación de la espinela, pero explicaria el comportamiento catalítico observado, ya que una parte del óxido de cobre que está libre es la responsable de la continua desactivación del catalizador en la primera fase de reacción, mientras que la otra parte que ha podido interaccionar con la alúmina, seria la responsable de la

actividad catalítica observada en la segunda zona, que presenta una cierta estabilidad de actividad catalítica. Sorprendentemente, de entre los diferentes catalizadores probados, el que presenta una mayor actividad al final del test catalítico también es el que presenta una estabilidad más acusada, y corresponde al catalizador 10%CuO/2%ZnO/ γ -Al₂O₃ (673)(A), ya que el resto de catalizadores se puede observar una ligera pendiente decreciente en la conversión. Parece ser que los óxidos de cobre y zinc puedan interaccionar mejor con el soporte y posiblemente formar mejor una espinela incipiente a la temperatura de calcinación a la cual han sido sometidos los catalizadores. De hecho, se ha podido comprobar en este trabajo experimental que las espinelas de zinc se forman a una temperatura de calcinación inferior a las espinelas de cobre (312).

Bajo las mismas condiciones de operación se realizó el test de actividad catalítica del catalizador 10% NiO/Al₂O₃ (673)(A), presentando una figura parecida a los catalizadores de cobre con dos zonas bien diferenciadas, pero con una menor actividad catalítica inicial (40%) respecto al 95-80% obtenidos con los catalizadores de cobre. En la primera se observa una desactivación rápida del catalizador, mientras que en la segunda se consigue una conversión estable alrededor del 10%. Para poder identificar cuales fases son las responsables de la actividad catalítica del catalizador, se ha analizado por la técnica de análisis de DRX las muestras de catalizador antes y después de reacción. Observando los difractogramas de DRX correspondiente al catalizador fresco sólo se puede detectar la fase correspondiente a la γ -alúmina, mientras que no se observa ninguna fase relacionada con la presencia del óxido de níquel. Esto es indicativo que en la preparativa del catalizador se consiguen unas elevadas dispersiones del óxido de níquel y que son de un tamaño muy pequeño. Si se analiza el difractograma de DRX del catalizador usado finalizado el experimento, las fases

obtenidas son la γ -alúmina y la bohemita, y como en el caso anterior tampoco se observa ninguna fase relacionada con el óxido de níquel. Con el fin de poder comprobar la estabilidad del catalizador en el proceso de reacción frente la solubilización de la fase activa se analizaron por absorción atómica las muestras obtenidas a la salida del reactor, y, de la misma manera que se observó en los catalizadores de cobre, sólo una pequeña parte de níquel incorporado en el catalizador se ha lixiviado, que es la explicación de la pérdida de actividad del catalizador durante la primera zona de actividad catalítica. También se han analizado el pH de las muestras a la salida del reactor y dan unos valores de pH ácido menores que los detectados en los efluentes de salida del reactor de los catalizadores que tienen como base el CuO, que explicaría la mayor estabilidad de la fase activa sobre la alúmina.

Para poder identificar cual es la fase activa de los catalizadores que tienen como base el NiO, se ha sintetizado un catalizador con las mismas características que el anterior y sometiendo a las mismas condiciones de operación durante la oxidación del fenol, pero usando una alúmina de partida de menor área superficial, ya que como se ha podido observar en los diferentes catalizadores con base de CuO, el área superficial es un factor clave en la buena dispersión de los óxidos sobre la superficie. Los resultados obtenidos son muy parecidos a su homólogo, pero en este caso al realizar los difractogramas de DRX del catalizador fresco y del usado, se ha podido detectar, además de las detectadas en el catalizador anterior, la formación de una nueva fase que corresponde a la bunsenita (NiO), confirmando las hipótesis enunciadas en el catalizador anterior.

A pesar que de entrada pueda parecer que los catalizadores con base de níquel no presentan ninguna ventaja respecto a los catalizadores de cobre, si se analiza un cromatograma típico de HPLC para ambos catalizadores, se puede

observar cualitativamente que los catalizadores con base de cobre presentan una mayor cantidad de intermedios de reacción (ácidos carboxílicos y quinonas) que los catalizadores con base de níquel. Es decir, que los catalizadores de cobre son muy activos en la reacción de ataque a la molécula de fenol pero no lo es tanto en las reacciones de degradación de las quinonas y ácidos carboxílicos formados como intermedios de reacción hasta llegar a la formación de CO_2 y H_2O .

Para cuantificar esta observación, se ha analizado per HPLC los productos de reacción obtenidos con los catalizadores de níquel, obteniéndose que alrededor del 90-95% de la conversión de fenol se convierte a CO_2 . Así pues, estos catalizadores con base de níquel presentan una mayor selectividad a CO_2 que los de cobre, incluso para conversiones de fenol más bajas.

Una vez observadas las diferentes posibilidades de los diferentes catalizadores preparados, e identificado el mecanismo de desactivación de los mismos, el objetivo principal del presente trabajo de investigación es la obtención de un catalizador, activo frente a la oxidación del fenol y del 2-clorofenol, este segundo es aún más tóxico que el anterior, pero sobretodo que sea estable en las condiciones de reacción.

Como punto de partida para la investigación de este catalizador, se ha pensado en la utilización de la espinela de cobre como fase activa. Según los datos de la bibliografía, la espinela de cobre es estable en las condiciones de reacción (medio acuoso, pH ácido y elevada temperatura) y al ser un compuesto que contiene cobre, es posible que sea activo en la reacción de oxidación del fenol. Considerando los resultados preliminares, no es descartable la utilización como catalizador de las espinelas de níquel y zinc, así como la mezcla de los dos metales de transición anteriores en diferentes proporciones molares para la formación de las correspondientes espinelas.

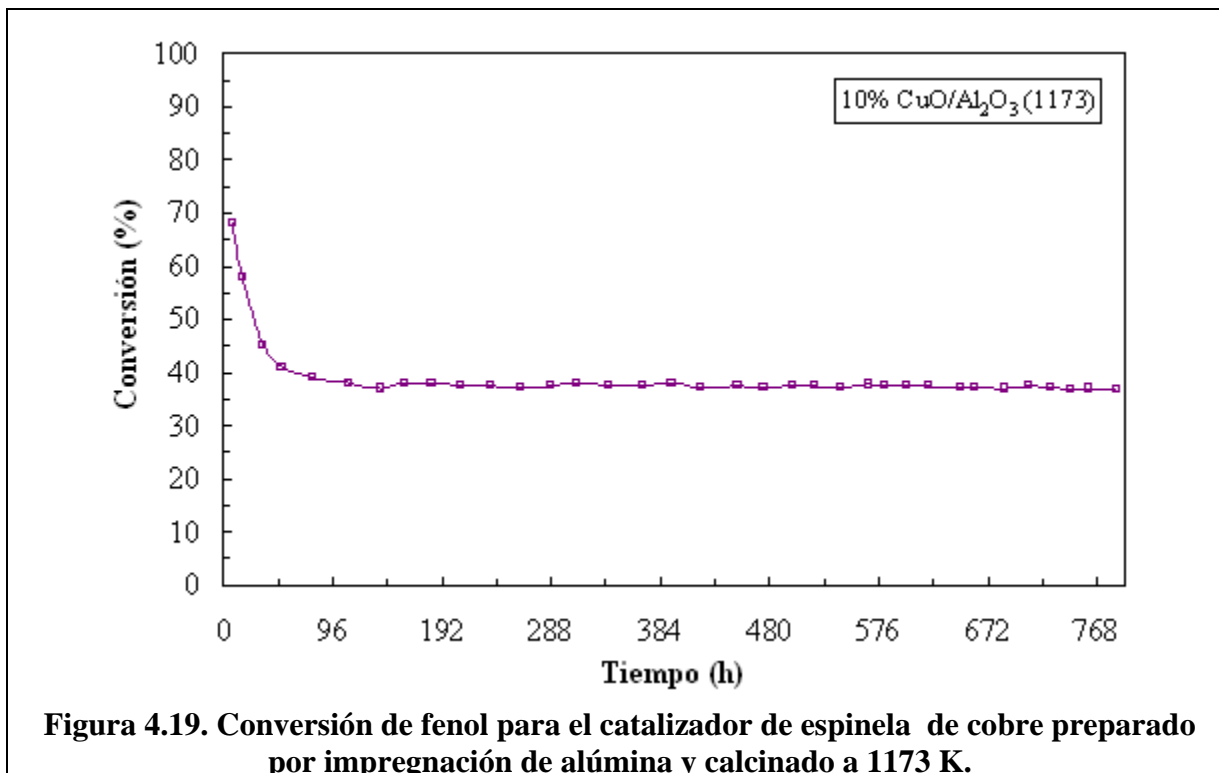
La espinela de cobre se obtiene por calcinación de una mezcla de óxidos de cobre y aluminio a elevadas temperaturas, aproximadamente a partir de 650-700 °C y hasta a 1200 °C.

El primer catalizador sintetizado para obtener la espinela de cobre se ha iniciado tomando un catalizador impregnado con una carga del 10% en CuO sobre γ -alúmina calcinándolo a 1173 K durante 15 horas. El difractograma de DRX del catalizador calcinado revela la formación de la fase espinela, pero coexistiendo con la fase de óxido de cobre. Dado que se quiere determinar la actividad catalítica de la espinela de cobre exclusivamente, el catalizador ha sido sometido a un proceso de lixiviación con ácido clorhídrico diluido para eliminar completamente el óxido de cobre del catalizador, y evitar interferencias en el proceso de oxidación del fenol.

Como se puede observar en la figura 4.19, donde se muestra la curva de actividad obtenida por el catalizador de espinela de cobre, el catalizador mantiene la actividad durante todo el experimento por encima del 35% de conversión de fenol. El análisis de área BET de este catalizador revela un valor de 180 m²/g, que muy probablemente no corresponde exclusivamente a la fase espinela de cobre, sino que la mayoría de esta fase proviene de la fase γ -alúmina.

Analizando los resultados obtenidos se puede concluir que si se quiere obtener un catalizador de espinela de cobre con más actividad catalítica es necesario aumentar el área que corresponde a esta fase de espinela. Por este motivo es necesario sintetizar catalizadores de tal manera que las partículas de óxido de cobre y de aluminio sean muy pequeñas y se encuentren lo más homogéneamente mezcladas posible, con el fin que en la etapa de calcinación la reacción en estado sólido para la obtención de la espinela de cobre esté lo más favorecida posible, y así se puedan obtener catalizadores másicos de espinela de

cobre de elevadas Áreas. Estos mismos razonamientos son aplicables a la síntesis de los catalizadores de espinela de níquel, espinela de zinc y espinelas de dos o tres óxidos metálicos (CuO y/o NiO y/o ZnO) en diferentes proporciones molares.



Observado el efecto de la lixiviación de la fase activa sobre el soporte, γ -alúmina, las pruebas catalíticas que en principio se querían realizar en un reactor semibatch se han desestimado para evitar el efecto de las reacciones homogéneas en la reacción global de la oxidación del fenol, ya que el tiempo de residencia del catalizador y de los productos a oxidar serían muy superiores al correspondiente en un reactor de goteo, además que el equipo al estar construido en acero inoxidable 316 podría sufrir los efectos de corrosión debido en primer lugar a la pila electroquímica que se formaría entre el cobre y el hierro presente en el acero inoxidable, y en segundo lugar por la posible formación de ácido acético como subproducto de reacción, el cual es muy corrosivo en las

condiciones de reacción, afectando también de forma irreversible el equipo de reacción.

4.2- Catalizadores de coprecipitación preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita.

De los experimentos realizados en el apartado anterior se obtiene la conclusión que las espinelas de cobre son estables durante la oxidación del fenol y que para aumentar la actividad catalítica del catalizador de espinela de cobre es necesario aumentar el área correspondiente de la fase espinela. También se pudo observar que el catalizador de níquel es efectivo en la oxidación de los intermedios generados en el proceso de oxidación del fenol, pero presenta una menor conversión de fenol que los catalizadores de cobre, y que la adición de Zn a los catalizadores de cobre hace aumentar la conversión de fenol.

Por estos motivos, y para profundizar más en el tema de conseguir nuevos catalizadores más estables y activos, es necesario utilizar un nuevo método para preparar los catalizadores que permita obtener partículas de óxido de cobre y de aluminio muy pequeñas y una mezcla homogénea de las mismas, lo cual permitirá la obtención de la espinela de cobre en la etapa de calcinación a bajas temperaturas y por tanto con elevadas áreas. Esta nueva ruta sintética de catalizadores también podrá facilitar el estudio de la combinación de diferentes metales activos (2 o 3) con diferentes relaciones molares con el aluminio para obtener las correspondientes espinelas y aplicarlas en el estudio de la oxidación del fenol y del 2-clorofenol, ya que como se pudo comprobar en las pruebas catalíticas en un reactor de goteo los óxidos de cobre, níquel y zinc ofrecían unas buenas perspectivas frente la oxidación del fenol.

4.2.1- Caracterización de los catalizadores de coprecipitación preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita.

La preparación de los catalizadores de espinelas de cobre y/o de níquel y/o de zinc se han sintetizado por la vía precursores tipo hidrotalcita. Las correspondientes hidrotalcitas se han preparado a partir de la coprecipitación de los nitratos correspondientes en medio básico (NaHCO_3 y NaOH), excepto las muestras con relaciones Cu/Al y Ni/Al superiores (HT[2/0/0/1], HT[3/0/0/1], HT[0/2/0/1] y HT[0/3/0/1]), donde el medio básico ha sido proporcionado por la trietilamina y la aportación de carbonatos ha sido por medio del borboteo de CO_2 en el sí de la mezcla.

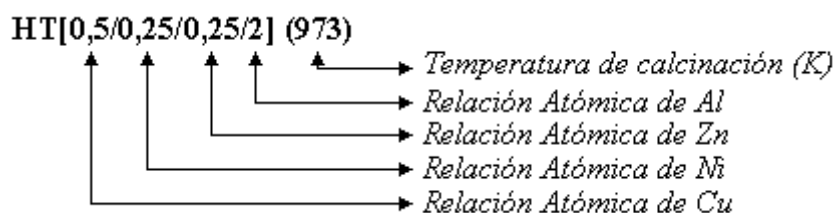
La precipitación de los hidóxidos de cobre y/o níquel y/o zinc y de aluminio se ha realizado simultáneamente a pH constante alrededor de 8, a temperatura ambiente y con una vigorosa agitación.

Una vez realizada la precipitación, se obtiene un gel con un color que depende de los cationes introducidos en el medio. Así cuando está involucrado el cobre el gel adquiere un color azul intenso, en el caso del níquel el color intenso es el verde, y en el caso del zinc el color es blanco. Mientras que si en el medio están presentes dos cationes divalentes (Cu/Zn, Ni/Zn o Cu/Ni) en diferentes proporciones molares se observa una gradación de colores comprendidos entre los colores que darían por separado los dos cationes involucrados.

El gel obtenido es filtrado a temperatura ambiente y es lavado diversas veces con agua destilada. Posteriormente, el sólido obtenido es secado a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente es calcinado a la temperatura deseada.

Dada la diversidad de catalizadores obtenidos según la composición y la temperatura de calcinación, la forma escogida para designarlos en el futuro será

la de acompañar la composición molar y la temperatura de calcinación. En el ejemplo siguiente se visualiza claramente la nomenclatura usada:



En la tabla 4.9 se presentan las hidrotalcitas sintetizadas con las relaciones atómicas de los cationes metálicos involucrados.

Tabla 4.9. Relación de las Hidrotalcitas sintetizadas y relaciones atómicas molares de los cationes metálicos.

Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/Al]	Relación Cu/Ni/Zn/Al			
	Cu	Ni	Zn	Al
HT[1/0/0/2]	1	0	0	2
HT[3/0/0/1]	3	0	0	1
HT[0/1/0/2]	0	1	0	2
HT[0/3/0/1]	0	3	0	1
HT[0/0/1/2]	0	0	1	2
HT[0,75/0,25/0/2]	0,75	0,25	0	2
HT[0,6/0,4/0/2]	0,6	0,4	0	2
HT[0,5/0,5/0/2]	0,5	0,5	0	2
HT[0,4/0,6/0/2]	0,4	0,6	0	2
HT[0,25/0,75/0/2]	0,25	0,75	0	2
HT[0,75/0/0,25/2]	0,75	0	0,25	2
HT[0,5/0/0,5/2]	0,5	0	0,5	2
HT[0,25/0/0,75/2]	0,25	0	0,75	2
HT[0/0,75/0,25/2]	0	0,75	0,25	2
HT[0/0,5/0,5/2]	0	0,5	0,5	2
HT[0/0,25/0,75/2]	0	0,25	0,75	2
HT[0,5/0,25/0,25/2]	0,5	0,25	0,25	2

Todos los catalizadores preparados por esta vía de síntesis han sido sometidos a cinco temperaturas diferentes de calcinación que son: 373, 623, 773, 973 y 1023 K.

4.2.2.1-Área BET

En la tabla 4.10. se muestra los resultados de área BET de las hidrotalcitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación y en la tabla 4.11. se muestran los resultados de área BET, volumen y el diámetro medio de poros para las hidrotalcitas sintetizadas y calcinadas a 1023 K.

Tabla 4.10. Área BET de los catalizadores preparados vía intermedio tipo hidrotalcita calcinados a diferentes temperaturas.						
Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Temperatura de Calcinación (K)					
	373 K	623K	773K	973K	1023K	1173K
HT[3/0/0/1]	45	55	58	50	45	15
HT[2/0/0/1]	75	73	70	58	51	23
HT[1/0/0/2]	180	220	225	145	138	30
HT[0/3/0/1]	19	115	110	85	83	25
HT[0/2/0/1]	60	130	140	125	119	30
HT[0/1/0/2]	90	190	210	85	86	33
HT[0/0/1/2]	30	150	152	80	60	3
HT[0,75/0,25/0/2]	37	163	180	98	91	29
HT[0,6/0,4/0/2]	57	177	179	107	87	30
HT[0,5/0,5/0/2]	42	155	170	87	82	26
HT[0,4/0,6/0/2]	59	179	181	109	89	32
HT[0,25/0,75/0/2]	40	167	171	102	95	30

Tabla 4.10.(Cont) Área BET de los catalizadores preparados vía intermedio tipo hidrotalcita calcinados a diferentes temperaturas.

Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Temperatura de Calcinación (K)					
	373 K	623K	773K	973K	1023K	1173K
HT[0,75/0/0,25/2]	64	184	186	114	94	37
HT[0,5/0/0,5/2]	50	170	172	100	80	23
HT[0,25/0/0,75/2]	41	161	163	91	71	14
HT[0/0,75/0,25/2]	58	178	180	108	88	31
HT[0/0,5/0,5/2]	45	165	167	95	75	18
HT[0/0,25/0,75/2]	33	153	155	83	63	6
HT[0,5/0,25/0,25/2]	49	169	171	99	79	22

Tabla 4.11. Porosimetría de los catalizadores preparados vía intermedio tipo hidrotalcita calcinados a 1023 K.

Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Área BET (m ² /g)	Área microporus (m ² /g)	Volumen (cm ³ /g)	Diámetro (nm)
HT[1/0/0/2]	138	18,0	0,69	23,5
HT[3/0/0/1]	45	1,0	0,22	16,0
HT[0/1/0/2]	86	7,2	0,26	20,5
HT[0/3/0/2]	83	7,7	0,30	20,7
HT[0/0/1/2]	60	2,3	0,25	17,9
HT[0,75/0/0,25/2]	94	10,7	0,39	21,4
HT[0,5/0/0,5/2]	80	4,6	0,22	10,1

Tabla 4.11.(Cont.) Porosimetría de los catalizadores preparados vía intermedio tipo hidrotalcita calcinados a 1023 K.

Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Área BET (m ² /g)	Área microporus (m ² /g)	Volumen (cm ³ /g)	Diámetro (nm)
HT[0,25/0/0,75/2]	71	6,4	0,14	10,2
HT[0/0,75/0,25/2]	88	9,9	0,36	18,0
HT[0/0,5/0,5/2]	75	4,2	0,18	10,6
HT[0/0,25/0,75/2]	63	2,7	0,24	16,6
HT[0,75/0,25/0/2]	91	9,9	0,34	19,0
HT[0,6/0,4/0/2]	87	9,9	0,36	21,3
HT[0,5/0,5/0/2]	82	8,1	0,30	20,1
HT[0,4/0,6/0/2]	89	8,9	0,29	18,6
HT[0,25/0,75/0/2]	95	8,5	0,28	16,8
HT[0,5/0,25/0,25/2]	79	9,0	0,28	15,5

Analizando los resultados obtenidos, se observa que a una temperatura de calcinación dada, para las hidrotalcitas formadas exclusivamente con cobre o níquel, al incrementarse el contenido de este metal en el catalizador, el área BET disminuye. Este comportamiento se observa para cualquier temperatura de calcinación. También se puede observar que la hidrotalcita de cobre presenta un volumen de poros superior al del resto de muestras, este comportamiento se puede explicar debido a que el cobre dificulta la formación de la estructura hidrotalcita. (293)

Por lo que hace a los catalizadores mixtos, el área BET obtenido depende de la relación molar de los metales y de los tipos de metales que están presentes en los catalizadores. Así se puede observar que cuando están presentes el cobre y el zinc o el níquel y el zinc en el catalizador, el área BET obtenido disminuye a medida que aumenta el contenido en zinc en la muestra.

Los valores más elevados de área superficial, se han obtenido a temperaturas de calcinación entre 373 y 873 K, mientras que a 1173 K el área BET disminuye considerablemente. La hidrotalcita HT[1/0/0/2] es la muestra que presenta una mayor área BET, esto es debido a la formación de una fase amorfa de alúmina, conocida con el nombre de gibbsita, juntamente con la malaquita y con la fase hidrotalcita obtenidas durante la coprecipitación. Estas fases cristalinas se han detectado por DRX.

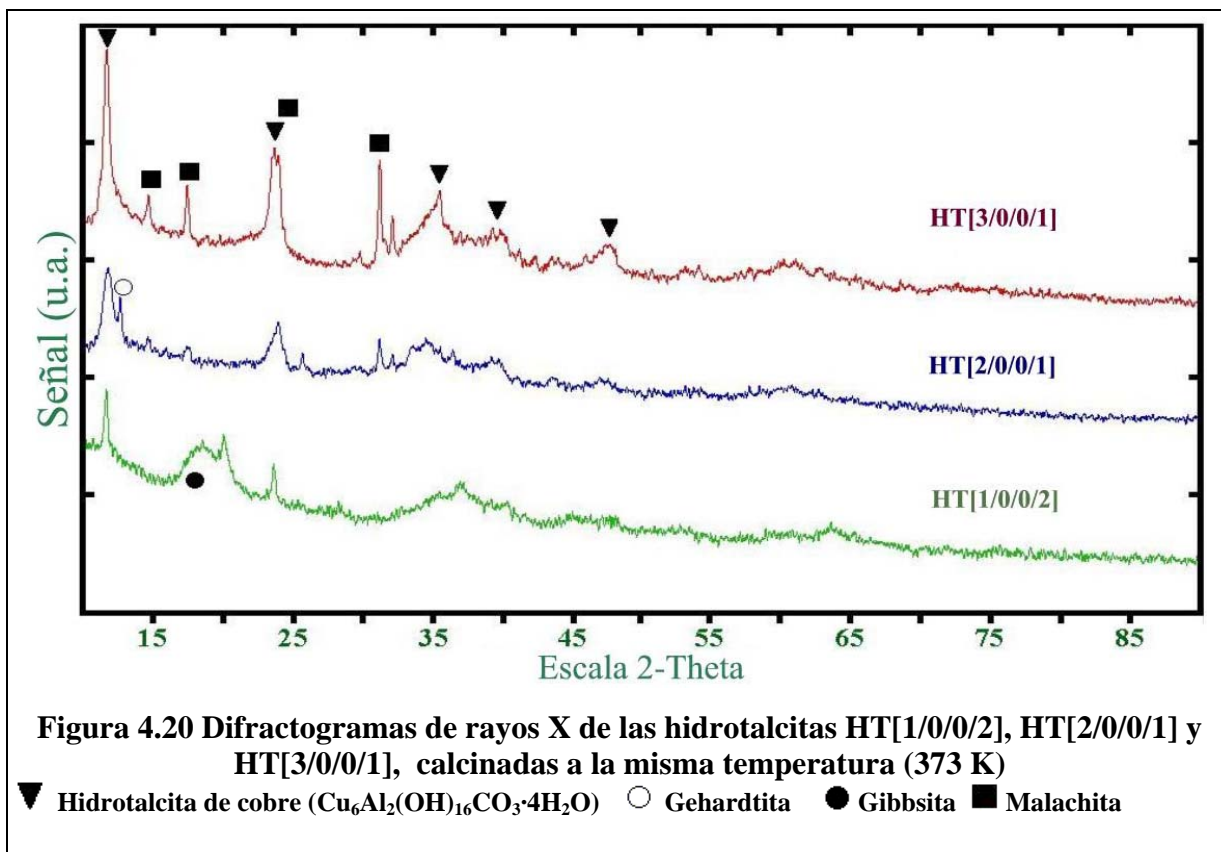
Los catalizadores calcinados a temperaturas menores de 1073 K, presentan una isoterma del tipo IV, según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (303). Además, estas muestras tienen un diámetro medio de poros entre 10 y 25 nm, perteneciendo estos sólidos a la zona de mesoporo.

4.2.1.2-Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4.20. se muestra el difractograma de rayos X para las hidrotalcitas HT[1/0/0/2], HT[2/0/0/1] y HT[3/0/0/1] calcinadas a 373 K.

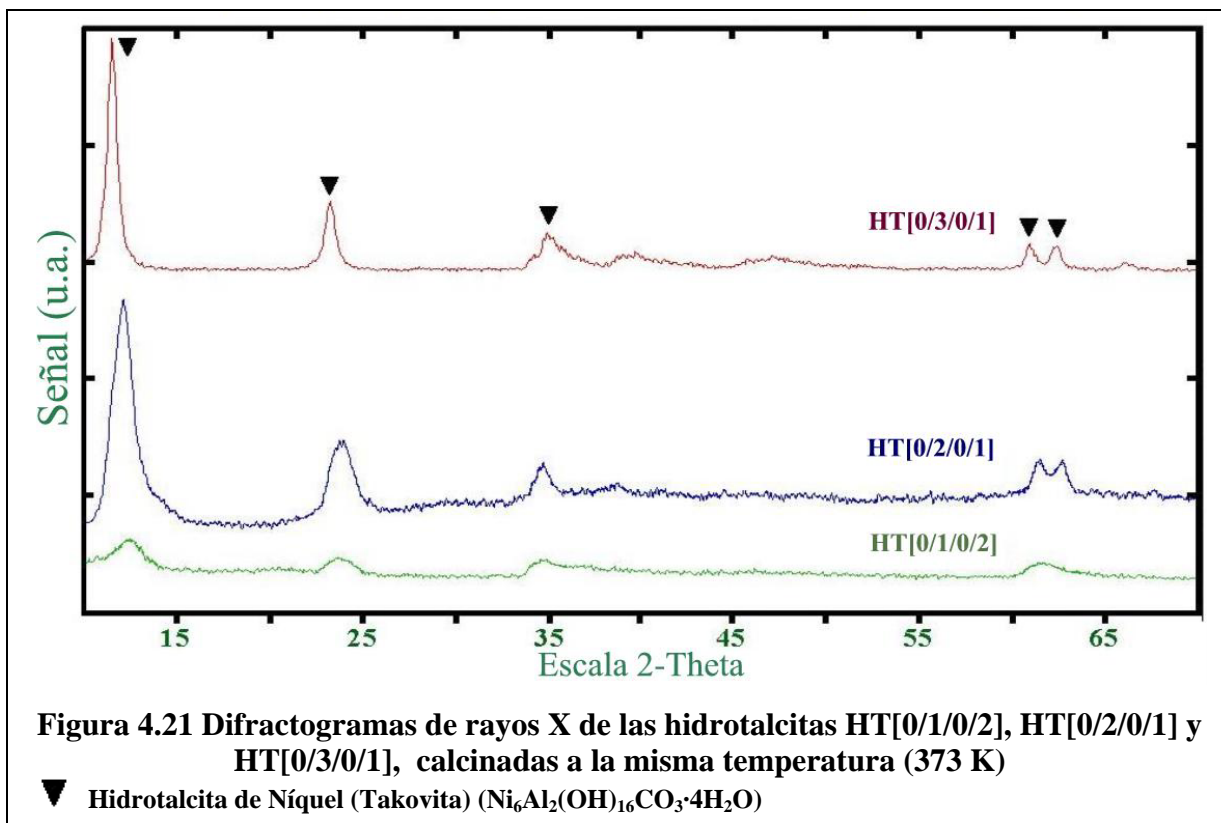
En la muestra HT[1/0/0/2] se detectan las fases hidrotalcita de cobre ($\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), malaquita y gibbsita, todas ellas con una baja cristalinidad. En la muestra HT[2/0/0/1] se observa la formación de las fases hidrotalcita de cobre, malaquita y gerhardtita. Finalmente, en la muestra HT[3/0/0/1] presenta la formación de la hidrotalcita de cobre y trazas de malaquita.

En la misma figura se puede observar que la cristalinidad y el contenido de hidrotalcita formada de las mismas aumenta al incrementar el contenido de cobre en las muestras. Esta observación está de acuerdo con los datos reflejados en la bibliografía, que indican la necesidad de trabajar con relaciones molares de catión divalente/trivalente mayores de 2.0, para sintetizar hidrotalcitas puras (293).



En la figura 4.21 se muestra el difractograma de rayos X para las hidrotalcitas HT[0/1/0/2], HT[0/2/0/1] y HT[0/3/0/1] calcinadas a 373 K.

Todas las muestras presentan una única fase, la hidrotalcita de níquel (Takovita), pero se puede observar que la cristalinidad y contenido en hidrotalcita formada es mayor cuando más grande sea el contenido de níquel introducido en la síntesis, tal y como se ha podido observar en el caso de la formación de las hidrotalcitas de cobre.



Estudios realizados recientemente han mostrado la existencia de una fase metaestable de la hidrotalcita de magnesio y aluminio (345). Con el fin de estudiar en profundidad el proceso de formación de la espinela de cobre y/o níquel y/o zinc a partir de los correspondientes óxidos de cobre y/o níquel y/o zinc, y para detectar la posible aparición de alguna fase metaestable de la hidrotalcita de cobre y/o hidrotalcita de níquel y/o hidrotalcita de zinc, se han realizado diversos experimentos de DRX sobre una misma muestra variando la temperatura de calcinación. Estos experimentos se han realizado en una cámara de alta temperatura acoplada al DRX.

En las figuras 4.22. a 4.24. se muestran los difractogramas de DRX obtenidos para las muestras HT[1/0/0/2], HT[2/0/0/1] y HT[3/0/0/1], a las temperaturas de calcinación entre 373 y 1023 K. En la tabla 4.12. se relacionan las fases cristalinas detectadas.

Tabla 4.12. Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) de los catalizadores preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita. Entre paréntesis se muestran el tamaño de partícula en amstrongs.

Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Temperatura de Calcinación (K)				
	373 K	623K	773K	973K	1023K
HT[3/0/0/1]	HT ₍₁₆₉₎ + Ma	T ₍₈₀₎ +Ma	T ₍₁₉₈₎	T ₍₂₉₀₎	T ₍₃₅₀₎ +S ₍₂₄₄₎
HT[2/0/0/1]	HT ₍₁₅₄₎ + Ma+Ge	T ₍₁₂₈₎	T ₍₂₀₃₎	T ₍₂₈₀₎	T ₍₃₃₂₎ +S ₍₂₁₀₎
HT[1/0/0/2]	HT+Ma +Gi	T ₍₃₅₎	T ₍₄₅₎	T ₍₆₀₎ + S ₍₆₀₎	S ₍₁₈₄₎
HT[0/3/0/1]	HT	N	N	N	N + Si
HT[0/1/0/2]	HT	N	N	N + Si	Ni + S
HT[0/0/1/2]	HT	Z + Si	Z + S	Z + S	S
HT[0,75/0,25/0/2]	A	T ₍₆₂₎ +S ₍₆₅₎ +N	T ₍₇₅₎ +S ₍₇₃₎	T ₍₉₇₎ +S ₍₈₂₎	S ₍₈₆₎
HT[0,6/0,4/0/2]	A	N+T+S	N+T+S	T + S	S
HT[0,5/0,5/0/2]	A	T ₍₅₅₎ +S ₍₆₁₎	T ₍₅₄₎ +S ₍₆₅₎	T ₍₈₅₎ +S ₍₆₆₎	S ₍₉₀₎
HT[0,4/0,6/0/2]	A	N+T+S	N+S	S	S
HT[0,25/0,75/0/2]	A	N+S ₍₄₅₎	N+S ₍₅₃₎	S ₍₅₉₎	S ₍₇₃₎

A = Amorfo

Gi = Gibbsita (AlOOH)

M = Malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂)

N = Bunsenita (NiO)

S = Espinela de Cobre (CuAl₂O₄)

HT = Hidrotalcita de Cu y Al (Cu₆ Al₂ (OH)₁₆CO₃ x 4H₂O)

Ge = Gerhardtita (Cu₂(OH)₃NO₃)

T = Tenorita (CuO)

Z = Zincita (ZnO)

Tabla 4.12.(Cont.) Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) de los catalizadores preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita. Entre paréntesis se muestran el tamaño de partícula en amstrongs.

Catalizador HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Temperatura de Calcinación (K)				
	373 K	623K	773K	973K	1023K
HT[0,75/0/0,25/2]	HT	Z+S	T+S	T+S	S
HT[0,5/0/0,5/2]	HT	Z+S	T+S	T+S	S
HT[0,25/0/0,75/2]	HT	Z+S	T+S	T+S	S
HT[0/0,75/0,25/2]	A	N	N+S	N+S	S
HT[0/0,5/0,5/2]	A	N+Z+S	N+Z+S	N+S	S
HT[0/0,25/0,75/2]	HT	HT+Z+S	Z+S	Z+S	S
HT[0,5/0,25/0,25/2]	HT	N+T+S	N+T+S	T+S	S

A = Amorf

Gi = Gibbsita (AlOOH)

M = Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)

N = Bunsenita (NiO)

S = Espinela de Cobre (CuAl_2O_4)

HT = Hidrotalcita de Cu y Al ($\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

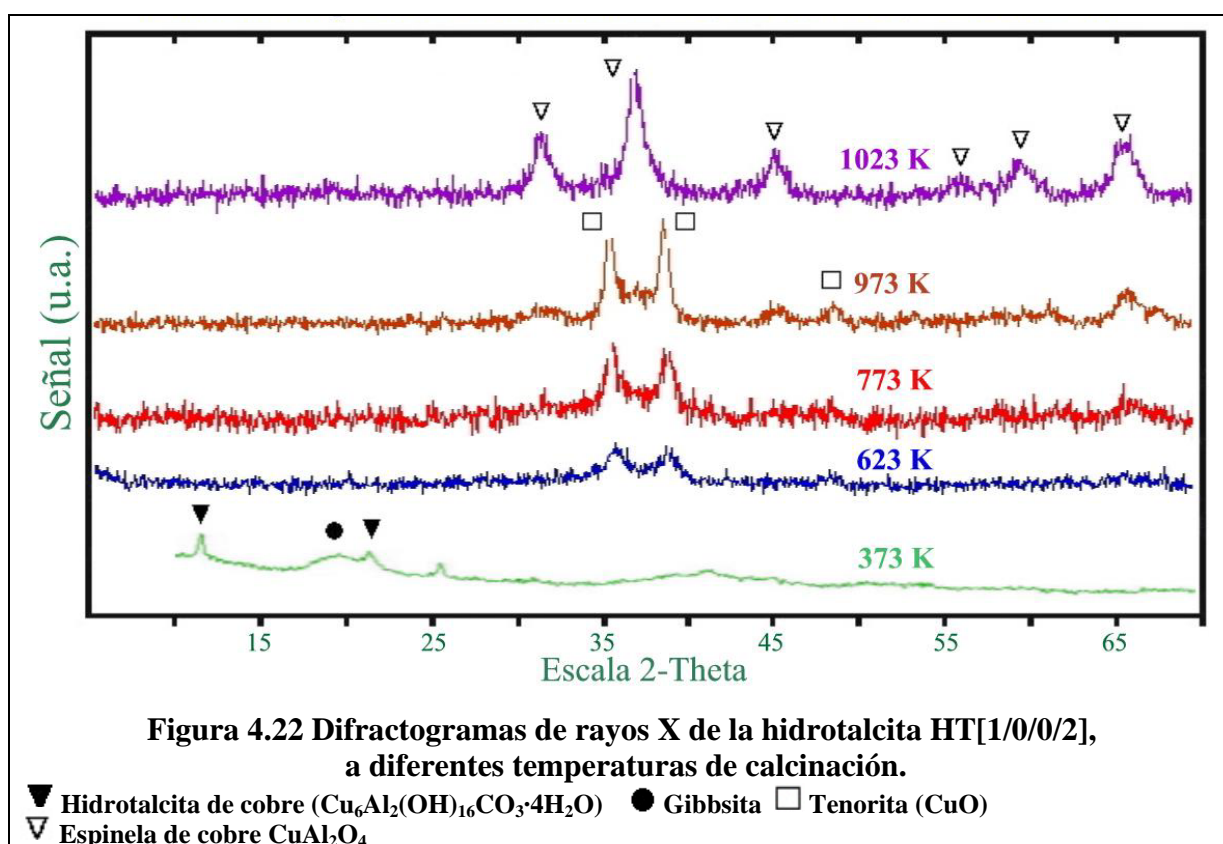
Ge = Gerhardtita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$)

T = Tenorita (CuO)

Z = Zincita (ZnO)

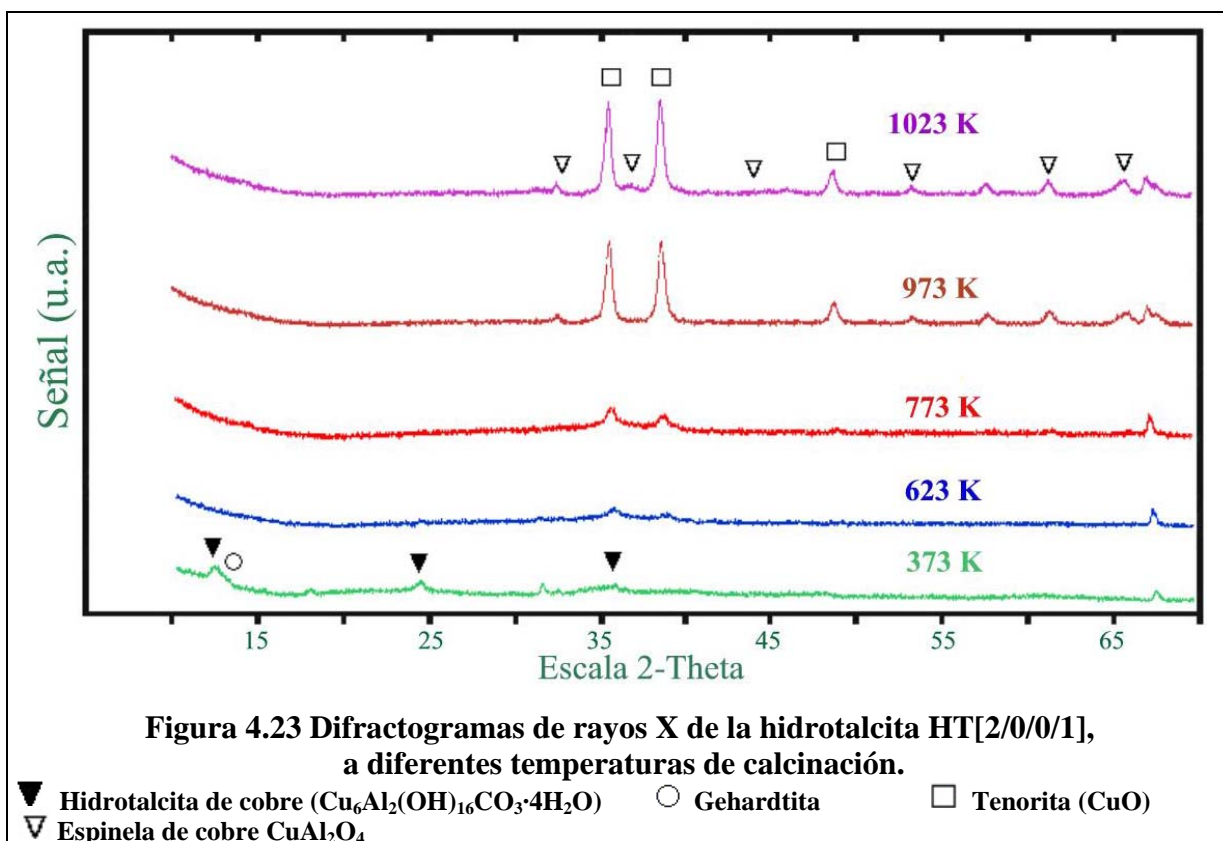
Contrariamente a las observaciones realizadas para la hidrotalcita de Mg/Al, no se ha detectado la formación de ninguna fase metaestable de la hidrotalcita de cobre (345). Como se puede observar en la figura 4.22, la muestra HT[1/0/0/2] las fases iniciales obtenidas (hidrotalcita de cobre ($\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), malaquita y gibbsita), todas ellas con una baja cristalinidad, evolucionan con la temperatura obteniéndose de forma incipiente la fase tenorita (CuO) a una temperatura de 623 K, ya que la muestra sigue presentando una baja cristalinidad. Esta fase, la tenorita, evoluciona aumentando la temperatura hasta a 973 K, donde presenta la máxima cristalinidad. En el proceso del aumento de la temperatura de calcinación se puede observar que a la

temperatura de 773 K comienza a surgir una nueva fase de baja cristalinidad e incipiente, la espinela de cobre, coexistiendo con la fase tenorita que ha aumentado su cristalinidad. Concretamente esta última fase, la tenorita, consigue su máxima cristalinidad a la temperatura de calcinación de 973 K estando presente la fase espinela de cobre. Sólo al aumentar la temperatura de calcinación hasta 1023 K la tenorita desaparece para evolucionar a la fase espinela de cobre, única presente a esta temperatura de calcinación. Todas las fases detectadas en el proceso de calcinación tienen en común una baja cristalinidad.



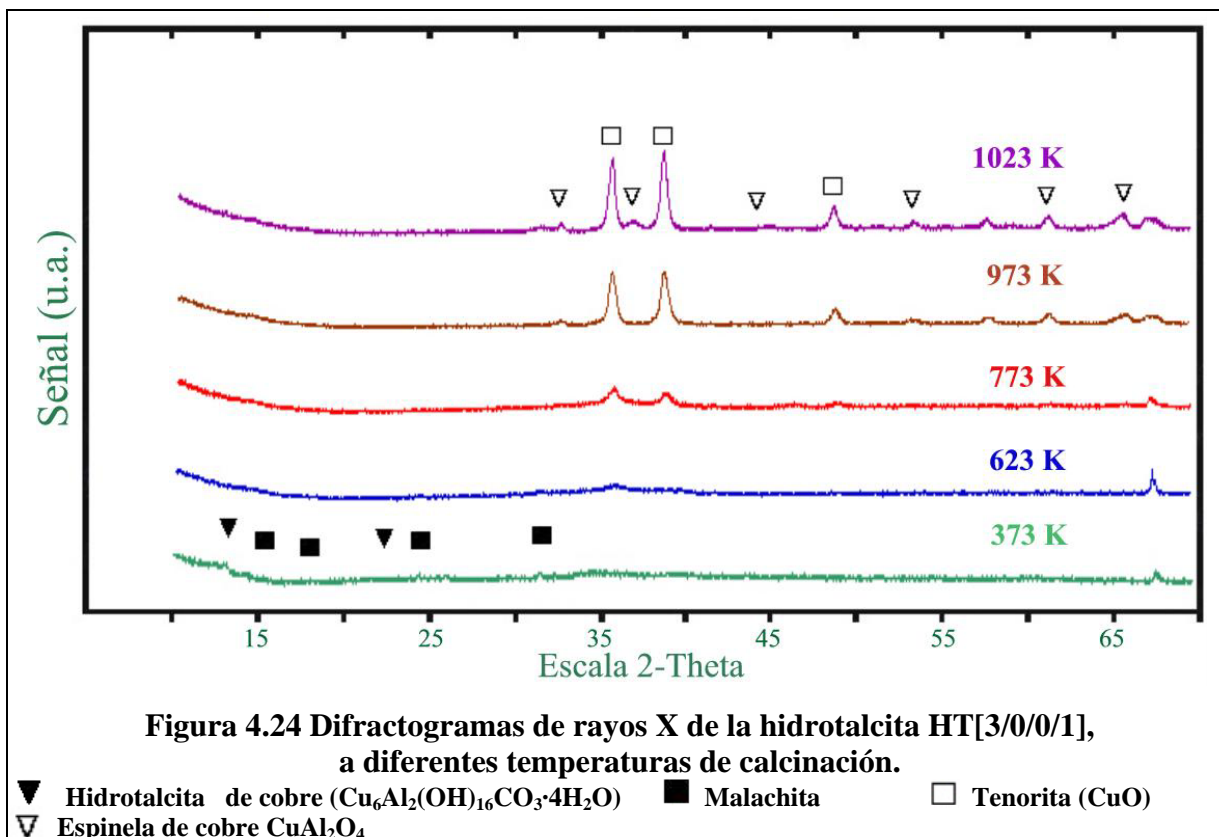
En la figura 4.23 se puede observar la evolución en la transformación de las fases cristalinas de la muestra HT[2/0/0/1]. Inicialmente, a la temperatura de secado de la hidrotalcita sintetizada, 373 K, presenta las fases hidrotalcita de cobre, malaquita y gerhardtita, las cuales desaparecen para dar lugar a otra

nueva fase, la tenorita, al llegar a la temperatura de calcinación de 623 K, y de la misma manera como se detectó en la muestra HT[1/0/0/2], Esta nueva fase es incipiente y de baja cristalinidad a la temperatura de 623 K, pero a medida que va aumentando la temperatura de calcinación, aumenta el grado de cristalinidad, pero, también en este caso se puede observar la formación de la espinela de cobre a 973 K. A diferencia de la muestra HT[1/0/0/2], la muestra HT[2/0/0/1] presenta a la temperatura final de calcinación de 1023 K la coexistencia de dos fases, la tenorita y la espinela de cobre, siendo la tenorita mucho más cristalina que la espinela. La explicación de este fenómeno se debe al exceso de cobre respecto al aluminio en la relación molar adecuada para la formación de la fase espinela, este hecho provoca que el cobre que no forma parte de la estructura de la espinela quede libre manteniendo la fase el óxido de cobre (tenorita).

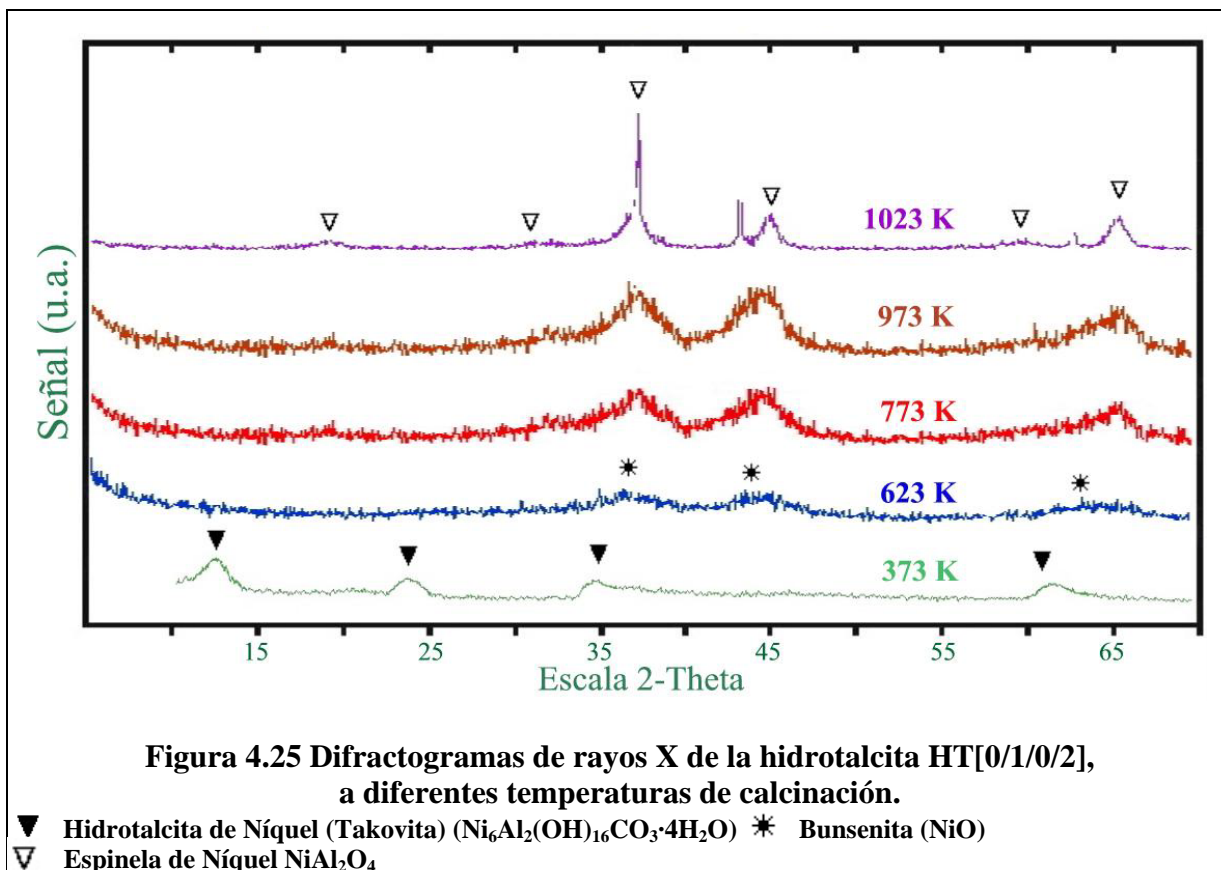


En la figura 4.24 se presenta la evolución de las fases para la muestra HT[3/0/0/1]. Observando la Figura se puede comprobar que sigue un

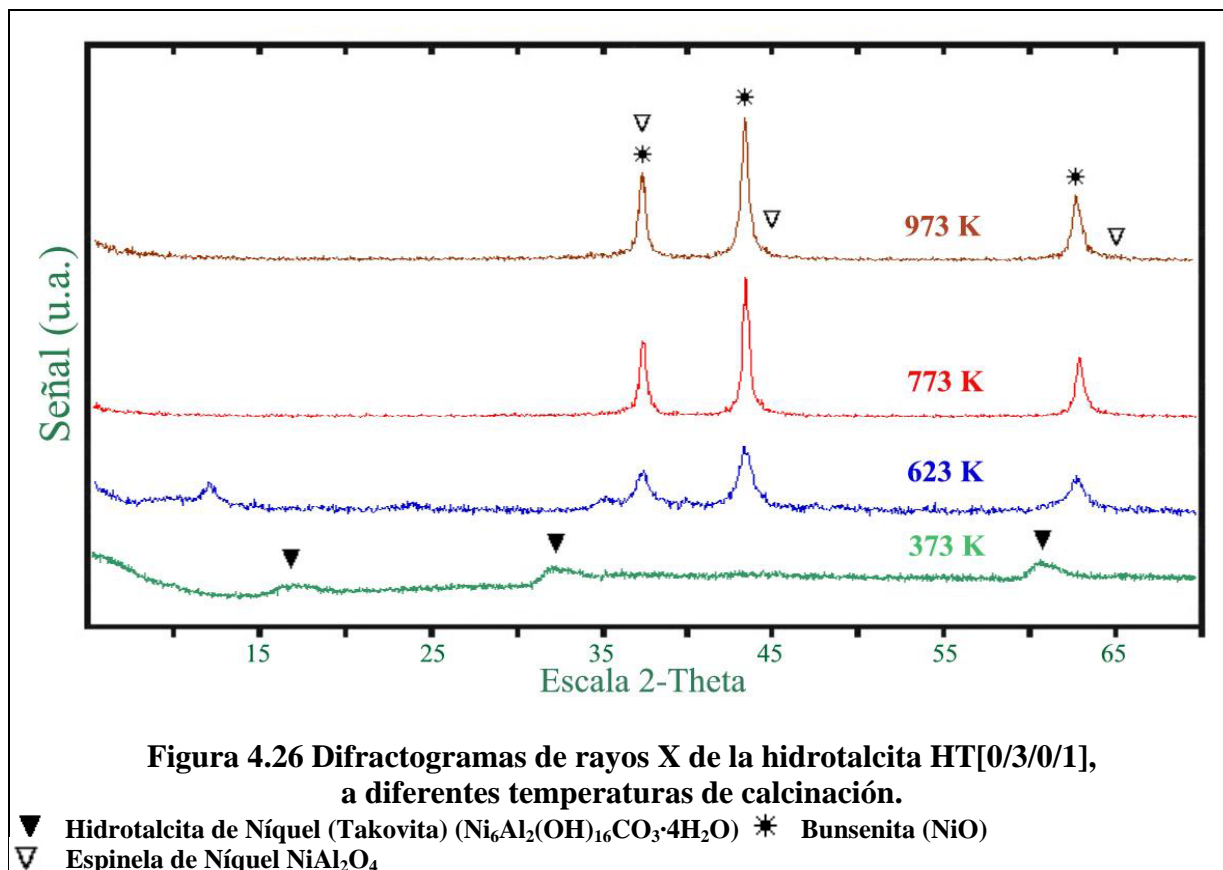
comportamiento idéntico al comentado en la muestra HT[2/0/0/1] en la evolución de las fases al aumentar la temperatura de calcinación, con la diferencia que se parte de las fases iniciales Hidrotalcita y Malachita, y que la relación molar Cobre/Aluminio es más grande, la cual provoca la cantidad y cristalinidad de la tenorita formada es mayor.



Se puede observar en los difractogramas de DRX de estas muestras, que a temperaturas per encima de 623 K, las fases obtenidas en la etapa de precipitación (hidrotalcita de cobre, malaquita y gerhardtita) desaparecen totalmente. Por el contrario, la hidrotalcita de Mg/Al se muestra estable a temperaturas per encima de 650 K, gracias a la formación de la llamada fase metaestable (334).

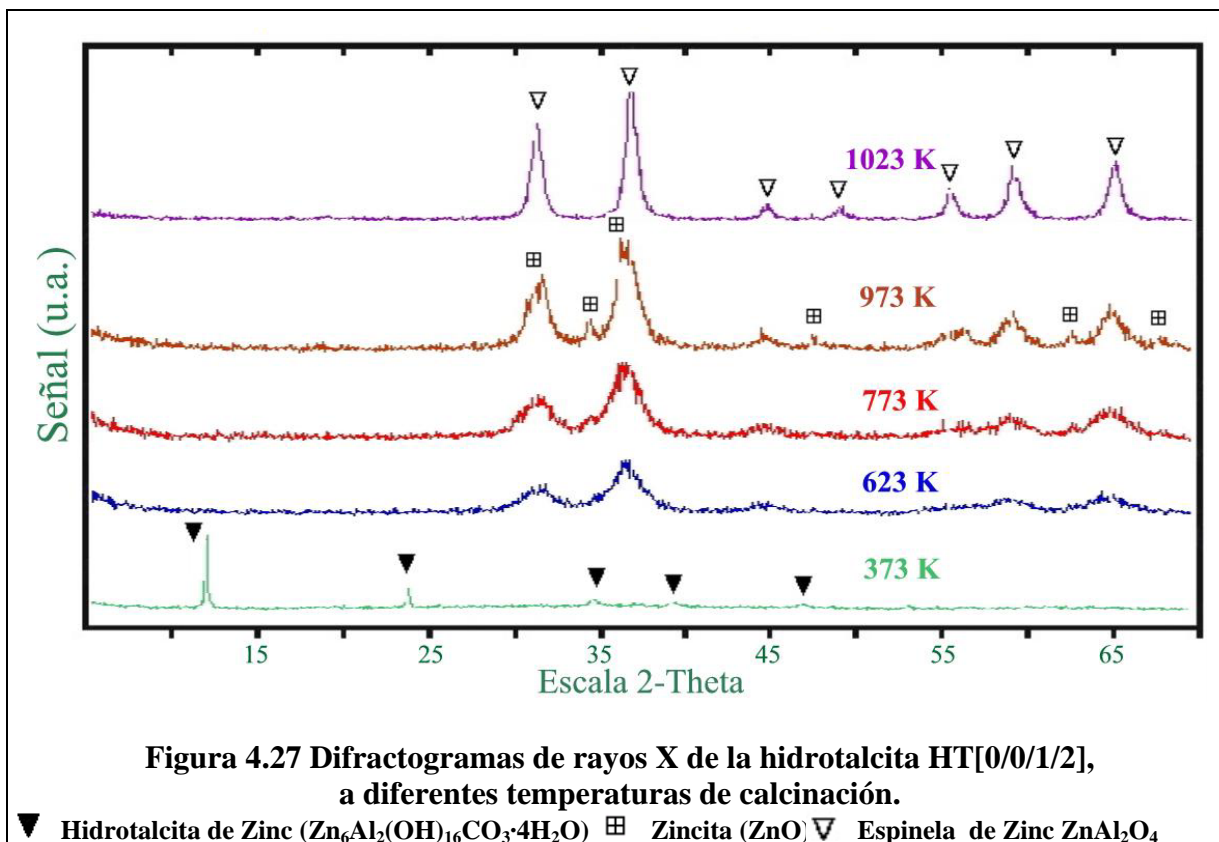


En la figura 4.25 se presenta la evolución de las fases de la muestra HT[0/1/0/2]. Inicialmente se parte de la hidrotalcita de níquel (Ni₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O), correspondiente a la temperatura en que se realizó el secado de la muestra. Esta fase desaparece completamente a 623 K para dar lugar a otra nueva, la bunsenita (NiO). Esta nueva fase aparece de manera incipiente y poco cristalina. En el proceso de calcinación a temperatura superiores, se puede observar que a la temperatura de calcinación de 773 K comienza a aparecer la fase espinela de níquel (NiAl₂O₄) de forma incipiente, sólo al llegar a la temperatura de calcinación de 973 K la bunsenita consigue la máxima cristalinidad coexistiendo con la fase espinela de níquel. Bajo una temperatura de calcinación de 1023 K la fase bunsenita evoluciona hacia la fase espinela de níquel, que es la que está presente en su mayor parte en la muestra, quedando sólo una pequeña cantidad de bunsenita de forma residual.



La evolución de las fases con la temperatura de calcinación de la muestra HT[0/3/0/1] se presenta en la figura 4.26. Como en el anterior caso, inicialmente se parte de la hidrotalcita de níquel, que desaparece completamente a 623 K para dar lugar a la bunsenita (NiO), apareciendo mucho más cristalina que en caso anterior, debido a la elevada relación níquel/aluminio. La cristalinidad de la bunsenita crece al aumentar la temperatura hasta llegar al máximo nivel a la temperatura de 973 K, donde también aparece una nueva fase, la espinela de níquel. El hecho que la bunsenita no se transforme totalmente en espinela de níquel, tal y como sucede en el caso anterior, se debe a la elevada relación níquel/aluminio que posee la muestra, lo cual no permite la total interacción del níquel con el aluminio para la formación de la espinela, tal y como ha sucedido

en el caso de la formación de la espinela de cobre con elevadas proporciones cobre/aluminio.

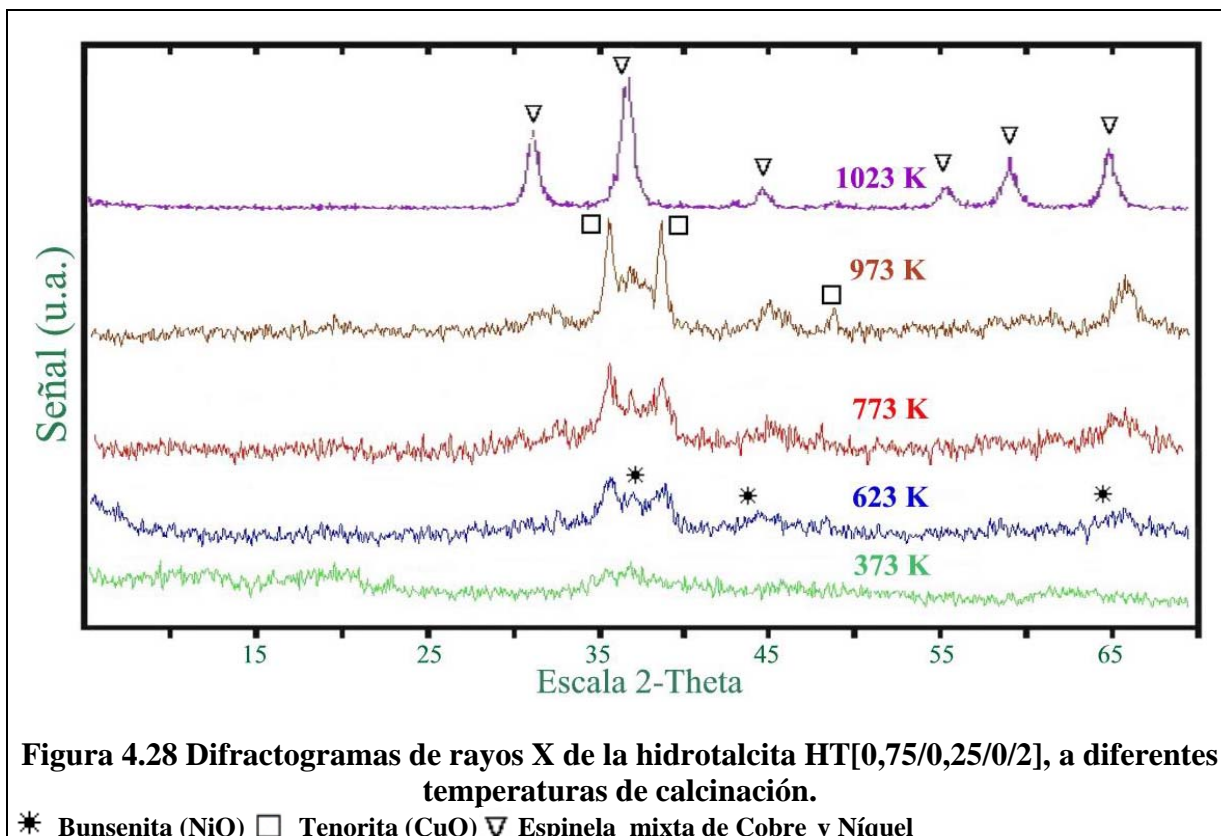


En la figura 4.27 se observa la evolución de las diferentes fases para la muestra HT[0/0/1/2]. Como en los casos anteriores se parte de la hidrotalcita de zinc ($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), obtenida en el proceso de secado del catalizador sintetizado a una temperatura de 373 K. Esta fase desaparece al aumentar la temperatura de calcinación a 623 K, obteniéndose dos fases poco cristalinas, la fase Zincita (ZnO) y, la Gahnita o espinela de zinc ($ZnAl_2O_4$), ya que en los anteriores casos la temperatura a la cual aparece la correspondiente espinela es entre 773 y 973 K, mientras que en este caso es de 623 K. La fase Zincita va evolucionando con la temperatura, consiguiendo su máxima cristalinidad a 973 K, pero la fase más importante en este proceso de evolución corresponde a la

Gahnita. Cuando la temperatura alcanza el valor de 1023 K, la Gahnita consigue la cristalinidad más grande y es la única fase presente en la muestra.

En las figuras 4.28-4.32 se puede observar la evolución de las muestras HT[0,75/0,25/0/2], HT[0,6/0,4/0/2], HT[0,5/0,5/0/2], HT[0,4/0,6/0/2] y HT[0,25/0,75/0/2], respectivamente, correspondientes a la serie de muestras cobre/níquel a las cuales se ha mantenido la relación molar necesaria para la formación de las correspondientes espinelas de cobre y/o de níquel (Cu+Ni:Al 1:2). Todas ellas tienen en común que parten de un material muy amorfo obtenido al calcinar la muestra a 373 K, en el cual no se puede detectar ninguna fase cristalina, mientras que en las muestras que sólo contienen cobre o níquel por separado la fase hidrotalcita sí que era presente. Al someter todas ellas a una temperatura de calcinación de 623 K, comienza a detectarse la formación de nuevas fases, concretamente la Bunsenita (NiO) y la Tenorita (CuO), todas ellas con poca cristalinidad. Observando los difractogramas de las muestras a esta temperatura de calcinación se puede ver que en la muestra HT[0,75/0,25/0/2] se encuentran presentes las fases tenorita y bunsenita, mientras que en el resto de muestras la única fase observada es la bunsenita, aunque debido a la amplitud de los picos ha de estar enmascarada la tenorita en las muestras de mayor contenido en níquel. Esta hipótesis se confirma al aumentar la temperatura hasta a 973 K, ya que a 773 K las muestras presentan unos difractogramas similares a los correspondientes a la temperatura de 623 K. Cuando la temperatura es de 973 K se puede observar tres fases diferentes, las dos anteriores, tenorita y bunsenita más una nueva que corresponde a la espinela, que en este caso corresponde a una espinela mixta de cobre (CuAl_2O_4) y níquel (NiAl_2O_4), ya que todas dos espinelas presentan unos patrones muy parecidos. La tenorita se diferencia claramente de las muestras HT[0,75/0,25/0/2], HT[0,6/0,4/0/2] y HT[0,5/0,5/0/2], ya que tienen un contenido en cobre más elevado, mientras que

en las muestras HT[0,4/0,6/0/2] y HT[0,25/0,75/0/2], ya no es detectable porque queda enmascarada por las fases bunsenita y espinela de cobre y níquel. Concretamente, la fase espinela aparece en todas las muestras a la temperatura de 973 K y de forma poco cristalina, y al aumentar la temperatura de calcinación a 1023 K, las fases tenorita y bunsenita residuales evolucionan hacia espinelas mixtas de cobre y de níquel para todas las muestras analizadas.



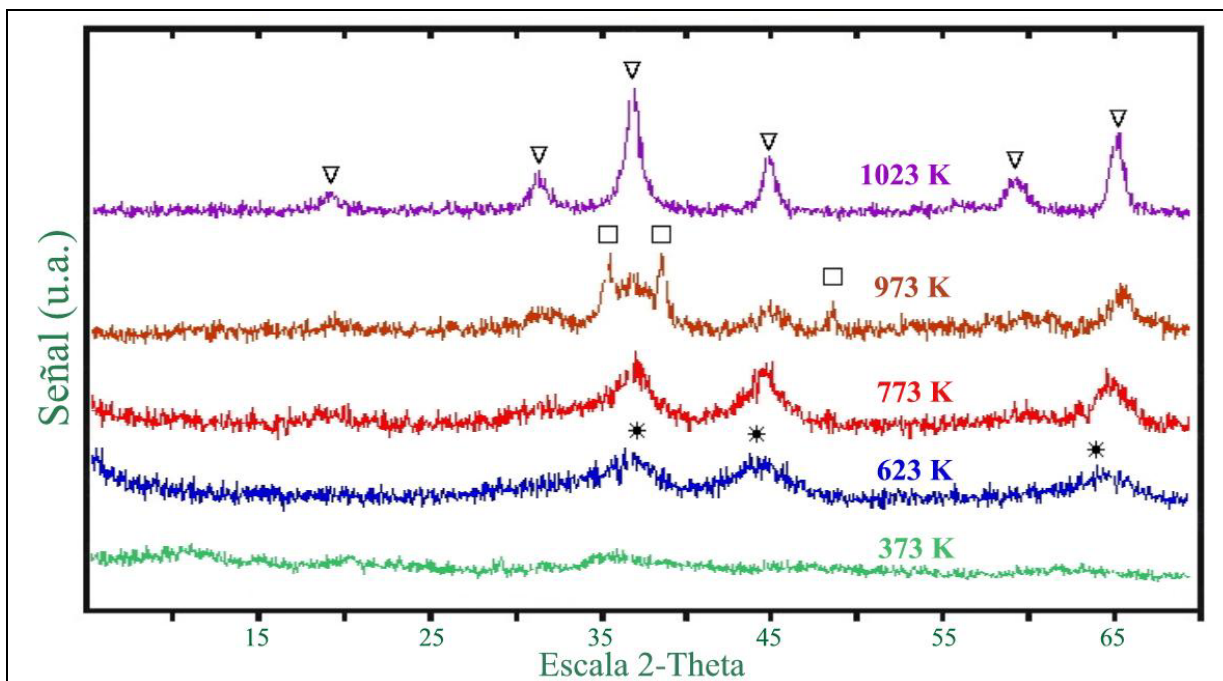


Figura 4.29 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0,6/0,4/0/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

* Bunsenita (NiO) □ Tenorita (CuO) ▽ Espinela mixta de Cobre y Níquel

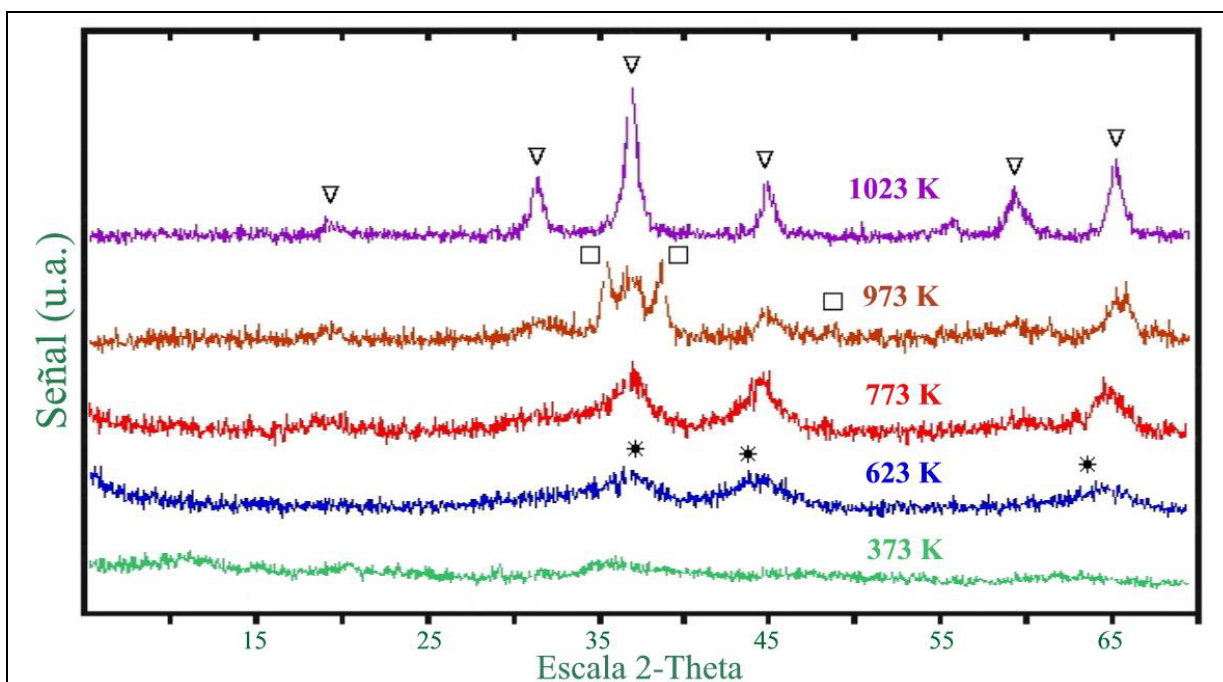


Figura 4.30 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0,5/0,5/0/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

* Bunsenita (NiO) □ Tenorita (CuO) ▽ Espinela mixta de Cobre y Níquel

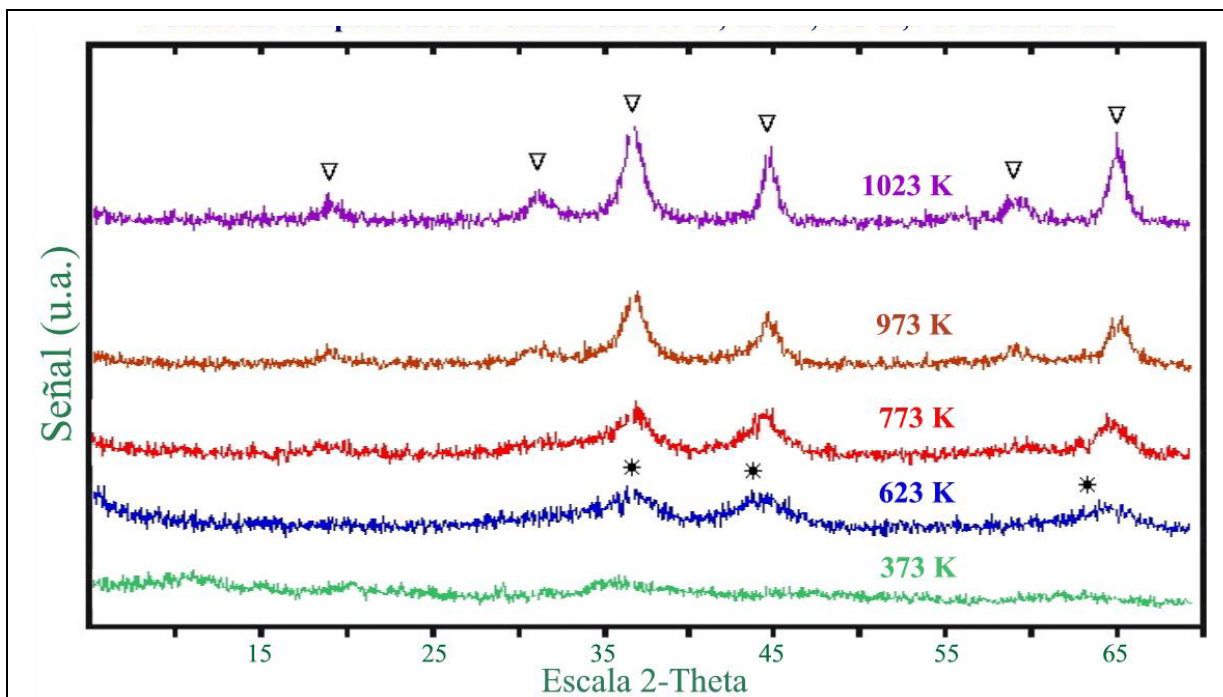


Figura 4.31 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0,4/0,6/0/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

* Bunsenita (NiO) ▽ Espinela mixta de Cobre y de Níquel

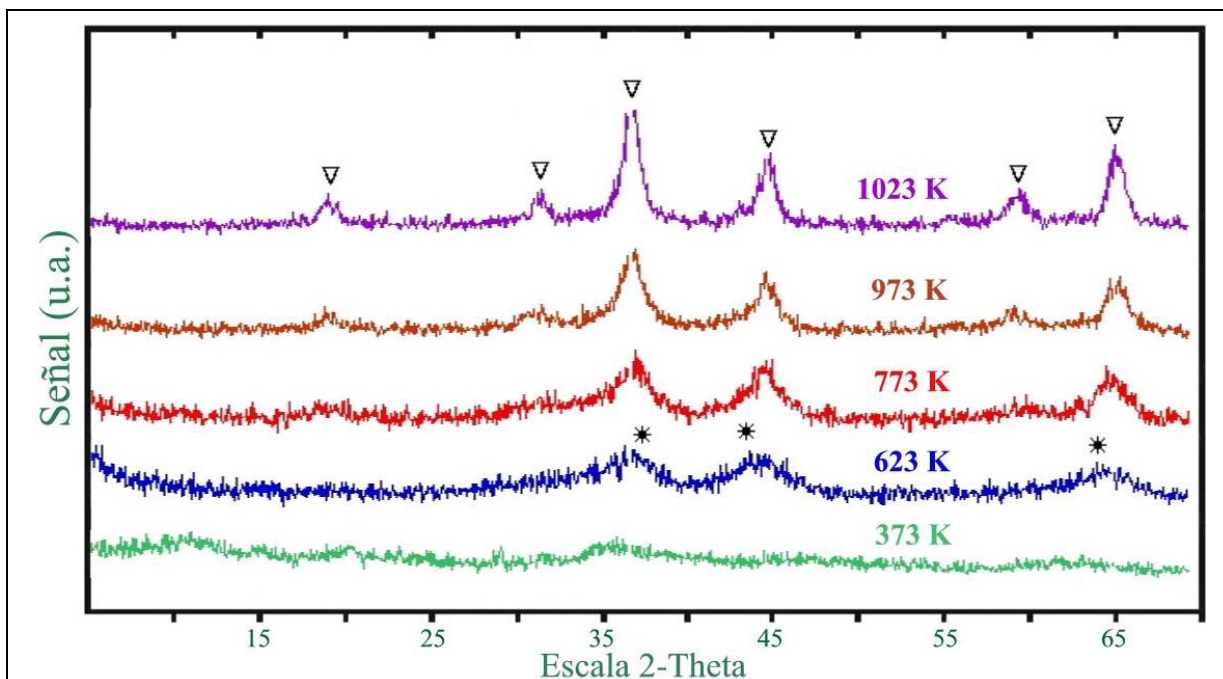


Figura 4.32 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0,25/0,75/0/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

* Bunsenita (NiO) ▽ Espinela mixta de Cobre y de Níquel

En las figuras 4.33-4.35 se puede observar la evolución de las muestras HT[0,75/0/0,25/2], HT[0,5/0/0,5/2] y HT[0,25/0/0,75/2], respectivamente, correspondientes a la serie de muestras cobre/zinc a las cuales, como en el caso anterior, se ha mantenido la relación molar necesaria para la formación de las correspondientes espinelas de cobre y de zinc (Cu+Zn:Al 1:2). Todas ellas parten de la correspondiente hidrotalcita, con la peculiaridad que la hidrotalcita formada corresponde a una hidrotalcita mixta de cobre ($\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y de zinc ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Al someter todas ellas a una temperatura de calcinación de 623 K se comienza a detectar la formación de nuevas fases desapareciendo completamente las anteriores. Tal y como sucedió en la muestra HT[0/0/1/2], en las tres muestras actuales se detecta la formación, que con mucha probabilidad corresponde a la espinela de zinc, ya como se ha podido observar la espinela de cobre se forma a temperaturas más elevadas. Sólo en la muestra HT[0,25/0/0,75/2] se puede observar ligeramente, además de la espinela, la formación de la Zincita (ZnO). Esta distribución de fases se mantiene a 773 K, y no varía hasta aumentar la temperatura a 973 K, donde en todas las tres muestras se observa la formación de una nueva fase, la tenorita (CuO), la cristalinidad de la cual aumenta con el contenido inicial de cobre introducido en la muestra, además se observa un aumento de la cristalinidad de la fase espinela. Sólo en las muestras HT[0,25/0/0,75/2] y HT[0,5/0/0,5/2] se observa algunos picos correspondientes a la fase Zincita (ZnO). Tanto la fase tenorita como el resto de zincita presentes en las muestras evolucionan y desaparecen completamente cuando las muestras son sometidas a la temperatura de calcinación de 1023 K, y la única fase que se detecta es la de espinela mixta de cobre y zinc en mayor o menor proporción según el contenido de cobre o zinc inicial.

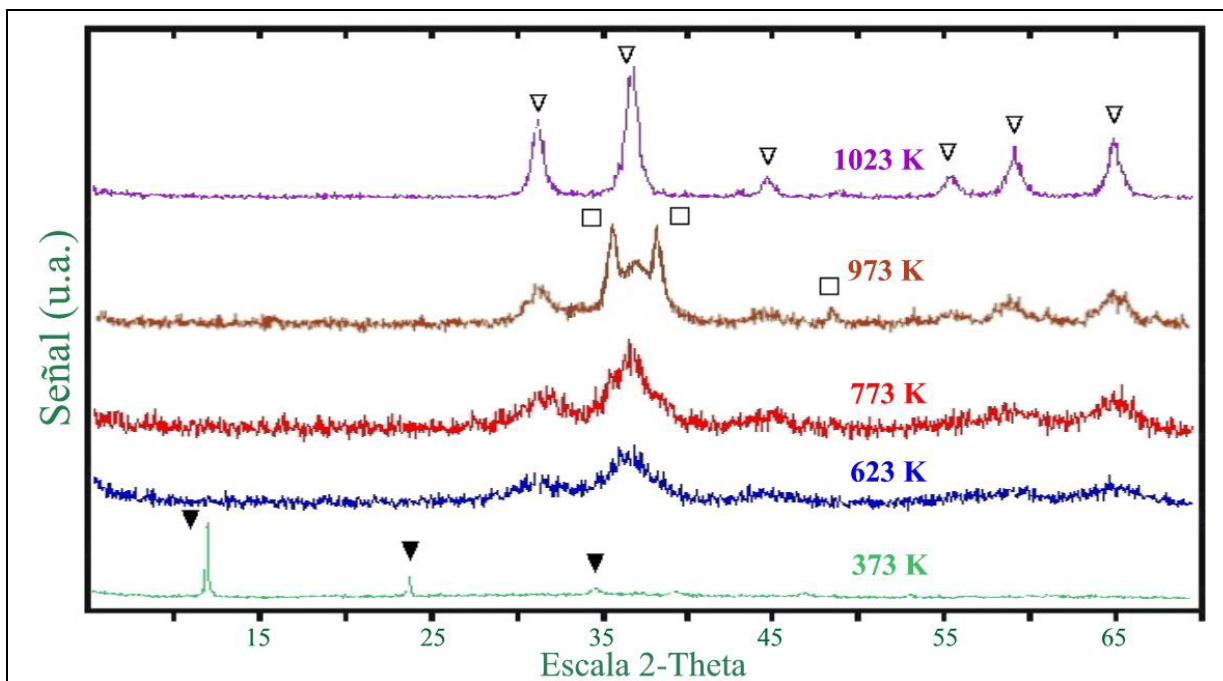


Figura 4.33 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0,75/0/0,25/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

▼ Hidrotalcita de Cobre y/o Zinc ⊠ Zincita (ZnO) □ Tenorita (CuO) ▽ Espinela mixta de Cobre y Zinc

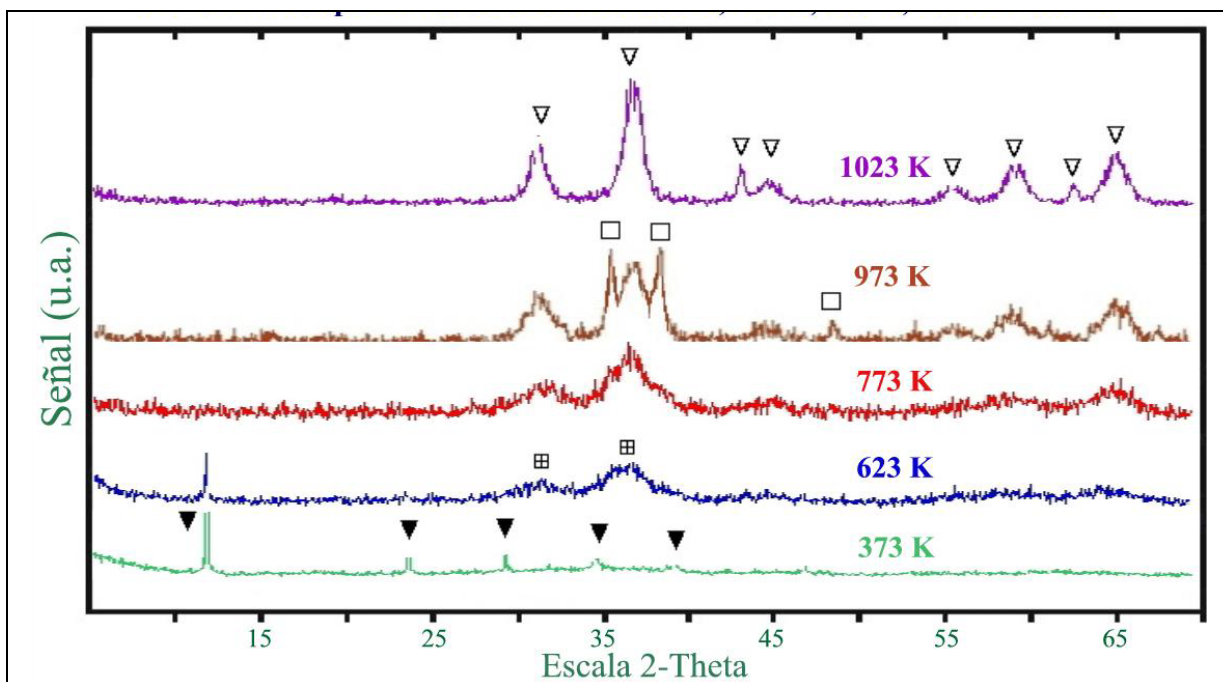
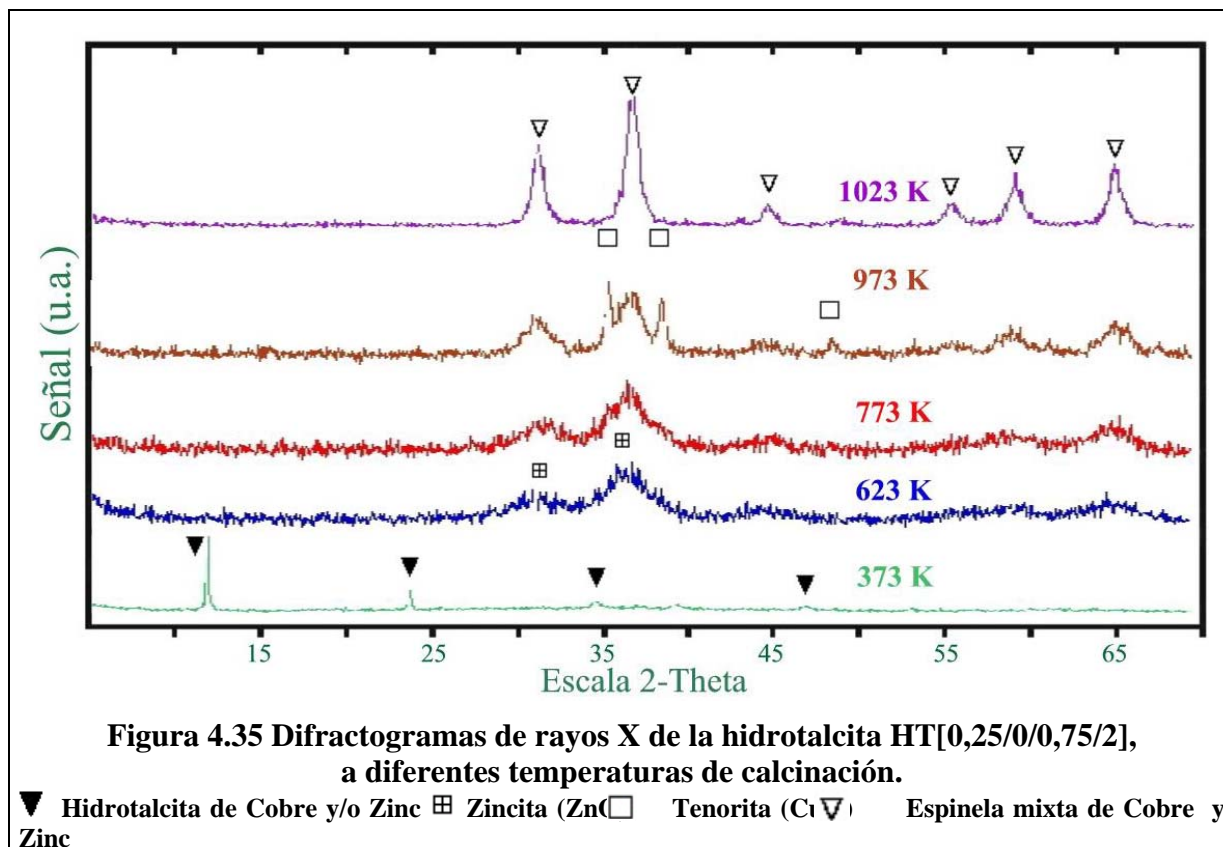


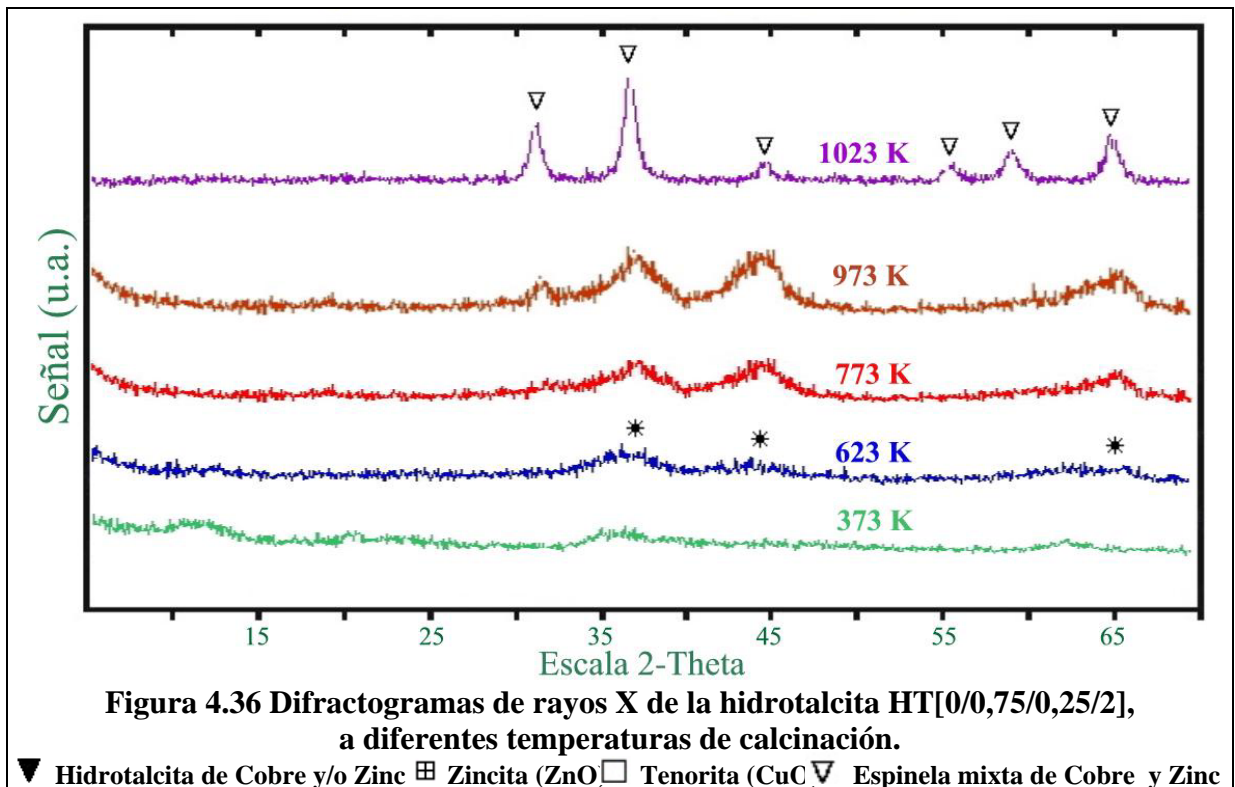
Figura 4.34 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0,5/0/0,5/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

▼ Hidrotalcita de Cobre y/o Zinc ⊠ Zincita (ZnO) □ Tenorita (CuO) ▽ Espinela mixta de Cobre y Zinc



En las figuras 4.36-4.38 se puede observar la evolución de las muestras HT[0/0,75/0,25/2], HT[0/0,5/0,5/2] y HT[0/0,25/0,75/2], respectivamente, correspondientes a la serie de muestras níquel/zinc a las cuales también se ha mantenido la relación molar necesaria para la formación de las correspondientes espinelas de níquel y de zinc (Ni+Zn:Al 1:2). A la temperatura de 373 K en la muestra HT[0/0,25/0,75/2] se puede detectar la hidrotalcita de níquel ($\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o zinc ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con una elevada cristalinidad, mientras que las muestras HT[0/0,75/0,25/2] y HT[0/0,5/0,5/2] son básicamente amorfas y no se puede detectar con claridad alguna fase. Al aumentar la temperatura a 623 K a las tres aparecen nuevas fases, concretamente en la muestra HT[0/0,25/0,75/2] se conserva la fase hidrotalcita y aparecen la fase zincita (ZnO) y la fase espinela, que probablemente corresponderá a la de zinc (ZnAl_2O_4) en su gran mayoría, mientras que en la muestra HT[0/0,5/0,5/2] están presentes las fases zincita (ZnO), la fase espinela y con mucha menos

crystalinity la bunsenita (NiO), y en la muestra HT[0/0,75/0,25/2] se detecta con poca crystalinity la bunsenita. Al aumentar la temperatura de calcinación hasta a 773 K las fases anteriores evolucionan de tal manera que en la muestra HT[0/0,25/0,75/2] desaparece la fase hidrotalcita y aumenta la crystalinity de las fases zincita y espinela. La muestra HT[0/0,5/0,5/2] presenta las fases anteriores pero se comienza a detectar la fase bunsenita (NiO), mientras que en la muestra HT[0/0,75/0,25/2] sólo se encuentra la fase bunsenita. Si la temperatura de calcinación llega al valor de 973 K se puede observar como característica común el aumento en la crystalinity de la fase espinela, sobretodo en la muestra HT[0/0,25/0,75/2], mientras que en las otras dos restantes aun queda presente la fase bunsenita, la cual desaparece completamente para transformarse en espinela cuando se llega a 1023 K. En esta última temperatura sólo se observa la fase espinela en las tres muestras.



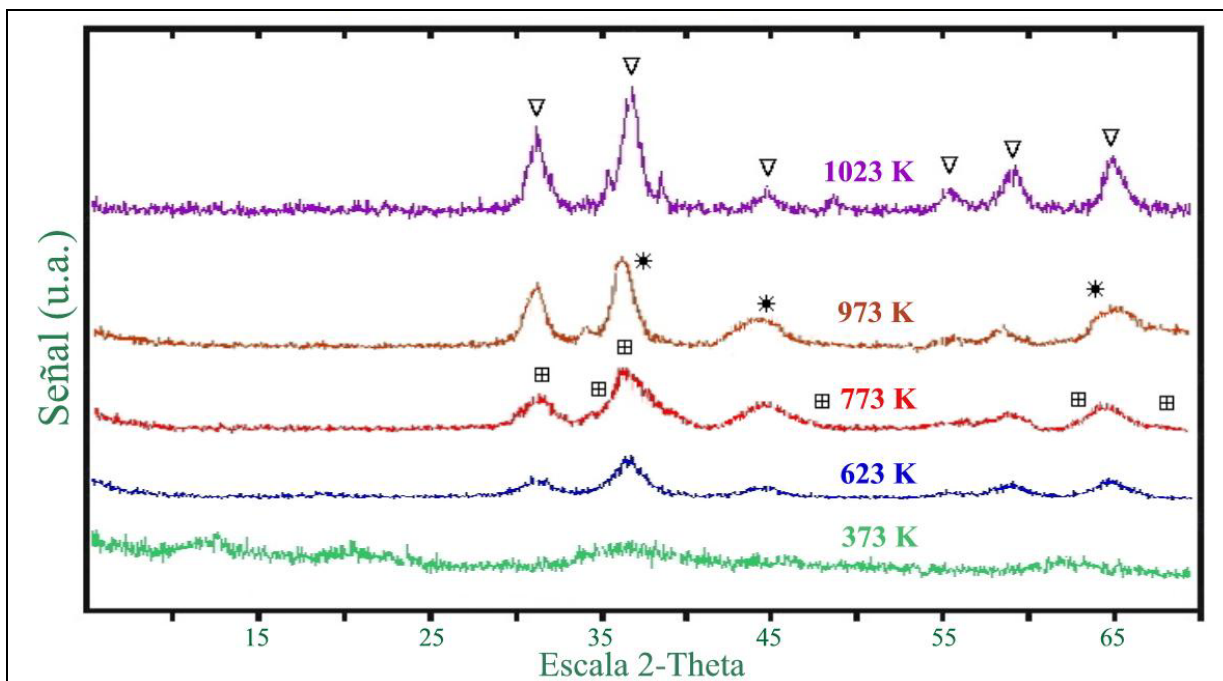


Figura 4.37 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0/0,5/0,5/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

▼ Hidrotalcita de Cobre y/o Zinc ⊠ Zincita (Zn◻ Tenorita (Cu◻ Espinela mixta de Cobre y Zinc

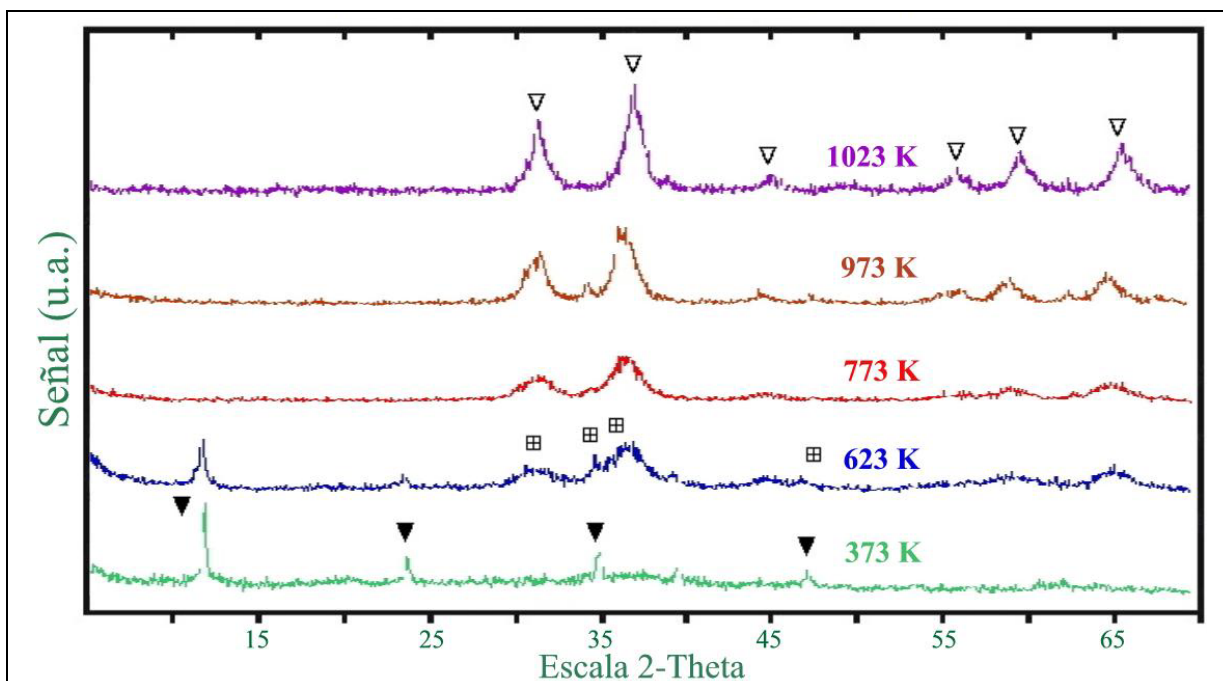
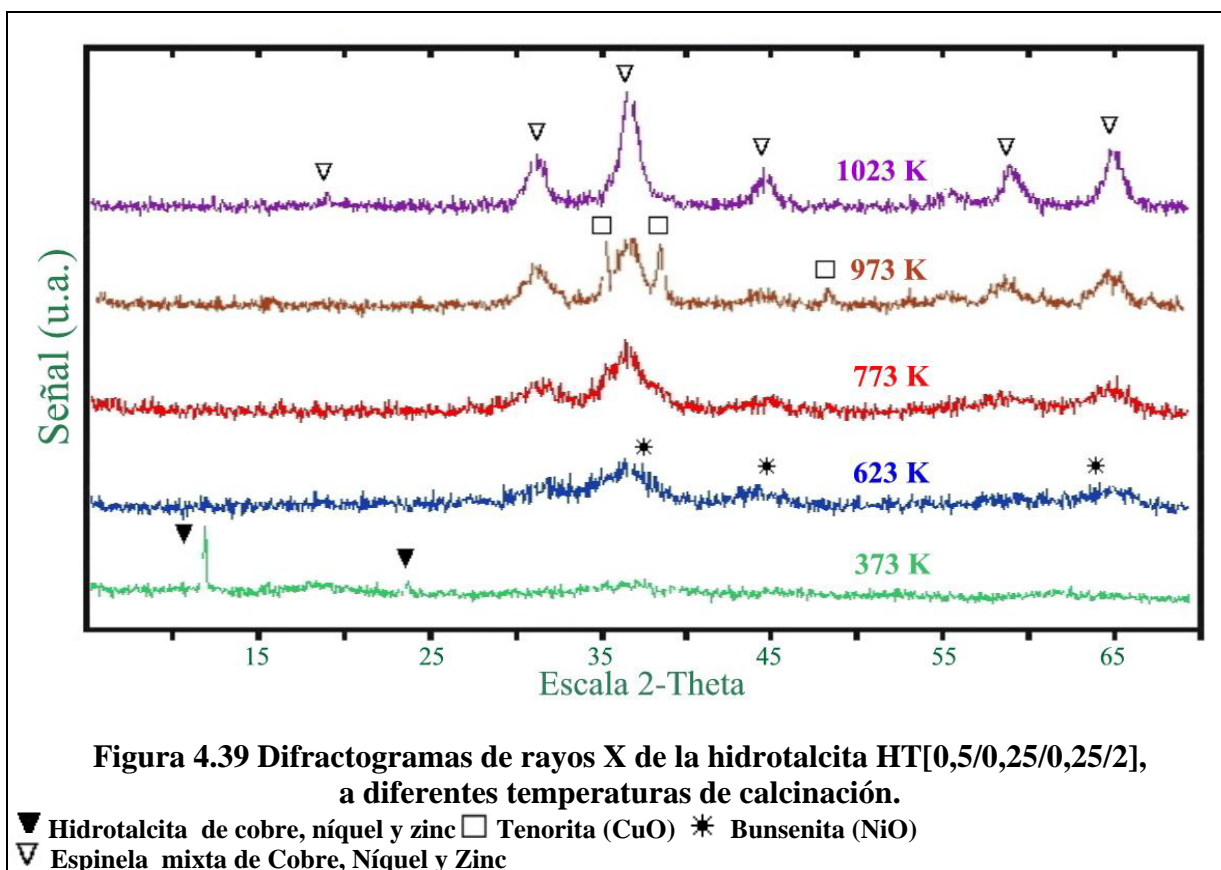


Figura 4.38 Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita HT[0/0,25/0,75/2], a diferentes temperaturas de calcinación.

▼ Hidrotalcita de Cobre y/o Zinc ⊠ Zincita (Zn◻ Tenorita (Cu◻ Espinela mixta de Cobre y Zinc

En la figura 4.39 se puede observar la evolución de las fases con la temperatura correspondiente en la muestra HT[0,5/0,25/0,25/2]. La fase detectada a 373 K es la fase hidrotalcita mixta de cobre, níquel y zinc, con un difractograma muy parecido a los patrones de las hidrotalcitas puras de cobre, níquel y zinc ($\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$). La fase hidrotalcita evoluciona hasta la temperatura de 623 K, desapareciendo completamente dando lugar a la formación de las fases espinela y bunsenita. Esta distribución de fases se mantiene a la temperatura de 773 K, que al llegar a la temperatura de 923 K surge una nueva fase que corresponde a la tenorita, manteniéndose las fases anteriores. Todas las fases anteriores evolucionan a la temperatura de 1023 K para dar una única fase de espinela mixta de cobre, níquel y zinc.



4.2.1.3-Análisis térmico

Para estudiar la evolución de las muestras tipo hidrotalcitas con la temperatura se han realizado experimentos de descomposición térmica programada.

Los gases emitidos durante la descomposición térmica de las muestras se han analizado mediante un espectrómetro de masas. Las masas analizadas han sido: H_2 (2), NO_2 (30, 46), NO (14, 30), N_2O (14, 28, 44), NH_3 (17), H_2O (17, 18), CO_2 (44, 28), CO (28). Las masas detectadas mayoritariamente han sido H_2O , NO , NO_2 y CO_2 .

Analizando las Figuras 4.40. a 4.45. obtenidas mediante el espectrómetro de masas, se observa una amplia banda de agua que es detectada entre 400 y 900 K para todas las muestras.

La primera zona de esta amplia banda (380-500 K) de pérdida de agua, corresponde a la eliminación del agua de hidratación que se encontraba débilmente enlazada entre las láminas de la hidrotalcita. Este proceso va acompañado de la eliminación de trazas de CO_2 , NO_2 y NO . La emisión de estos gases se produce por la descomposición de aniones carbonato y nitrato, que se encuentran débilmente enlazados en los extremos de las láminas de la hidrotalcita.

Una segunda zona de la banda de detección del agua, solapada con la anterior, se encuentra situada entre 500 y 700 K. Esta segunda pérdida de agua es causada por procesos de condensación de los grupos hidroxilos, y va acompañada por la emisión también de NO , NO_2 y CO_2 . Estos gases se producen por la descomposición térmica de los carbonatos y nitratos, pertenecientes a la estructura de la hidrotalcita, la cual sufre un proceso de descomposición. El grado de solapamiento de la primera y la segunda banda del agua es más grande cuando más elevada sea la proporción Cu/Al o Ni/Al respecto a la formación de la correspondiente espinela .

Nuevas emisiones de CO₂ se observan, para las muestras con relaciones Cu/Al elevadas, a temperaturas entre 700 y 1000 K, en concordancia con las observaciones realizadas per Velu y col. (346). Estas nuevas emisiones de dióxido de carbono, son producidas por la descomposición de carbonatos que se encontraban interaccionando fuertemente dentro la estructura del catalizador. La emisión de estos gases causa la descomposición total de la estructura tipo hidrotalcita. Esta estructura laminar ya no podrá ser recuperada por tratamientos hidrotérmicos.

También se observan dentro de esta zona térmica nuevas emisiones de CO₂ para el resto de muestras, pero este hecho es explicable ateniendo a la preparación de las mismas, concretamente las muestras HT[2/0/0/1], HT[3/0/0/1] y HT[0/3/0/1], la aportación de CO₂ ha sido directa con el borboteo de este gas en una solución básica por medio de una amina, mientras que el resto ha sido por medio de la adición de bicarbonatos disueltos en agua, por ello la proporción de carbonatos en las muestras es más grande.

Las emisiones de CO₂ a elevada temperatura varía según el tipo de cationes que forman parte de las muestras en la estructura inicial de la hidrotalcita. Así para las muestras que tienen una relación más baja de cationes metálicos respecto el aluminio, las emisiones de CO₂ para la muestra de níquel se sitúan a una temperatura de 625-725 K, mientras que la de zinc se sitúa en el rango de 680-800 K, y la cobre dentro del rango de 800-930 K. Estas tendencias también son observadas para las hidrotalcitas con una relación M²⁺/Al más elevadas.

Las emisiones de CO₂ a elevada temperatura, observadas en estos materiales tipos hidrotalcita son explicadas indicando que durante el proceso de descomposición térmica de las muestras se producen reacciones entre los iones carbonatos y los cationes divalentes con la formación de oxicarbonatos (346).

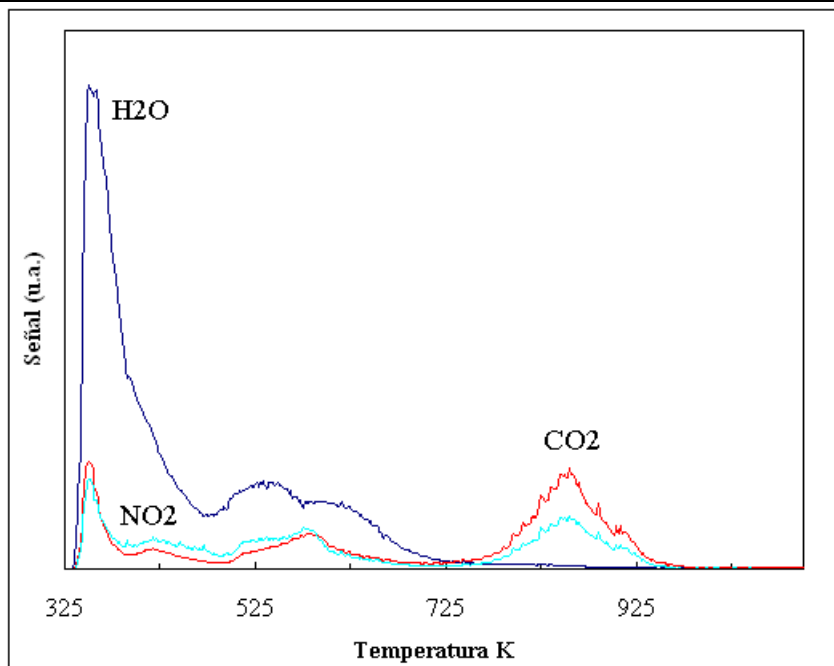


Figura 4.40. Análisis de los gases de descomposición de la hidrotalcita HT [1/0/0/2] , mediante espectrómetro de masas.

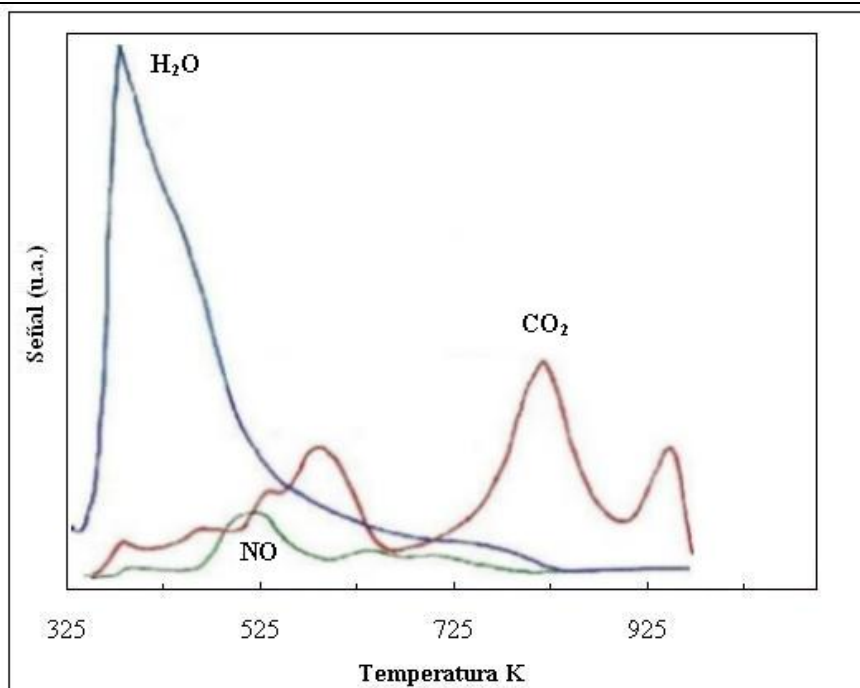


Figura 4.41. Análisis de los gases de descomposición de la hidrotalcita HT [2/0/0/1] , mediante espectrómetro de masas.

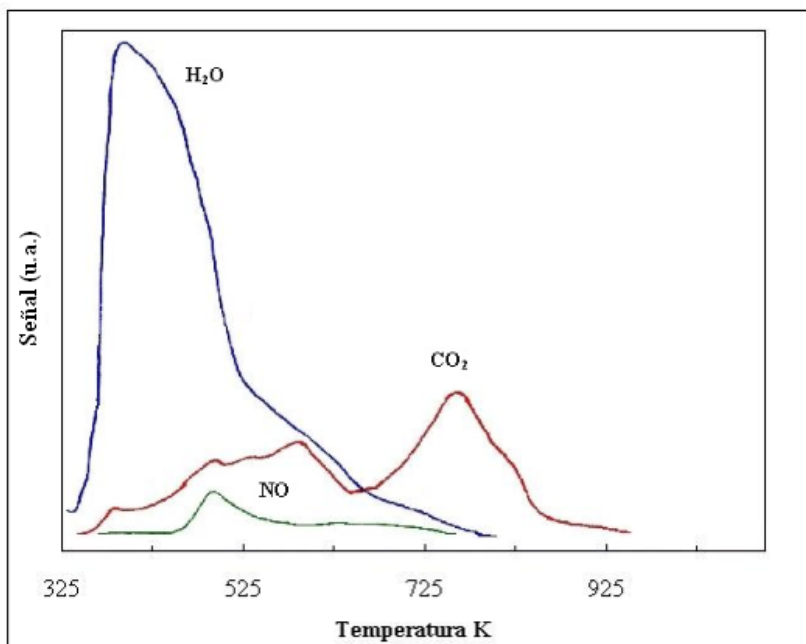


Figura 4.42. Análisis de los gases de descomposición de la hidrotalcita HT [3/0/0/1] , mediante espectrómetro de masas.

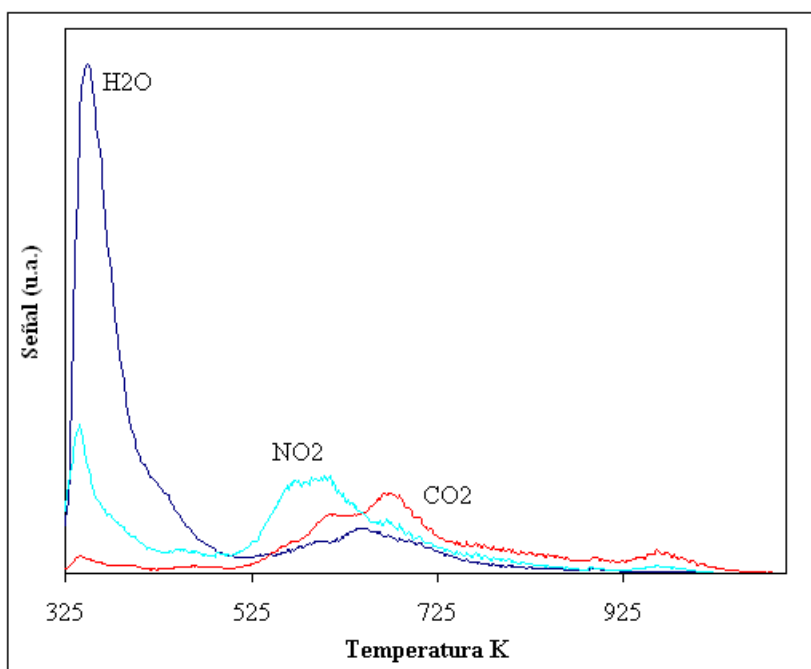


Figura 4.43. Análisis de los gases de descomposición de la hidrotalcita HT [0/1/0/2] , mediante espectrómetro de masas.

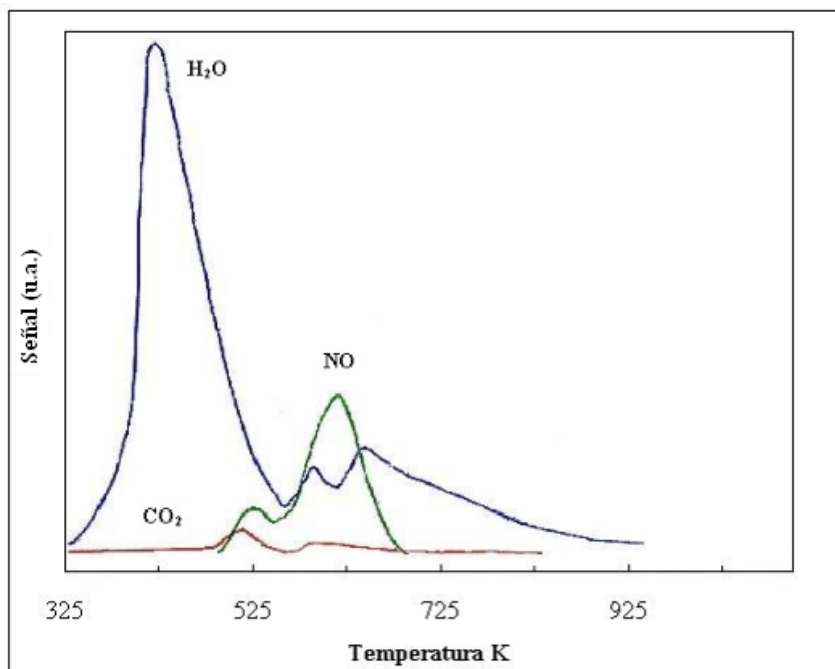


Figura 4.44. Análisis de los gases de descomposición de la hidrotalcita HT [0/3/0/1] , mediante espectrómetro de masas.

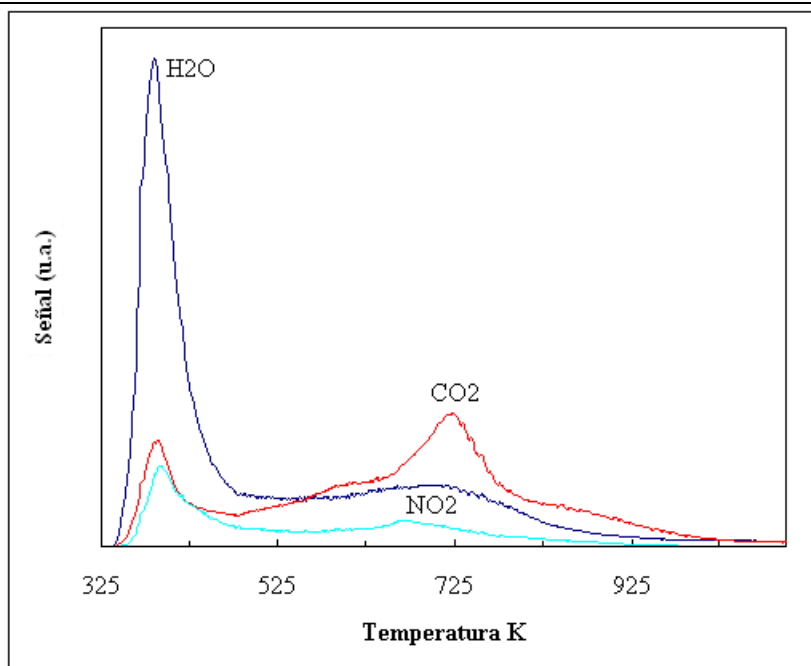


Figura 4.45. Análisis de los gases de descomposición de la hidrotalcita HT [0/0/1/2] , mediante espectrómetro de masas.

4.2.1.4-Reducción a temperatura programada (TPR)

Para estudiar el grado de interacción entre el metal divalente con el aluminio ante la formación de espinelas y observar la presencia o no de fases de óxidos de cobre y/o níquel y/o zinc, se han realizado experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) de los materiales calcinados a 1023 K.

A estas temperaturas de calcinación todos los nitratos y la práctica totalidad de los carbonatos, de la muestra inicial, se encuentran ya descompuestos, como se ha podido observar en las Figuras anteriores en el análisis de TPD de las muestras.

Si se observa la figura 4.46, correspondiente al TPR de la muestra HT[1/0/0/2] calcinada a 1023 K, donde la fase cristalina presente es la espinela de cobre, tal y como se pudo detectar en los análisis de DRX, la reducción de la misma llega hasta al 91% a temperaturas elevadas (1125 K), lo cual quiere decir que el cobre está fuertemente enlazado dentro de la estructura de la espinela y es la razón porque se reduce a tan elevada temperatura.

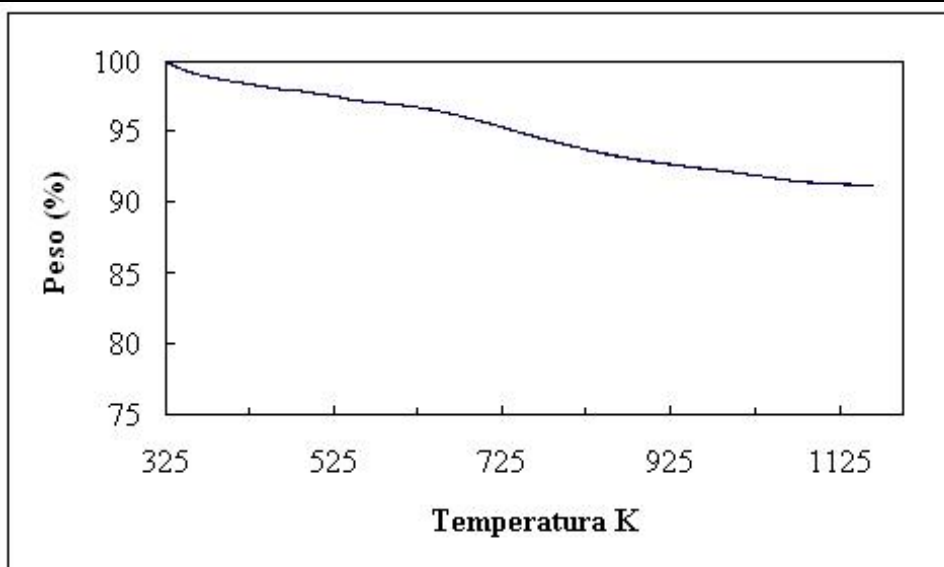


Figura 4.46. TPR de la muestra HT [1/0/0/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

Por el contrario, la muestra HT[3/0/0/1], que tiene una relación Cu/Al elevada respecto a la anterior, HT[1/0/0/2] su TPR presenta unas diferencias notables. Tal y como se puede observar en la figura 4.47, se detectan dos saltos diferenciados en el transcurso de la reducción de la muestra. El primero corresponde dentro del rango de temperaturas de 500- 650 K, siendo el principal, y el segundo comienza a la temperatura de 700 K, y no es total hasta alcanzar la temperatura de 1100 K. Este hecho sólo es explicable si se observa el difractograma de DRX de la muestra, y a la temperatura en que se calcinó la muestra, donde se observan dos fases, la tenorita y la espinela de cobre. Dada la gran proporción Cu/Al de la muestra, una gran parte del Cu introducido no interacciona con el aluminio para dar lugar a la fase espinela y queda en forma de óxido de cobre (tenorita), que es mucho más fácil de reducir y corresponde al primer salto que se observa en la reducción de la muestra, mientras que el segundo salto, el de la espinela, en menor proporción, se reduce a una temperatura superior, tal y como se ha indicado antes. Per esta razón más, el 99% del óxido de cobre se convierte en espinela de cobre en la muestra HT[1/0/0/2] (1023 K), y sólo un 15% en la muestra HT[3/0/0/1] (1023 K).

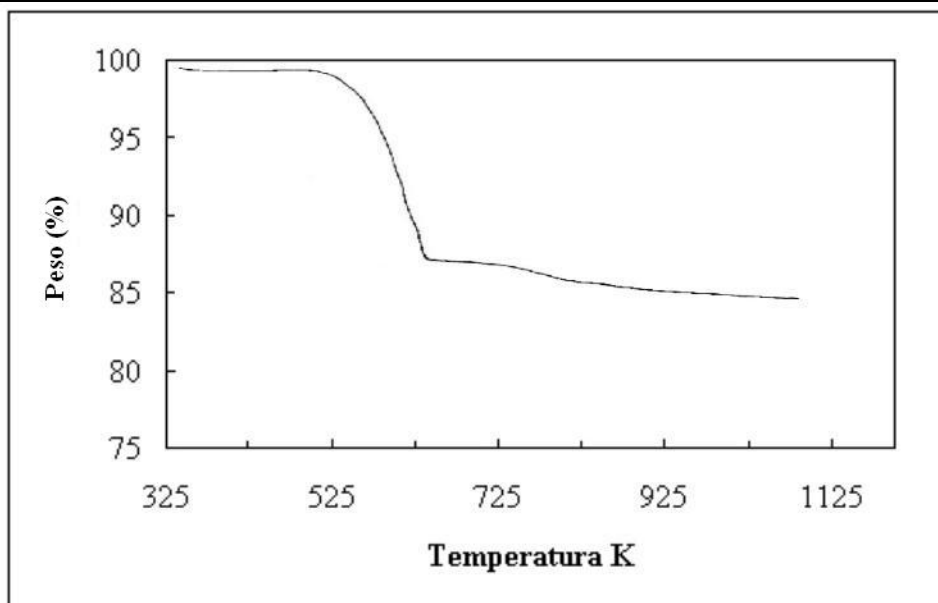


Figura 4.47. TPR de la muestra HT [3/0/0/1] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

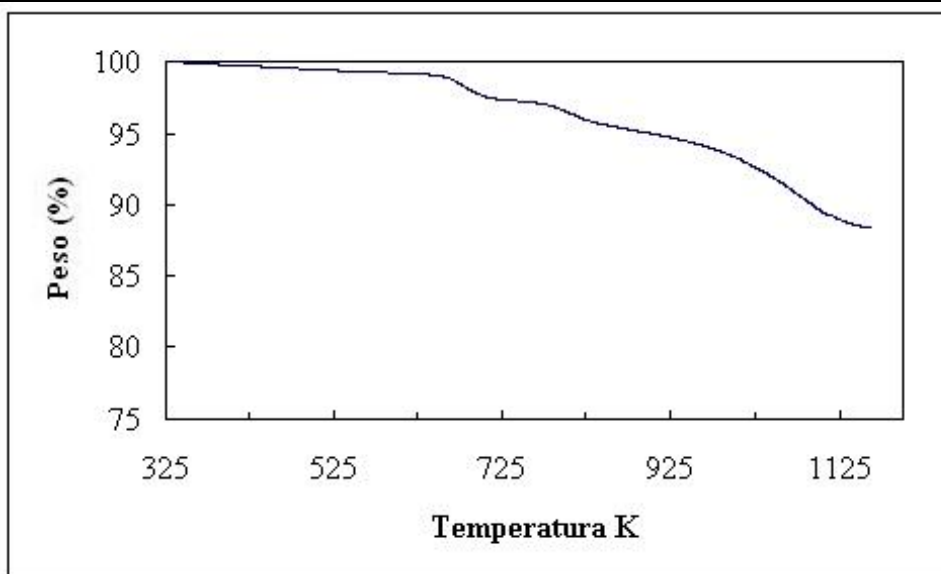


Figura 4.48. TPR de la muestra HT [0/1/0/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

De igual forma se ha estudiado la reducción de la muestra HT[0/1/0/2] (1023). Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.48, donde se puede observar tres saltos diferenciados en el proceso de reducción de la misma. El primero se realiza en un rango de temperaturas de 625-725 K, el segundo de

725-900 K, y el tercero de 900-1125 K. También en este caso para explicar estas particularidades se ha observado los resultados de DRX de la muestra calcinada y se puede comprobar que coexisten dos fases, la bunsenita y la espinela de níquel, que corresponden a las dos primeras zonas de reducción y a la última, respectivamente. El grado de reducción de la muestra llega hasta al 88%.

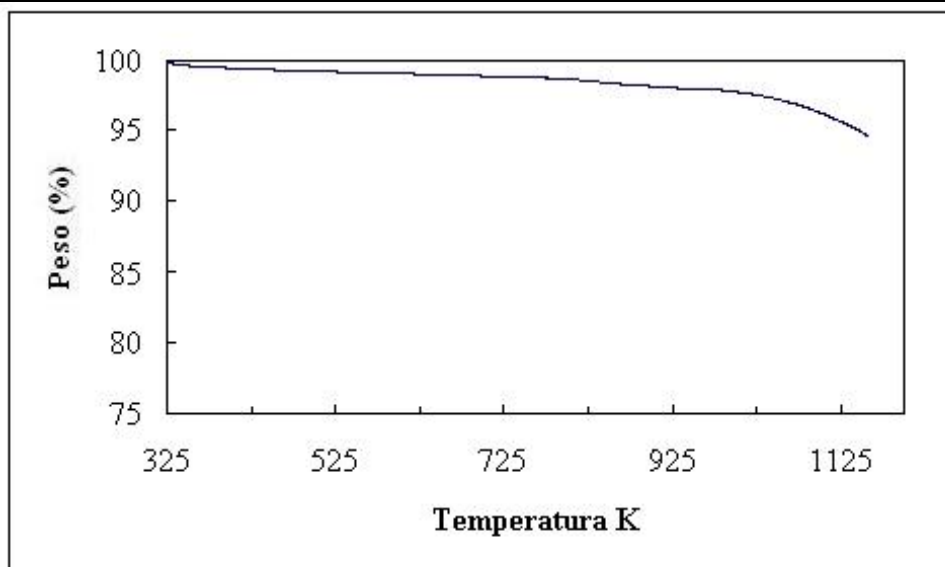


Figura 4.49. TPR de la muestra HT [0/0/1/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

Los resultados de TPR de la muestra HT[0/0/1/2] (1023) se presentan en la figura 4.49, en la cual se puede observar que sólo hay un salto en el proceso de reducción, ya que los resultados de DRX indican una única fase a la temperatura de calcinación sometida, la espinela de zinc. Se puede observar también que la reducción no es completa a la temperatura de 1125 K, ya que se llega a un 94% de reducción. El comportamiento observado en estos materiales se puede explicar a partir de la elevada temperatura de reducción observada para el óxido de zinc (ZnO), concretamente este material comienza a reducirse a los 800 K (350-351). Dado que la única fase cristalina observada para la muestra HT [0/0/1/2] calcinada a 1023 K es la espinela de zinc, y observando que las espinelas de cobre y níquel se reducen a temperaturas elevadas, es de suponer

que también la espinela de zinc se reducirá también a elevadas temperaturas. Como se puede observar en la misma figura, la reducción no es completa, ya que no se llega a obtener un plató final. Este hecho se podría explicar por dos motivos diferentes, uno de estos es debido a las limitaciones del equipo, que al no poder superar la temperatura de seguridad de 1173 K, no se puede llegar a observar la reducción total del zinc. El otro motivo a tener en cuenta es que el zinc tiene una temperatura de ebullición relativamente baja (1180 K) (352) y relativamente próxima a la temperatura de reducción de la espinela de zinc. Estos dos hechos provoca que a medida que se va reduciendo la espinela de zinc y se forma la fase de zinc metálico, el zinc reducido se va sublimando, lo cual explicaría la pendiente tan pronunciada observada en el TPR de la muestra, ya que el peso específico del zinc respecto la muestra de espinela de zinc es muy elevado.

En las figuras 4.50-4.52 se presentan los TPR de las muestras HT [0,75/0,25/0/2] (1023), HT [0,5/0,5/0/2] (1023) y HT [0,25/0,75/0/2] (1023), respectivamente. Los TPR de las muestras HT [0,6/0,4/0/2] (1023) y HT [0,4/0,6/0/2] (1023) no se presentan ya que muestran TPR análogos a los anteriores. El grado de reducción de las tres primeras muestras son 92, 91 y 89 %, mientras que para las dos segundas son 91 y 90 %, respectivamente, y la temperatura a la cual se produce la reducción más importante es elevada, esto es indicativo que la fase mayoritaria presente en las muestras corresponde a la espinela mixta de cobre y níquel en diferente proporción, tal y como se ha podido detectar en los análisis de DRX. Aún así se pueden observar dos o tres saltos de reducción a diferentes temperaturas, correspondiente el primero o los dos primeros a los restos de óxidos de cobre y/o níquel, mientras que el último corresponde a la fase mixta de espinela de cobre y níquel. Los saltos obtenidos dependen de la proporción de cobre y níquel en la muestra, por esta razón las

muestras que contienen una proporción mayoritaria de cobre sólo se observa dos saltos, mientras que las muestras que contienen tres saltos la proporción mayoritaria corresponde al níquel. Curiosamente la muestra HT [0,5/0,5/0/2] (1023) sólo se observa un salto, y este hecho es atribuible a la formación casi total de la espinela correspondiente.

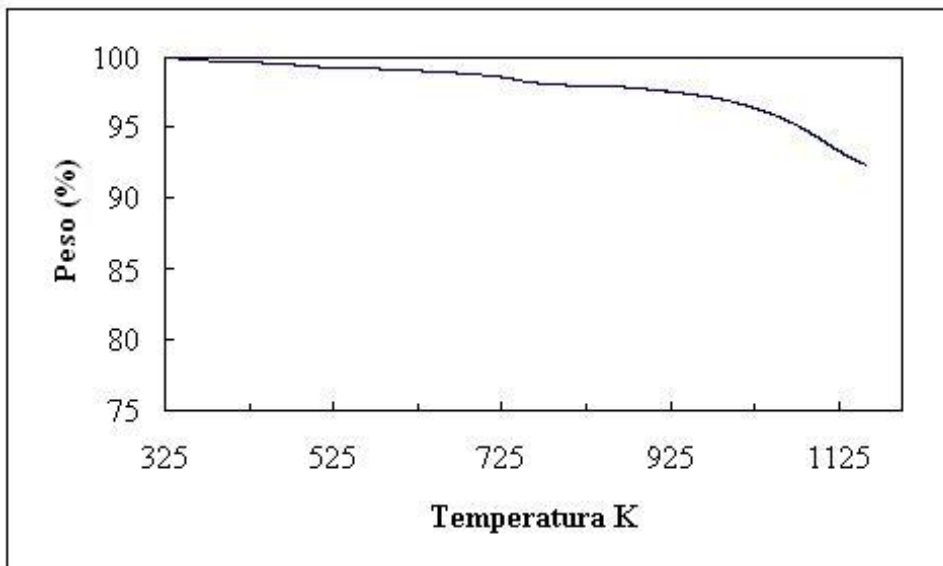


Figura 4.50. TPR de la muestra HT [0,75/0,25/0/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

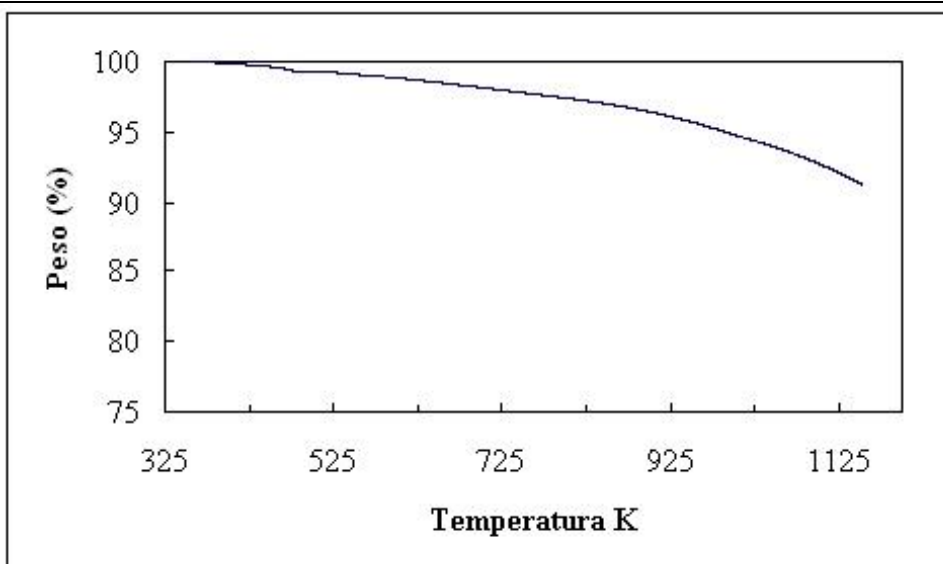


Figura 4.51. TPR de la muestra HT [0,5/0,5/0/2] calcinada a 1023 K, realizado con

la termobalanza.

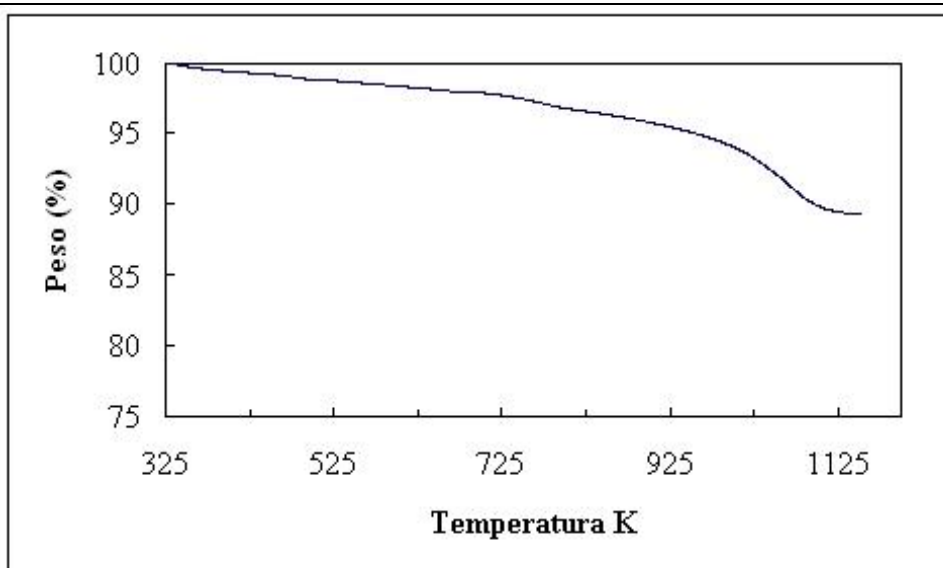


Figura 4.52. TPR de la muestra HT [0,25/0,75/0/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

En las figuras 4.53-4.55 se muestran los resultados de los TPR de las muestras [0,75/0/0,25/2] (1023), HT [0,5/0/0,5/2] (1023) y HT [0,25/0/0,75/2] (1023), respectivamente. El grado de reducción de las muestras son 89, 92 y 92 %, respectivamente, y como en los anteriores casos se realiza a temperaturas elevadas. También en este caso es indicativo que la fase presente en las muestras corresponden a espinelas mixtas de cobre y zinc en diferente proporción, tal y como se ha podido detectar en los análisis de DRX. De la misma manera que se observó en la muestra HT [0/0/1/2] (1023), la reducción no es total en ninguna de las tres muestras, ya que no se llega a un plató horizontal final, y el hecho de este comportamiento se debe a la presencia de zinc en la muestra que comporta la necesidad de elevar mucho la temperatura para reducir el zinc, y en segundo lugar la sublimación del zinc por tener una temperatura de reducción relativamente próxima a la de reducción del material ([350-352](#)).

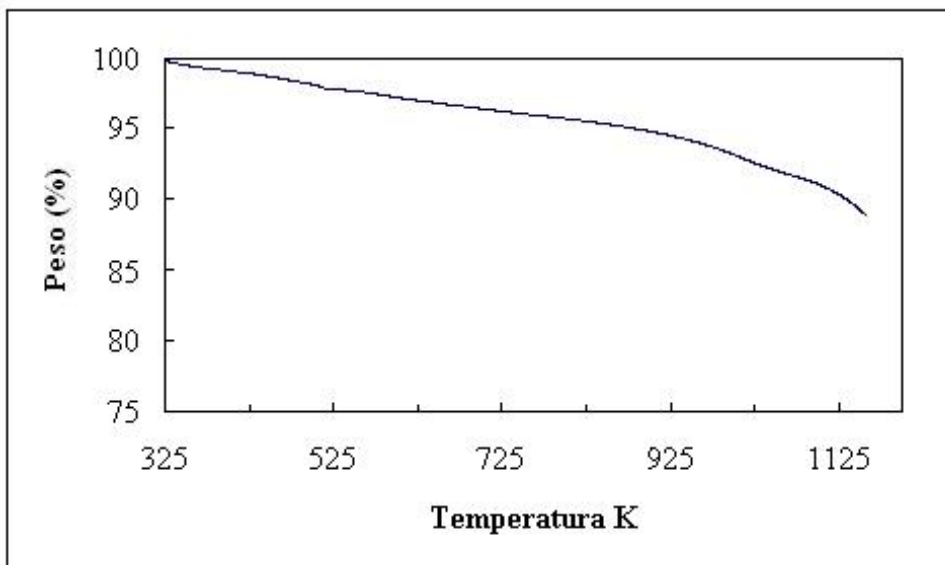


Figura 4.53. TPR de la muestra HT [0,75/0/0,25/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

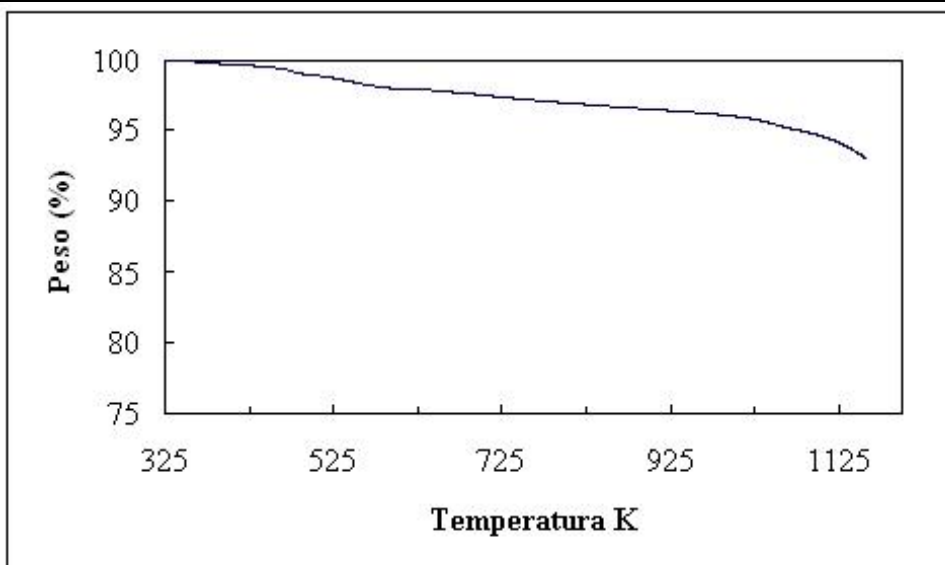


Figura 4.54. TPR de la muestra HT [0,5/0/0,5/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

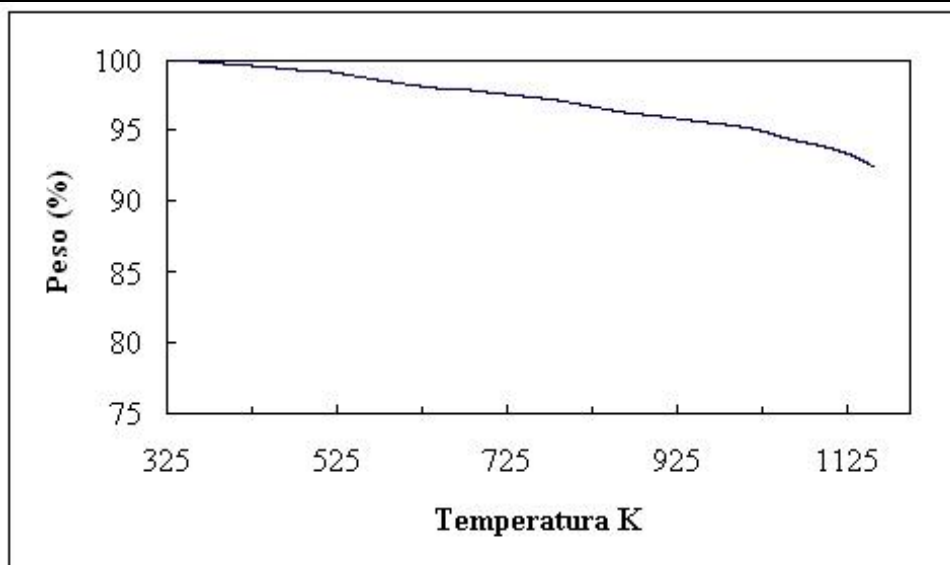


Figura 4.55. TPR de la muestra HT [0,25/0/0,75/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

En las figuras 4.56-4.58 se muestran los resultados de los TPR de las muestras [0/0,75/0,25/2] (1023), HT [0/0,5/0,5/2] (1023) y HT [0/0,25/0,75/2] (1023), respectivamente. El grado de reducción de las muestras son 87, 88 y 89 %, respectivamente, y que se realiza también a temperaturas elevadas. Como en los anteriores casos este hecho indica que las fases que están presentes en las muestras corresponden a las espinelas de níquel y zinc en diversas proporciones, tal y como lo confirmaron los difractogramas de DRX de las muestras. Tienen como característica común que ninguna de las muestras consigue obtener un plató horizontal a la máxima temperatura de reducción que indique que ha finalizado el proceso de reducción, y como en los anteriores casos en que las muestras contienen el zinc, la espinela de zinc se reduce a temperaturas elevadas.

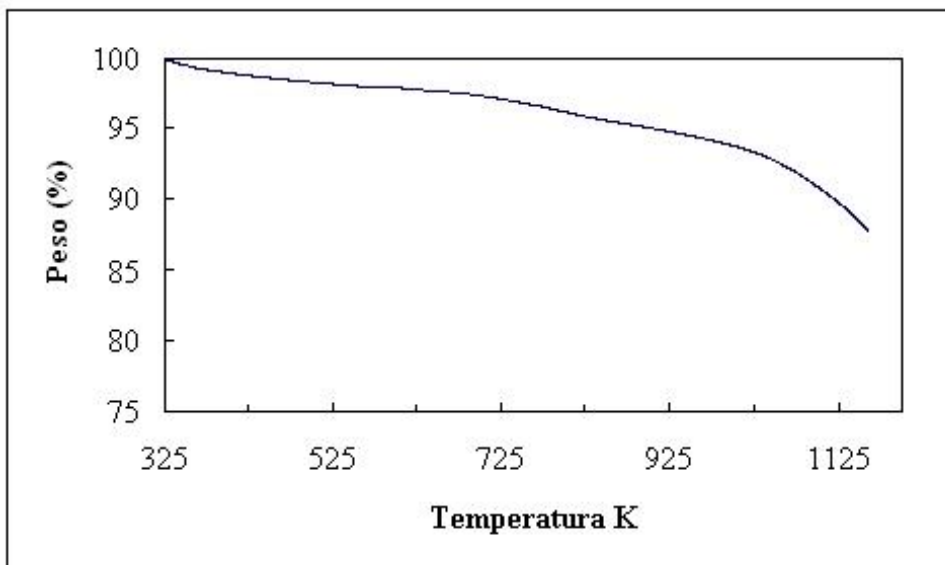


Figura 4.56. TPR de la muestra HT [0/0,75/0,25/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

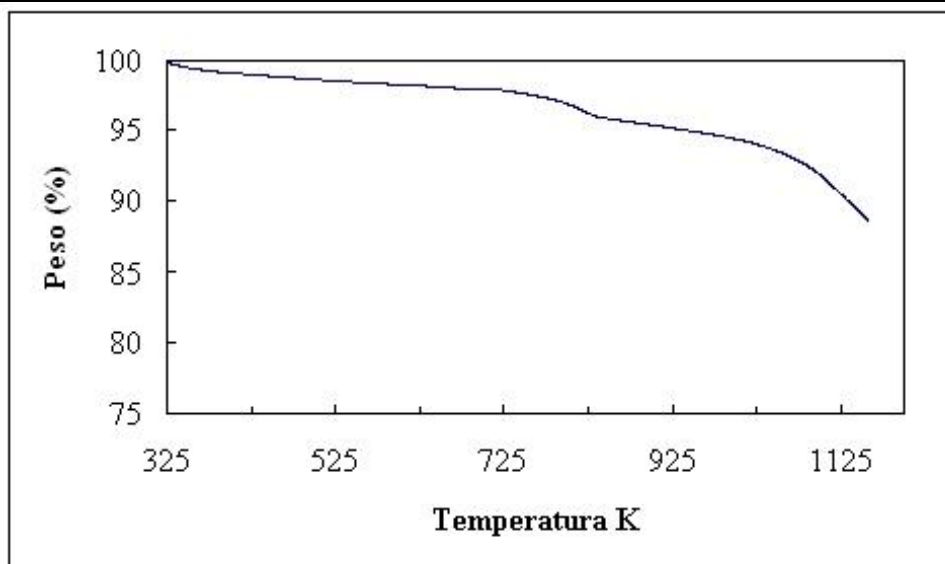


Figura 4.57. TPR de la muestra HT [0/0,5/0,5/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

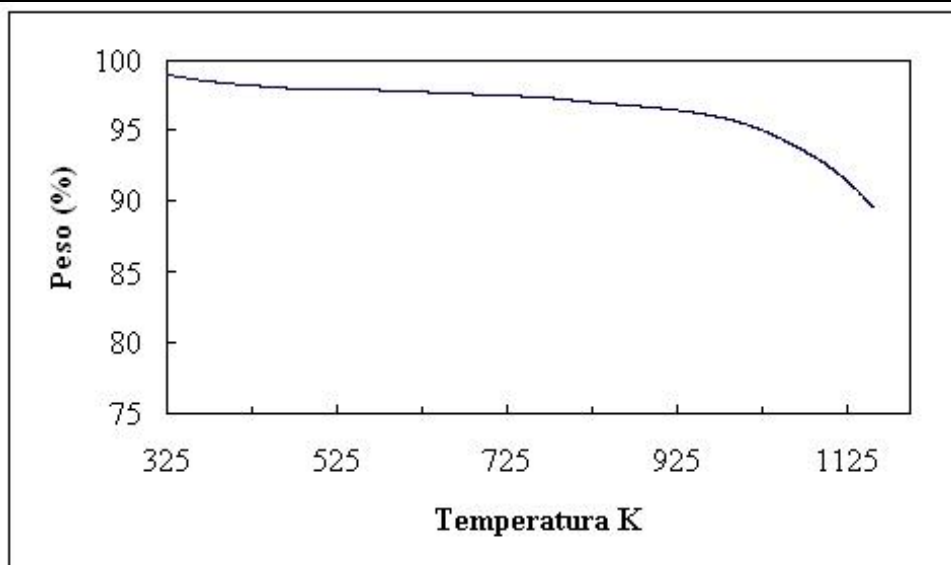


Figura 4.58. TPR de la muestra HT [0/0,25/0,75/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

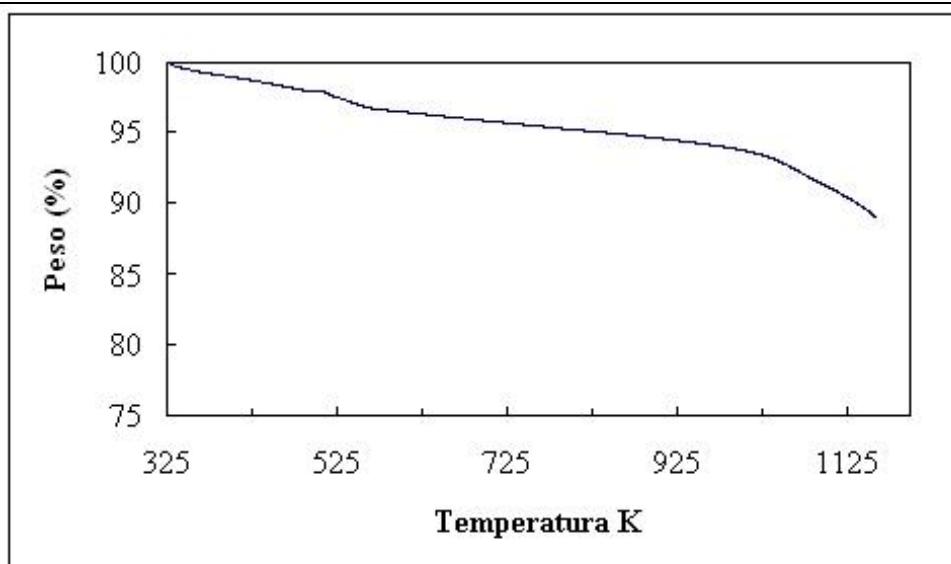


Figura 4.59 TPR de la muestra HT [0,5/0,25/0,25/2] calcinada a 1023 K, realizado con la termobalanza.

El TPR de la muestra HT [0,5/0,25/0,25/2] (1023) se muestra en la figura 4.59. El grado de reducción de la misma consigue un valor de 89%, y presenta las mismas características comentadas anteriormente, es decir, que la reducción se realiza a temperaturas elevadas, lo cual indica que la muestra está formada

per espinelas mixtas de cobre, níquel y zinc, tal y como se puede observar en el difractograma de RDX correspondiente, y que no se consigue la reducción total, por la presencia de zinc en la muestra. (350-352)

4.2.1.5-Microscopía electrónica de *scanning* (SEM)

En la figura 4.60. se muestra el *scanning* de la muestra HT [3/0/0/1] (373). Para todas las muestras sin calcinar se observa una misma morfología, característica de estos materiales (306-308), con una distribución laminar con espesores entre 15 y 25 nm.

El grosor de las láminas aumenta al incrementarse el contenido en cobre o níquel, de la misma manera que la cristalinidad de la muestra también es mayor para las hidrotalcitas con porcentajes elevados de cobre o níquel.

A temperaturas de calcinación elevadas se produce la rotura de la estructura laminar, siendo las muestras con elevadas relaciones Cu/Al o Ni/Al las que presentan una mayor estabilización de la estructura laminar.

A temperaturas de calcinación superiores a 623 K, las muestras pierden la estructura laminar, pasando a tener un aspecto nodular. Estos nódulos son partículas de CuO y/o NiO y/o ZnO, de tamaño aproximado entre 4 y 13 nm, que son detectados también por DRX. El tamaño de estas partículas de CuO y/o NiO y/o ZnO se incrementa al aumentar la temperatura de calcinación y el contenido de cobre o níquel.

Cuando la temperatura de calcinación se incrementa hasta a 1023 K, se produce un nuevo cambio en la estructura del catalizador, produciéndose una pérdida de estructura porosa y una fuerte sinterización del material, al formarse la fase cristalina de espinela mixta de cobre, níquel y zinc, tal como se puede ver en las figuras 4.62-4.69. La textura de las partículas de espinelas formadas dependen del tipo de catión metálico puro introducido dentro de la estructura

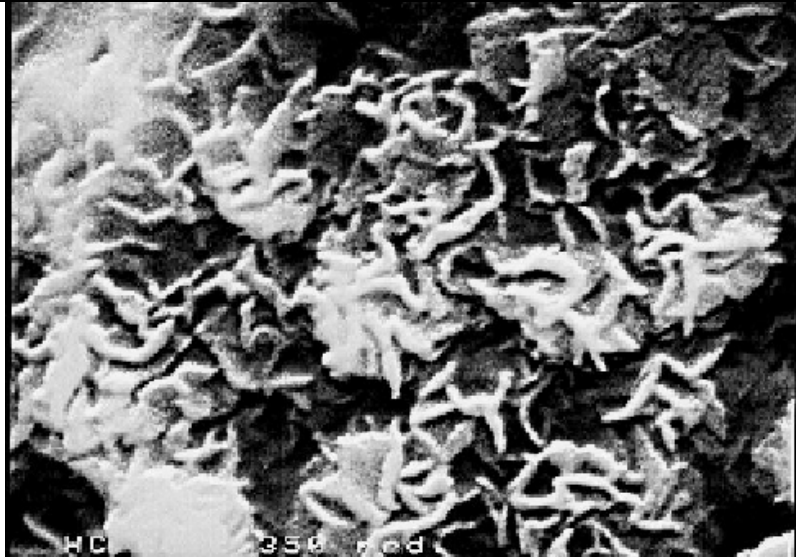


Figura 4.60. *Scanning* de la muestra HT [3/0/0/1] (373), sin calcinar.

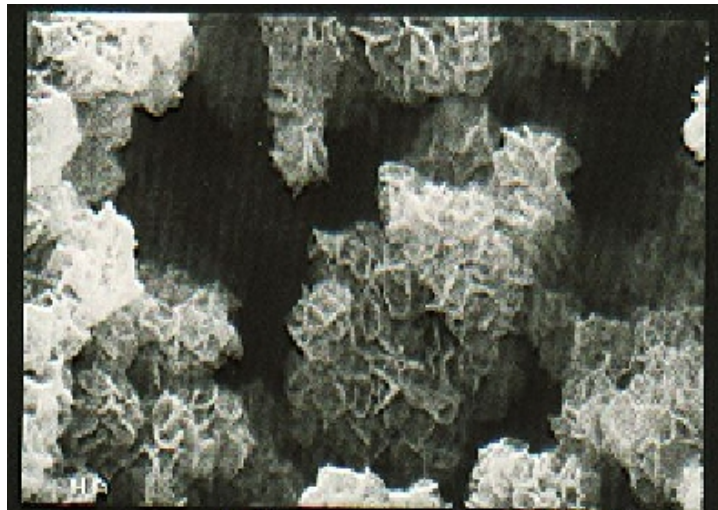


Figura 4.61. *Scanning* de la muestra HT [0/3/0/1] (373), sin calcinar.

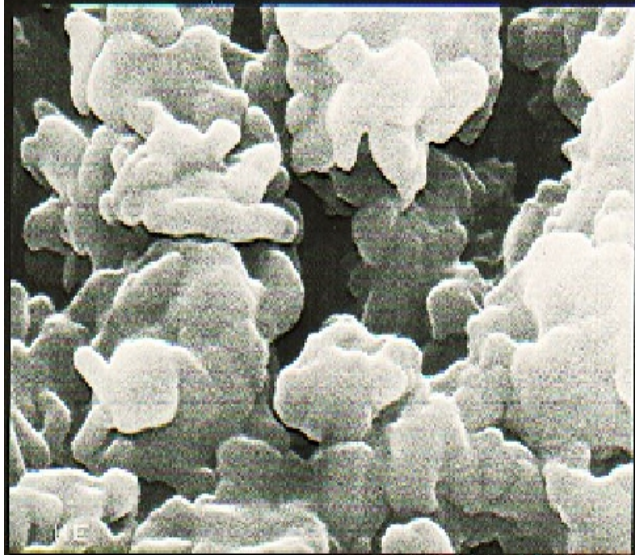


Figura 4.62. *Scanning* de la muestra HT [3/0/0/1], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de cobre.

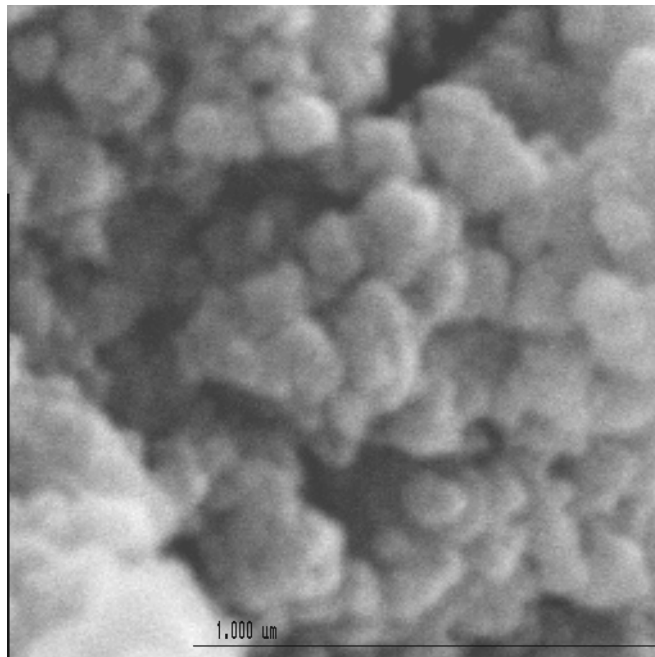


Figura 4.63. *Scanning* de la muestra HT [1/0/0/2], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de cobre.

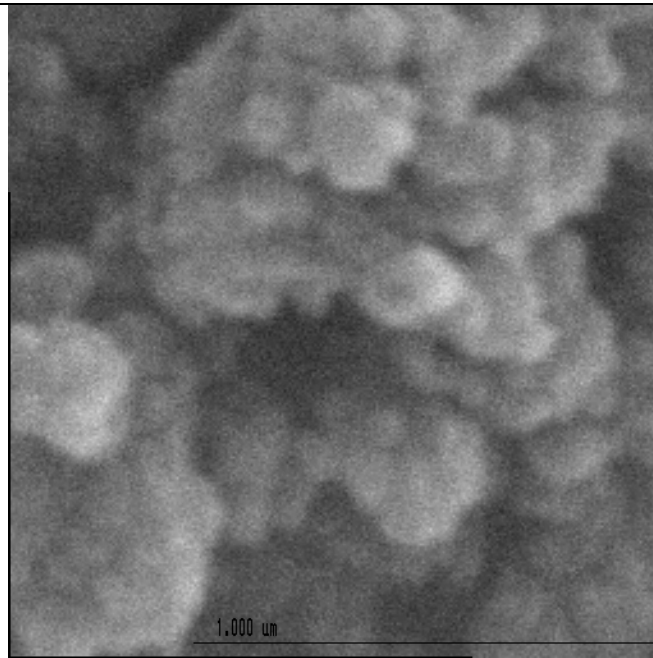


Figura 4.64. *Scanning* de la muestra HT [0/1/0/2], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de níquel.

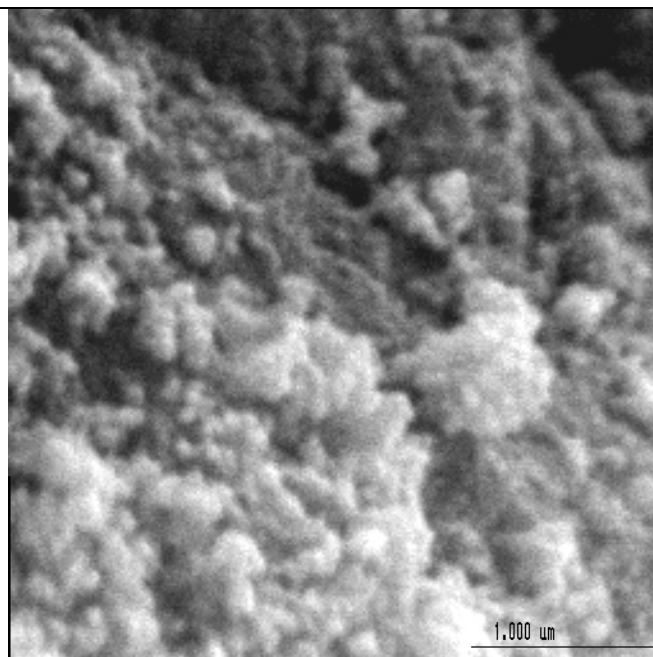


Figura 4.65. *Scanning* de la muestra HT [0/0/1/2], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de zinc.

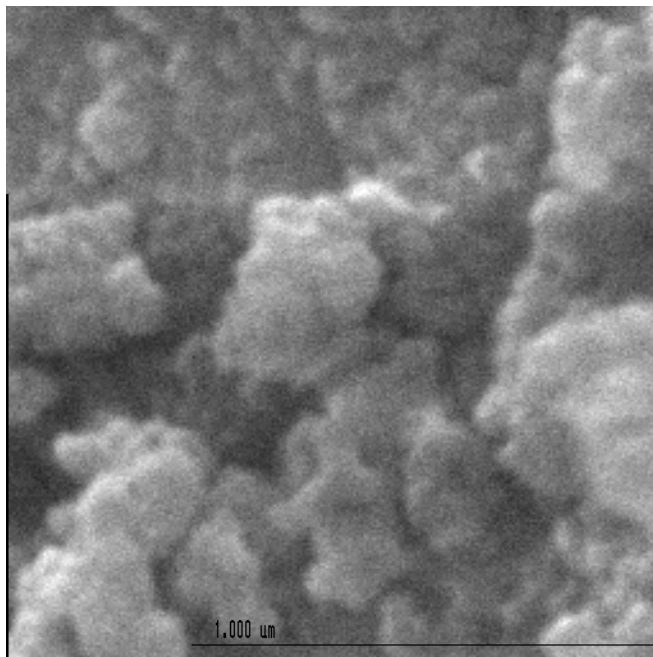


Figura 4.66. *Scanning* de la muestra HT [0,5/0,5/0/2], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de cobre y níquel.

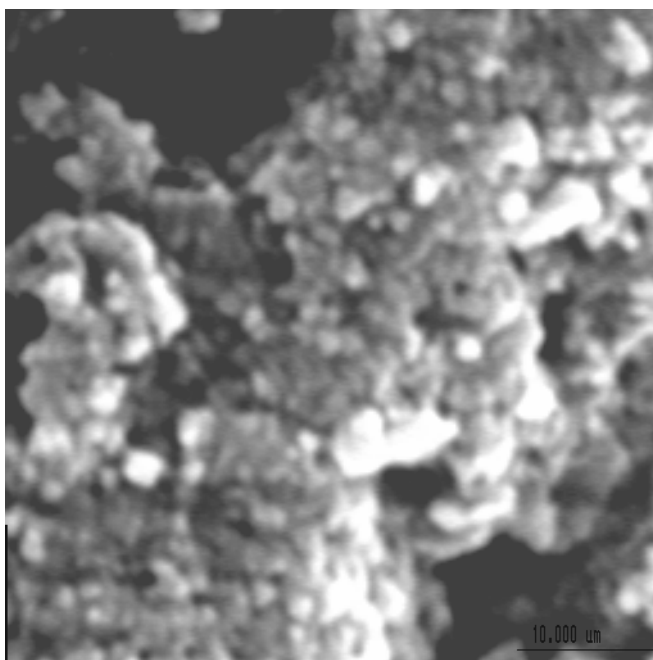


Figura 4.67. *Scanning* de la muestra HT [0,75/0/0,25/2], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de cobre y zinc.

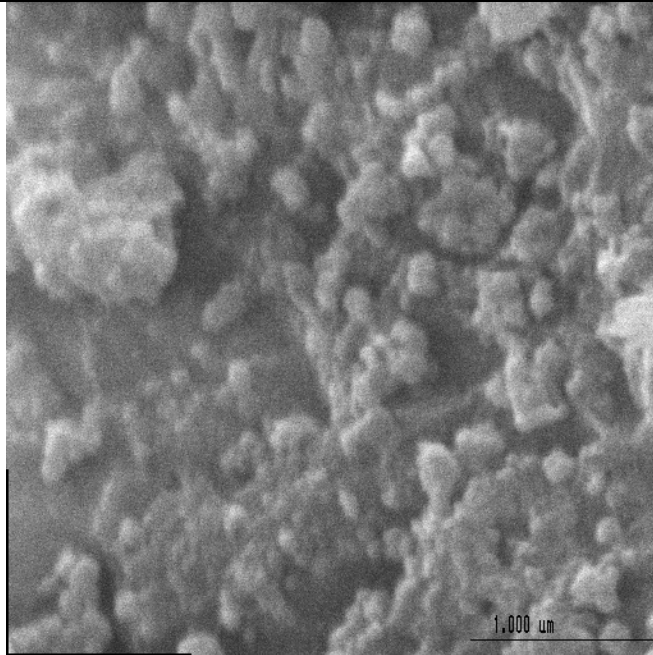


Figura 4.68. *Scanning* de la muestra HT [0/0,75/0,25/2], calcinada a 1023 K, donde se observa la textura de la espinela de níquel y zinc.

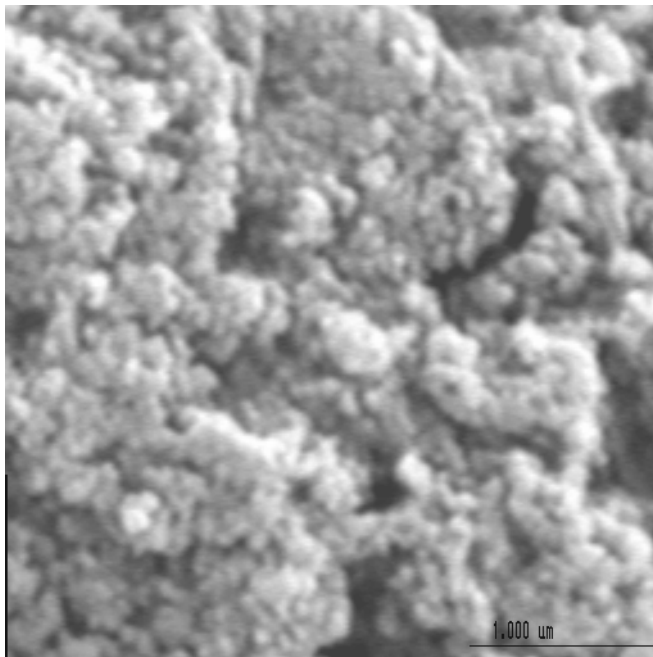


Figura 4.69. *Scanning* de la muestra HT [0,5/0,25/0,25/2], calcinada a 1023 °C, donde se observa la textura de la espinela de cobre, níquel y zinc.

4.2.2-Resultados obtenidos en la actividad catalítica de oxidación de fenol y 2-clorofenol de los catalizadores de coprecipitación preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita.

La vía sintética escogida para la obtención de las diferentes espinelas mixtas de cobre, níquel y zinc con elevada área superficial, ha sido por calcinación de precursores tipo hidrotalcita. Las hidrotalcitas de cobre y/o níquel y/o zinc y aluminio son hidroxicarbonatos de cobre y/o níquel y/o zinc y aluminio, obtenidos por coprecipitación en medio básico, a partir de los nitratos correspondientes y en presencia de carbonatos en el medio de precipitación. La presencia de carbonatos en la estructura de la hidrotalcita permitirá la obtención de elevadas áreas superficiales, incluso a elevadas temperaturas de calcinación.

Para realizar un estudio preliminar de la actividad catalítica de las hidrotalcitas sintetizadas, algunas de estas se han calcinado a diferentes

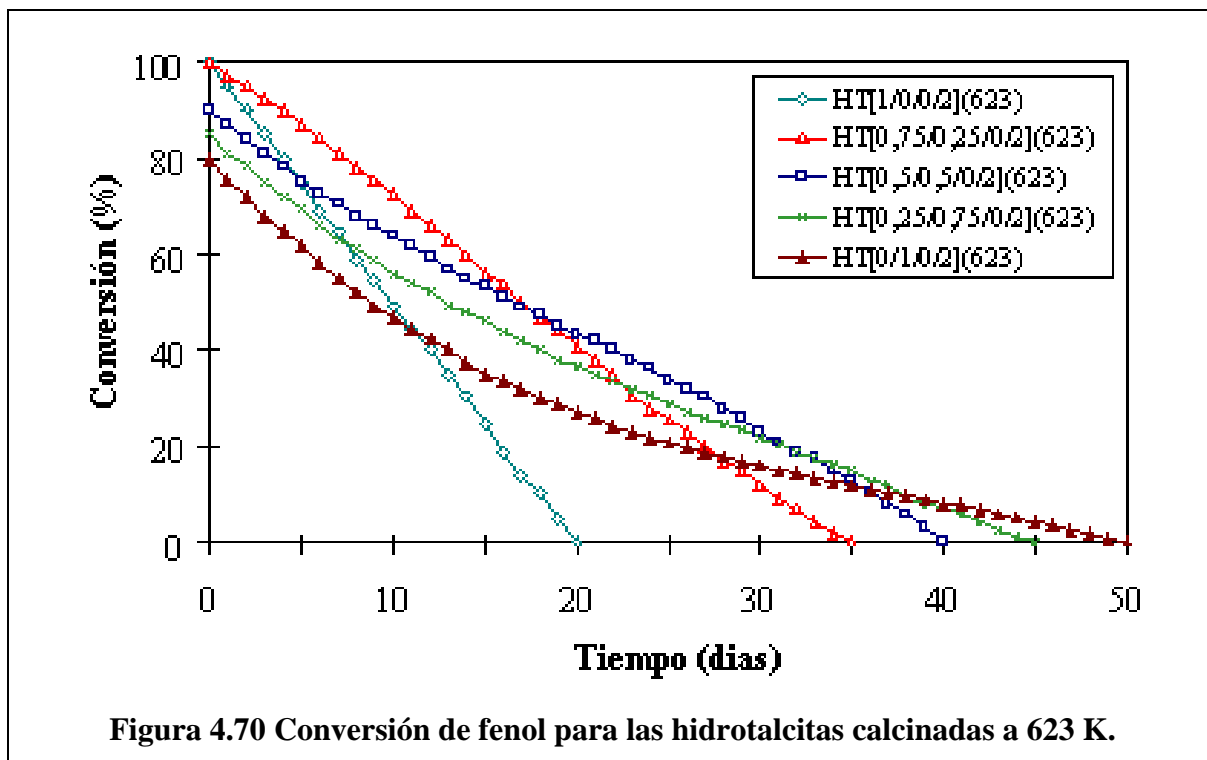
temperaturas (373 K, 623 K y 1023 K) para realizar la correspondiente prueba de actividad catalítica en el reactor en continuo operando en régimen de goteo (“Trickle”). Así se pudo observar que las hidrotalcitas calcinadas a 373 K apenas presentaban actividad catalítica. A esta temperatura de calcinación la estructura hidrotalcita está presente en la muestra y parece ser que esta sea la responsable de la ausencia de actividad catalítica.

En las figuras 4.70 y 4.71 se muestran la actividad catalítica correspondiente a algunas hidrotalcitas calcinadas a 623 K, con más o menos contenido molar en cobre o níquel respecto el aluminio o mezclas de cobre y níquel con una relación estequiométrica molar necesaria para llegar a la formación de la espinela correspondiente. A esta temperatura de calcinación los catalizadores presentan como fase activa inicial el óxido de cobre y/o el óxido de níquel, según corresponda, observándose por tanto la descomposición de la fase hidrotalcita a esta temperatura de calcinación, como se pudo observar en los correspondientes difractogramas de DRX. Como se puede observar en las figuras de actividad catalítica, todos los catalizadores calcinados a 623 K sufren una desactivación continua, tal y como se pudo ver en los catalizadores preparados por la vía de impregnación de óxido de cobre o de níquel sobre alúmina. El mecanismo de desactivación es también el mismo, en el caso de los catalizadores de cobre por la formación de la fase oxalato de cobre durante la reacción, y llegándose a una desactivación total del catalizador por la solubilización de todo el CuO, y en el caso de los catalizadores de níquel por la solubilización de todo el NiO. Se puede observar en las figuras que el tiempo necesario para llegar a la desactivación total de los catalizadores varía en función de la cantidad de cobre y/o de níquel de la hidrotalcita de partida o del área BET en los catalizadores que contienen sólo níquel. Así para la HT[1/0/0/2](623) el tiempo necesario para la desactivación total del catalizador

es de unos 20 días, mientras que en el otro extremo en contenido en cobre se encuentra la HT[3/0/0/1](623) que duró aproximadamente 30 días hasta desactivarse totalmente. En el caso de la HT[0/1/0/2](623) el tiempo necesario para llegar a la desactivación total es de 50 días mientras que en el caso extremo en contenido de níquel se encuentra la HT[0/3/0/1](623) que tarda 15 días en desactivarse totalmente.

Curiosamente mientras que en el caso de las hidrotalcitas de cobre es el contenido en cobre que hace aumentar el tiempo de actividad del catalizador, las hidrotalcitas de níquel, que son menos activas que las anteriores, el factor clave es el área del catalizador, así como la HT[0/1/0/2](623) tiene una área de 190 m²/g, la HT[0/3/0/1](623) tiene una área de 115 m²/g, lo cual supone una dispersión de níquel menos efectiva que en el primer caso y una lixiviación más rápida en el níquel.

Cuando las hidrotalcitas están formadas por una mezcla de cobre y níquel estequiométrica para la formación de la correspondiente espinela, el tiempo en llegar a la desactivación total de los catalizadores depende de los porcentajes molares de níquel introducido en el catalizador. Así para las HT[1/0/0/2](623), HT[0,75/0,25/0/2](623), HT[0,5/0,5/0/2](623), HT[0,25/0,75/0/2](623) y HT[0/1/0/2](623) el tiempo necesario para llegar a la desactivación total es de 20, 35, 40, 45 y 50 días, respectivamente.



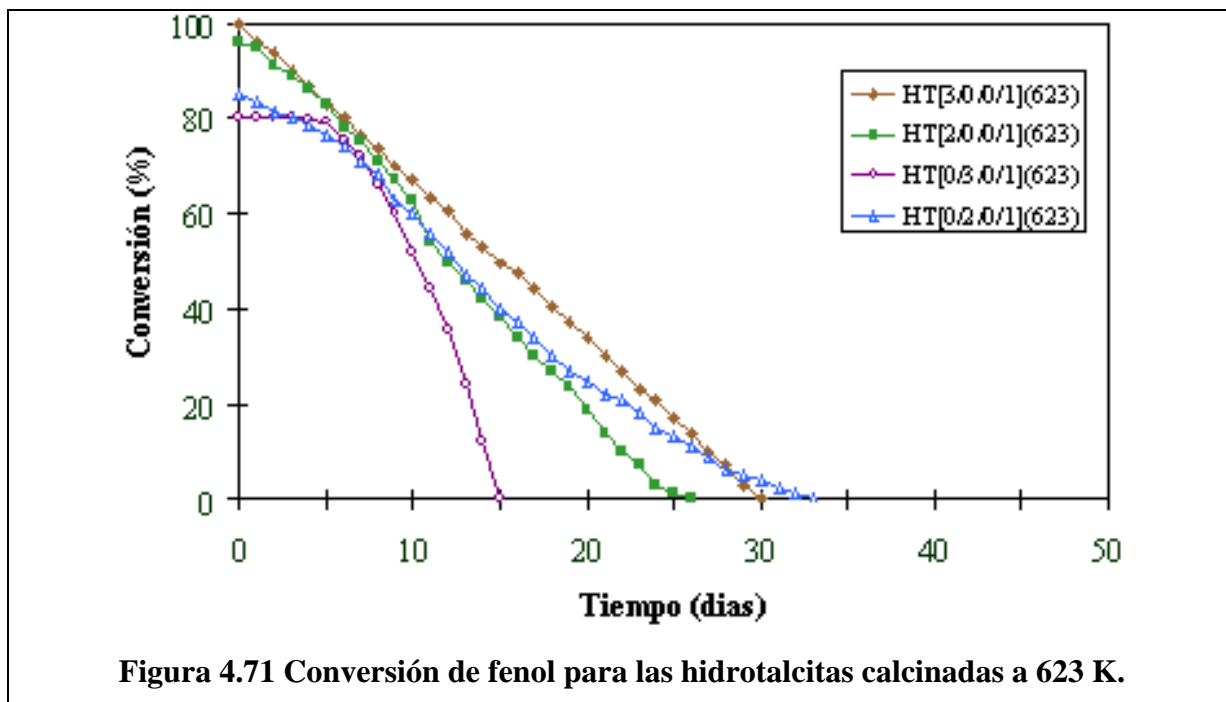


Figura 4.71 Conversión de fenol para las hidrotalcitas calcinadas a 623 K.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que para la obtención de catalizadores más estables es necesario aumentar la temperatura de calcinación, por encima de 973-1073 K, que es la temperatura de formación de la fase espinela de cobre. Por este motivo se han hecho experimentos catalíticos con catalizadores calcinados a 1023 K y se han utilizado tanto en el reactor “Trickle” como en el reactor semibatch. Los catalizadores calcinados a 1023 K serán lixiviados diversas veces con HCl (0,1M) antes de la prueba catalítica, para eliminar la fase en forma de óxido de los metales introducidos para la formación de la correspondiente espinela que se encontraba en exceso o bien que aún no había reaccionado con la alúmina. Después de la lixiviación los catalizadores han sido calcinados nuevamente a 1023 K durante 1 hora para eliminar el cloro presente en la muestra.

Con este último proceso se elimina el enmascaramiento que podría dar la fase oxidada en la prueba catalítica, y sobretodo la contribución en fase

homogénea de los óxidos metálicos disueltos en el medio de reacción cuando se realice las pruebas catalíticas en un reactor semibatch.

A partir de este momento experimental se realizará la oxidación catalítica de efluentes que contienen fenol o 2-clorofenol, usando tanto el reactor en continuo operando en régimen de goteo (“Trickle”), y en un reactor semibatch (“Slurry”) con la fase gas (aire) operando en continuo.

El primero de estos efluentes, el fenol, ya ha sido tratado en la primera fase del trabajo experimental con el uso de catalizadores por vía impregnación, que se optimizará con el uso de nuevos catalizadores sintetizados por vía de las hidrotalcitas. Estos últimos también serán utilizados en los dos tipos de reactores para oxidar catalíticamente el 2-clorofenol.

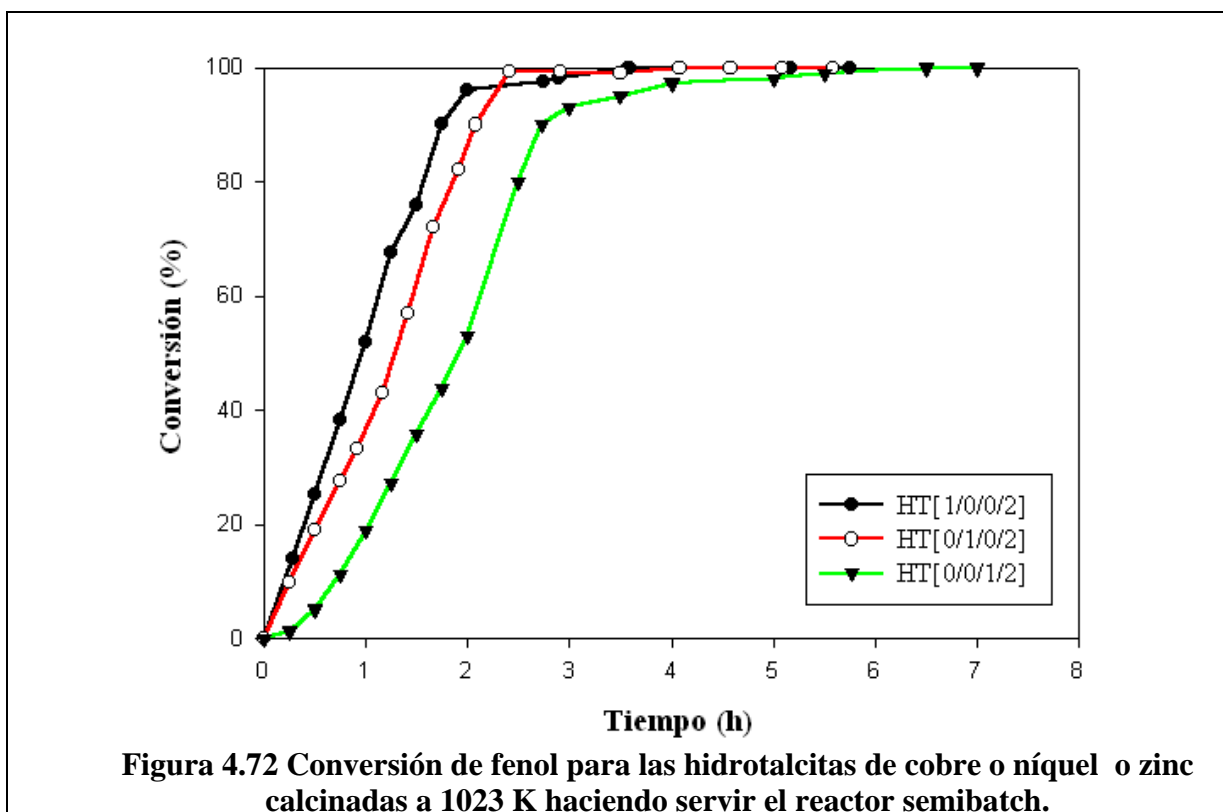
4.2.2.1-Resultados obtenidos en la actividad catalítica de oxidación de fenol.

4.2.2.1.1-Actividad catalítica de oxidación de fenol realizado en el reactor Semibatch.

Las diferentes espinelas sintetizadas se pueden dividir en tres grandes grupos según la composición química que presentan: las espinelas mixtas de cobre y níquel, las espinelas mixtas de cobre y zinc y las espinelas mixtas de níquel y zinc. En las figuras 4.72, 4.73, 4.74 y 4.75 se muestran las curvas de actividad catalítica hacia la oxidación del fenol de las diferentes espinelas obtenidas vía precursor hidrotalcita realizados en un reactor semibatch, flujo de gas en continuo.

Como se puede observar en la figura 4.72, la actividad catalítica de la espinela de zinc hacia la oxidación del fenol es menor que la de la espinela de

níquel, y este presenta una actividad catalítica menor que la de la espinela de cobre.



Tal y como se puede ver a la gráfica 4.73, cuando las espinelas están formadas por una mezcla de níquel y zinc, la actividad catalítica aumenta cuando la proporción molar de níquel introducido a la hidrotalcita de partida para la formación estequiométrica de la correspondiente espinela es más grande, de tal manera que cuando la relación de níquel es superior a la de zinc, su actividad catalítica se aproxima a la correspondiente a la espinela de níquel, y con menor proporción de níquel, es decir mayor proporción de zinc, la actividad catalítica observada es muy parecida a la que daría la espinela de zinc. En esta serie de espinelas el tiempo que necesitan para conseguir la conversión total de fenol está comprendido dentro del intervalo de 5-6 h.

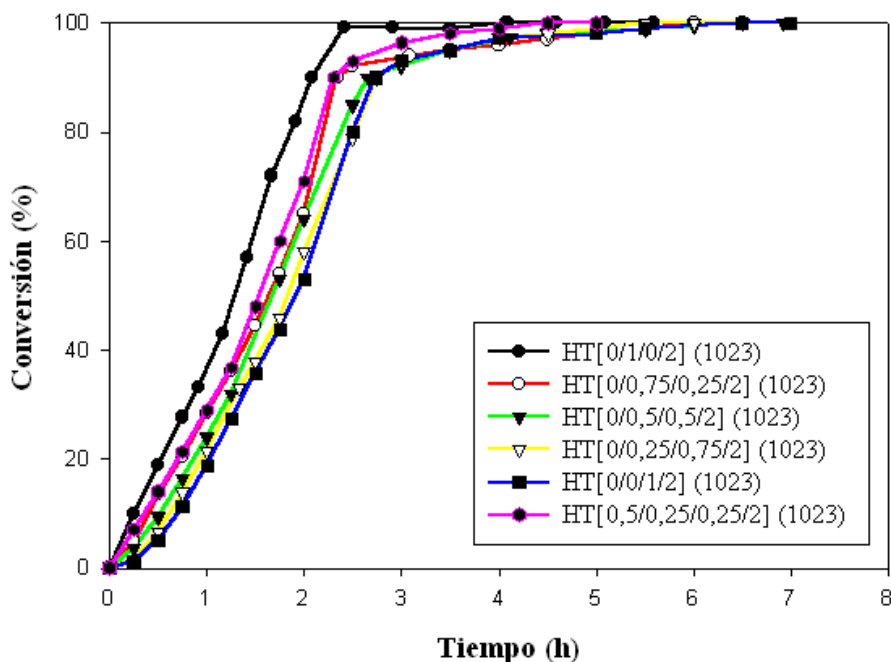


Figura 4.73 Conversión de fenol para las hidrotalcitas mixtas de níquel y zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor semibatch.

La serie de espinelas de cobre y zinc presentan un comportamiento análogo al observado en los catalizadores espinelas de níquel y zinc, como se puede observar en la figura 4.74, en este caso a medida que el contenido en cobre aumenta, la actividad catalítica del catalizador es superior, observando el efecto contrario al aumentar el contenido de zinc en catalizador. El tiempo necesario para llegar a la conversión total del fenol en esta serie se encuentra dentro del rango de 3-5 h. Curiosamente los catalizadores HT[0,75/0/0,25/2](1023) y HT[0,5/0/0,5/2](1023) presentan una curva de actividad parecida, aunque los contenidos de cobre y zinc son diferentes, la posible explicación de este comportamiento podría ser debido a los valores de área BET que presentan ambos catalizadores (75 y 86 m²/g, respectivamente). El segundo catalizador al presentar una área superior al primero tiene más dispersa la espínela de cobre, aunque tiene un contenido en cobre inferior, lo cual hace que sea más activo frente la oxidación del fenol.

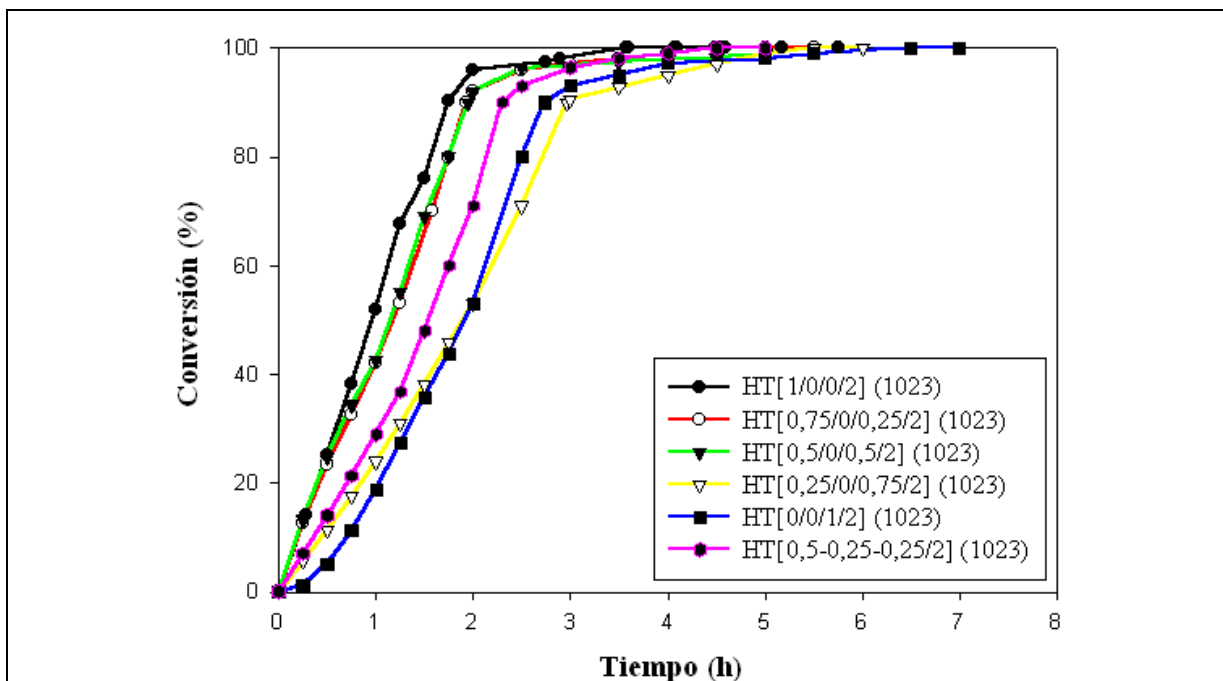


Figura 4.74 Conversión de fenol para las hidrotalcitas mixtas de cobre y zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor semibatch.

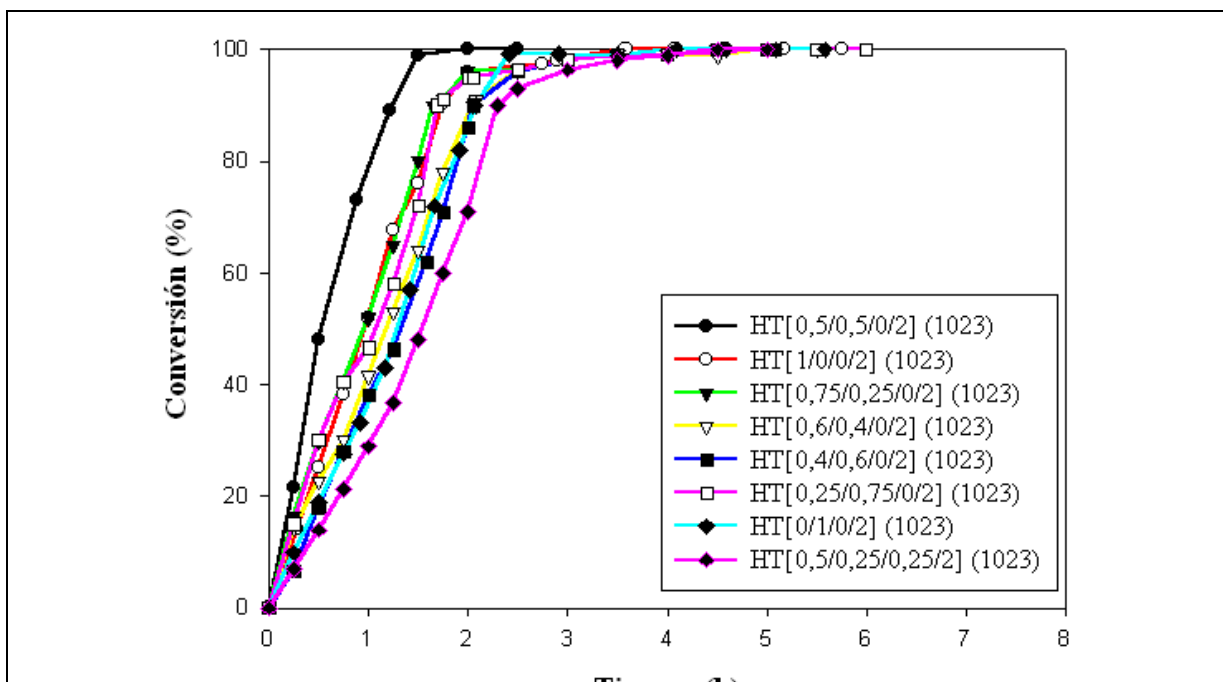


Figura 4.75 Conversión de fenol para las hidrotalcitas mixtas de cobre y níquel calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor semibatch.

La última serie de catalizadores, las espinelas de cobre y níquel, son los más activos de todos los catalizadores sintetizados, ya que el tiempo necesario

para llegar a la conversión final del fenol está dentro del intervalo de tiempo de 1,5-3 h, como se puede ver en la figura 4.75. Generalizando, también en estos catalizadores se observa un aumento de actividad catalítica en función de la proporción de cobre en forma de espinela presente en el catalizador, pero, sorprendentemente el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) es el que presenta más actividad catalítica de toda la serie, incluso supera la actividad catalítica del catalizador HT[1/0/0/2](1023), que es el que tiene una actividad más grande respecto a las espinelas de níquel HT[0/1/0/2](1023) y zinc HT[0/0/1/2](1023), tal y como se ha observado en la figura 4.72. Parece ser que la unión de las espinelas de cobre y níquel en un mismo catalizador tiene un efecto sinérgico potenciador en la actividad catalítica de la oxidación del fenol, más grande que si actuara por separado. Como se puede observar, la proporción de estas espinelas es importante con el fin de obtener este efecto, ya que por encima o por debajo de las proporciones $Cu/Al=Ni/Al=0,25$, la actividad del catalizador se comporta en función sólo del contenido en cobre en forma de espinela .

El análisis por difracción de rayos X de todos los catalizadores muestra que la única fase cristalina detectada antes, durante y después de la reacción es la espinela de cobre y/o níquel y/o zinc, aunque se ha podido observar que al final de la reacción las correspondientes espinelas va perdiendo su cristalinidad inicial, posiblemente debido al proceso hidrotérmico a que están sometidos los catalizadores durante la reacción debido a la elevada relación de líquido respecto a la masa de catalizador y las condiciones de operación (presión y temperatura) en la que se desarrolla la reacción. A pesar de este efecto que modifica la cristalinidad de las espinelas, parece ser que las espinelas pueden ser unos catalizadores estables para la oxidación del fenol haciendo servir un reactor semibatch.

4.2.2.1.2-Actividad catalítica de oxidación de fenol realizado en el reactor en continuo (Trickle).

De la misma manera que se realizaron los tests de actividad catalítica en un reactor semibatch usando los catalizadores que tienen como fase activa los diferentes tipos de espinelas, se ha procedido a realizar los tests de actividad catalítica en un reactor en continuo tipo “Trickle”. Los resultados de estas pruebas catalíticas se presentan en las figuras 4.76, 4.78, 4.80 y 4.82, donde se muestran las curvas de actividad catalítica realizado en el reactor en continuo de las diferentes espinelas sintetizadas a partir de las hidrotalcitas calcinadas a 1023 K.

Como característica general se puede observar en todas las Figuras que los catalizadores presentan estabilidad frente la oxidación del fenol en las condiciones de operación, y que la conversión final obtenida de los diferentes catalizadores después de 15 días de operación depende de los metales de transición introducidos en los catalizadores.

Como se puede observar en la figura 4.76 y en la figura 4.77, las espinelas de cobre son las que presentan una conversión final de fenol más grande que el resto de espinelas (níquel o zinc). En las Figuras se puede ver que el catalizador HT[3/0/0/2](1023) es el más activo con una conversión final de 65% y un TOC eliminado de 52 %, superando su homólogo, HT[1/0/0/2](1023), que llega a una conversión final de fenol del 55% y un TOC eliminado de 43%. Este comportamiento podría ser explicado teniendo en cuenta que no toda el área superficial medida per área BET fuese superficie de espinela de cobre y que puede haber parte de la superficie que fuese de alúmina. Por tanto, como la HT[3/0/0/2](1023) es la hidrotalcita que contiene un porcentajes más elevados de cobre, sería esta hidrotalcita en la que se habría producido, en mayor extensión, la reacción entre el CuO y la Al₂O₃ durante la etapa de calcinación y

consecuentemente sería el catalizador con mayor superficie específica de espínela de cobre.

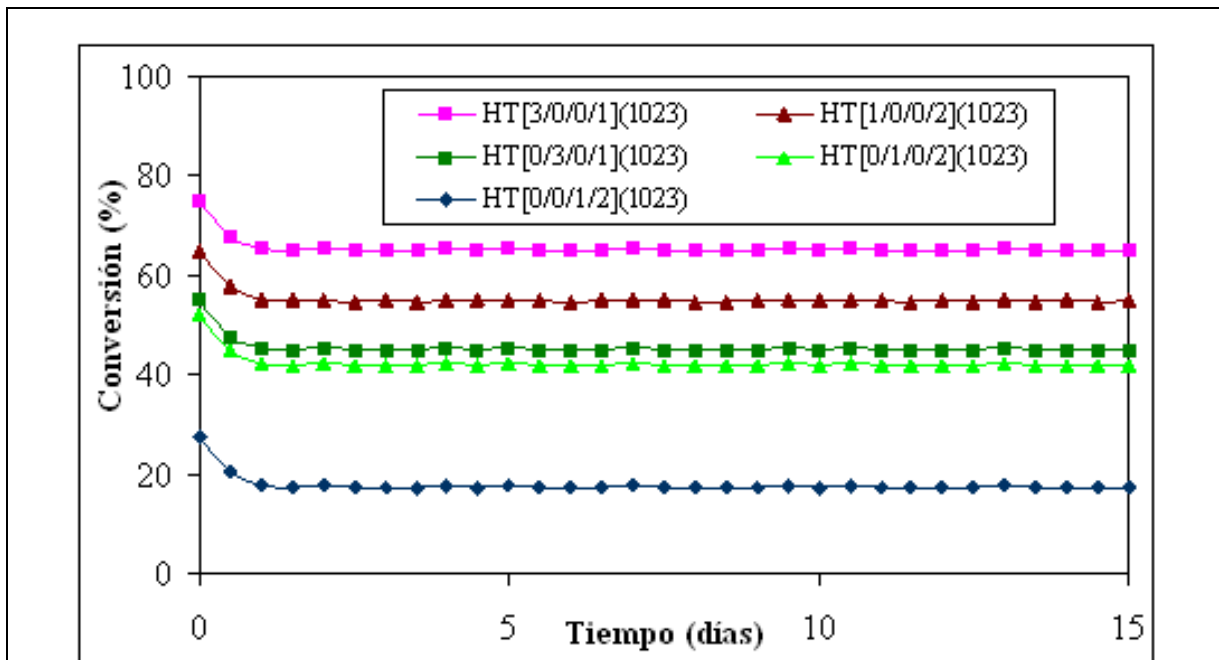


Figura 4.76 Conversión de fenol para las hidrotalcitas de cobre o níquel o zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor en continuo.

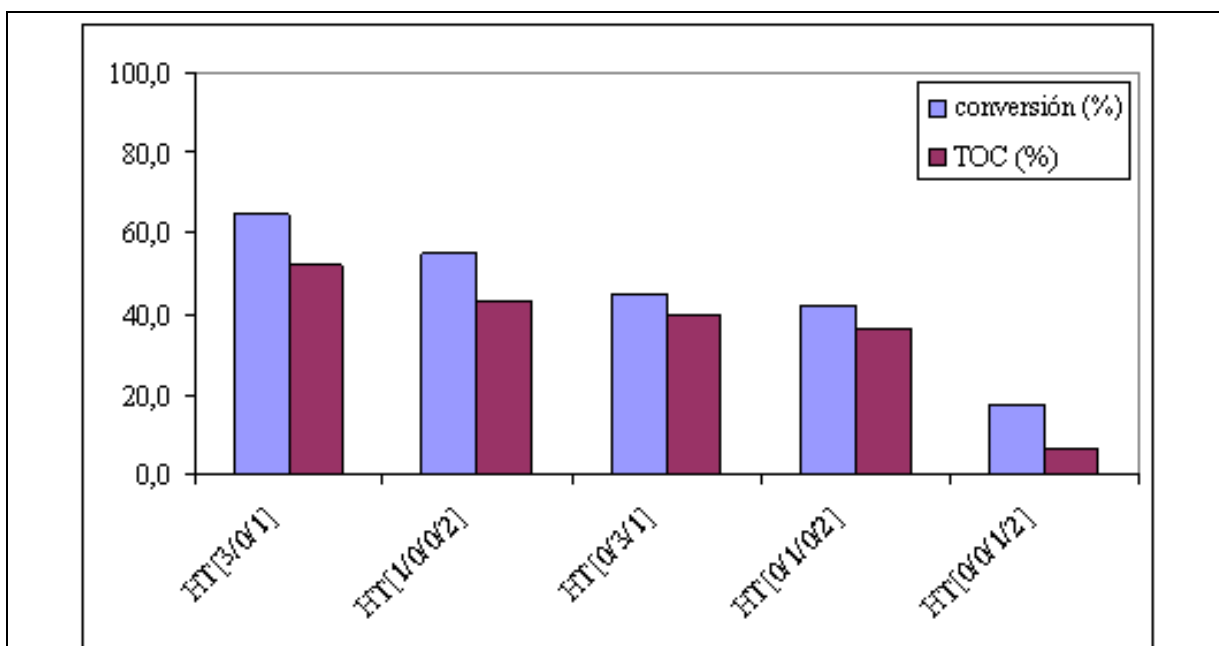
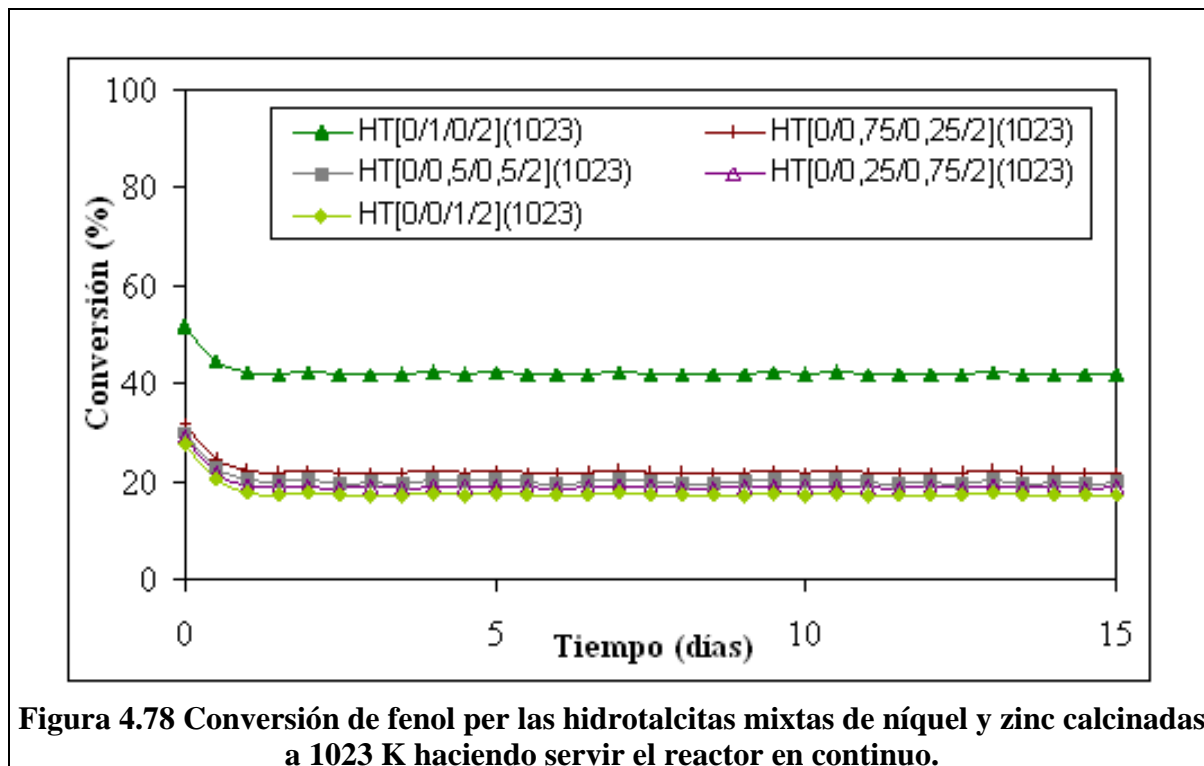
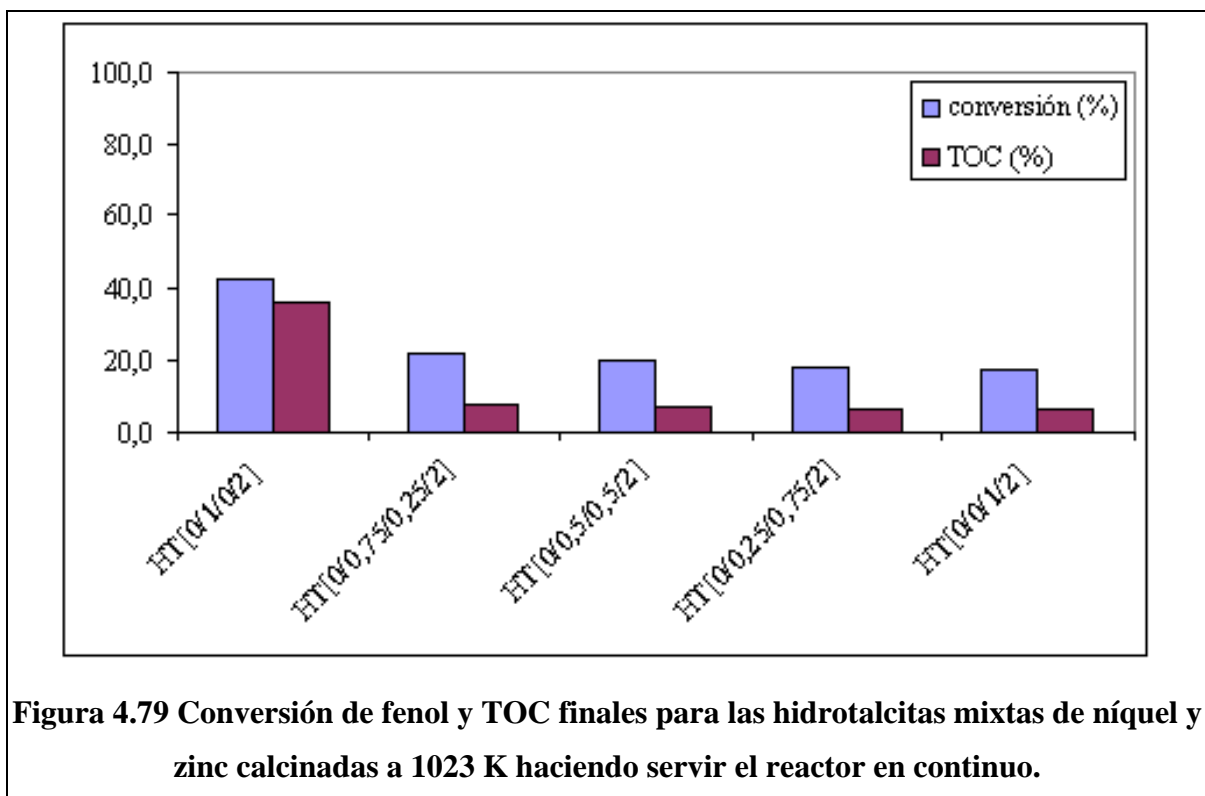


Figura 4.77 Conversión de fenol y TOC finales para las hidrotalcitas de cobre o níquel o zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor en continuo.

Los catalizadores más activos, después de las espinelas de cobre, son las espinelas de níquel, obteniendo conversiones finales de fenol para las muestras HT[0/3/0/1](1023) y HT[0/1/0/2](1023) de 45 y 42 % y un TOC eliminado de 39,6% y 36,1%, respectivamente. Aunque el contenido de níquel en el primer catalizador es superior que en el del segundo, las conversiones y TOC eliminado obtenidos son muy similares. El catalizador menos activo corresponde a la espinela de zinc, con una conversión final de fenol de 17,5 % y un TOC eliminado de 6,1%. Observando los productos de reacción correspondientes a las muestras de salida del reactor usando este catalizador, se puede ver una gran presencia tanto de quinonas como de ácidos carboxílicos, y por tanto no es selectivo respecto a alguno de los productos de reacción, mientras que en el caso de las espinelas de níquel, aunque no presentan una gran actividad hacia la conversión del fenol si que la tiene hacia los ácidos carboxílicos, mientras que en el caso de las espinelas de cobre tienen más actividad hacia la conversión de fenol pero no hacia los ácidos carboxílicos.





En la figura 4.78 se pueden observar las conversiones finales obtenidas con los catalizadores de espinelas de níquel y zinc, mientras que en la figura 4.79 se pueden observar las conversiones y TOC eliminado finales. Estos catalizadores obtienen una conversión de fenol y un TOC eliminado finales dentro del rango de 22-19 % y 7,7-6,3%, respectivamente, resultados inferiores a los obtenidos con el catalizador de espinela de níquel HT[0/1/0/2](1023) con una conversión de fenol y TOC eliminado finales de 42% y 36,1%, respectivamente, y ligeramente superiores a los obtenidos con el catalizador de zinc HT[0/0/1/2](1023) con una conversión de fenol y TOC eliminado finales de 17,5% y 6,1%, respectivamente. Tal y como se pudo ver en las correspondientes pruebas experimentales usando el reactor semibatch, la actividad catalítica de estos catalizadores de espinelas de níquel y de zinc aumenta ligeramente cuando el contenido de níquel introducido en la hidrotalcita de partida.

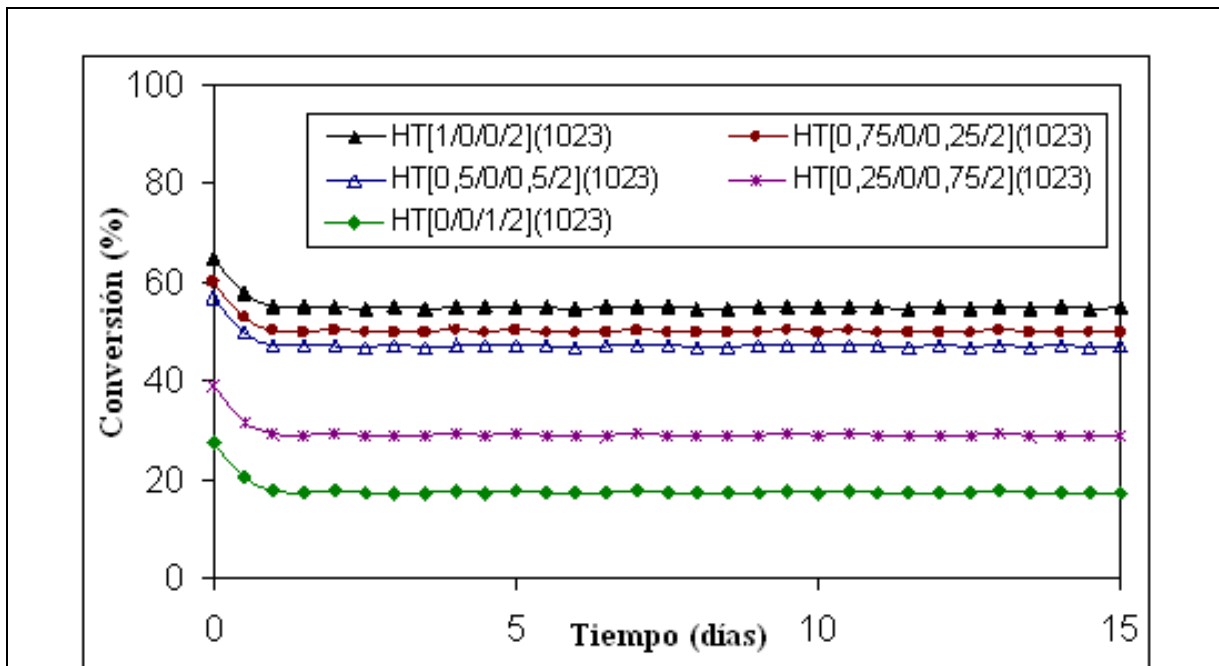


Figura 4.80 Conversión de fenol para las hidrotalcitas mixtas de cobre y zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor en continuo.

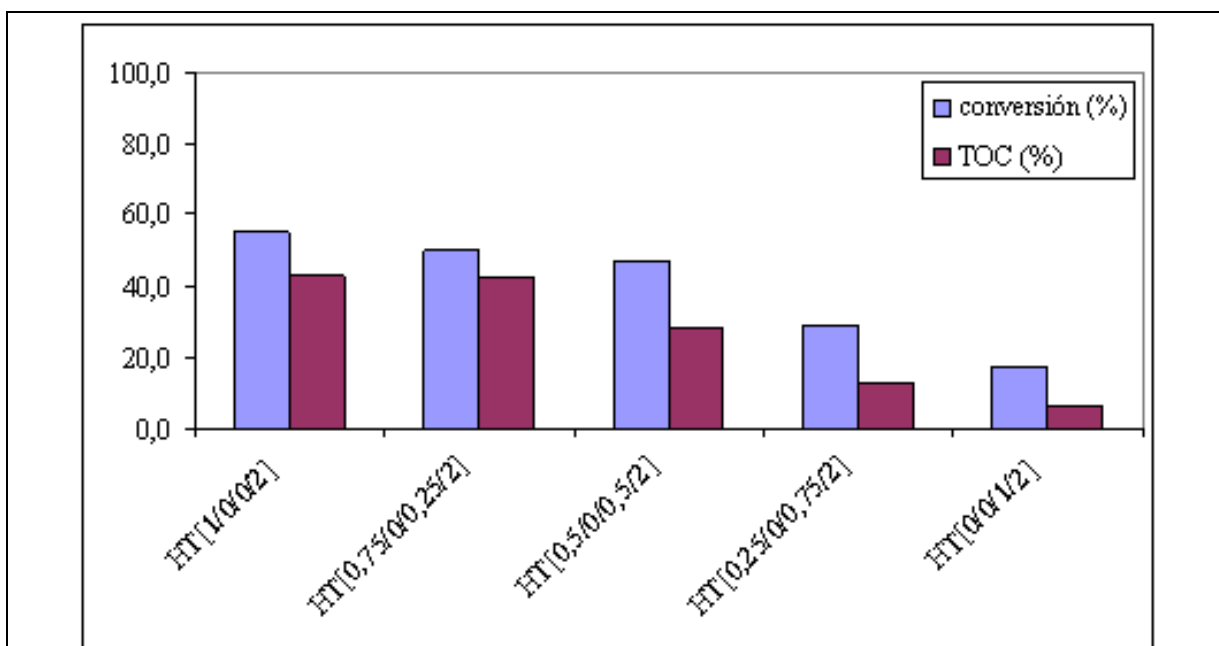
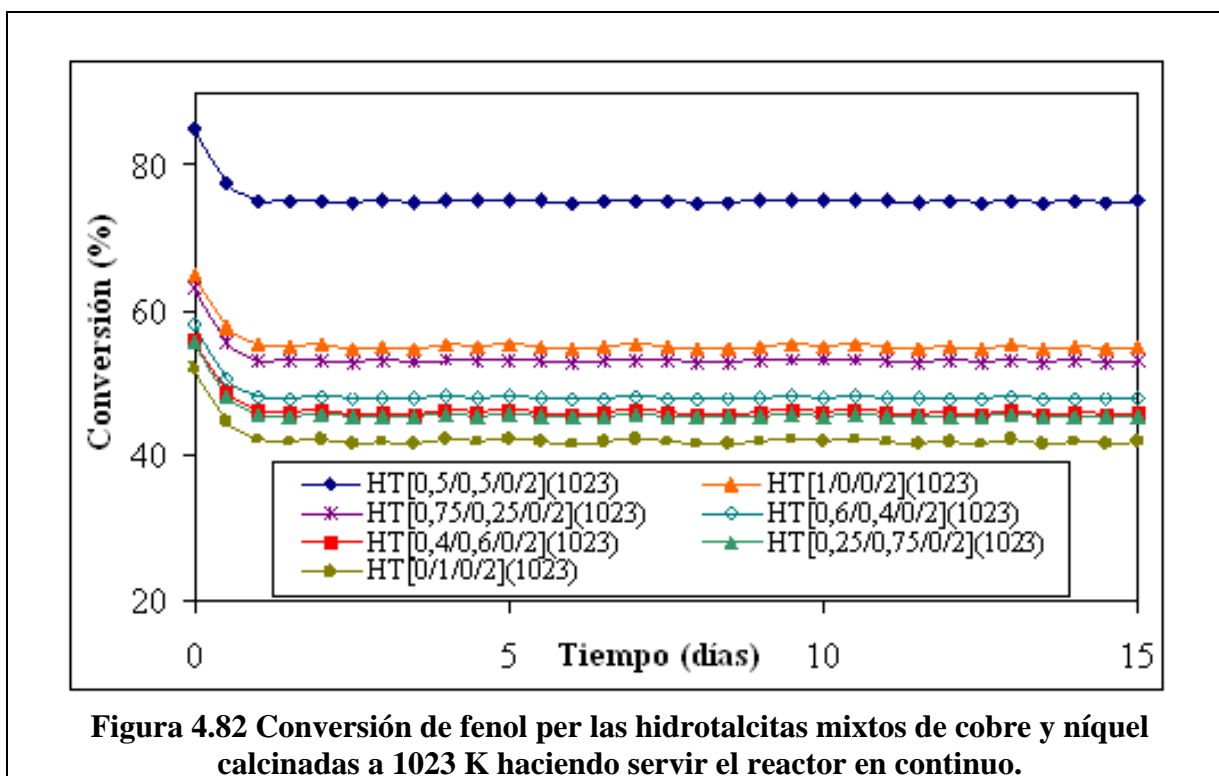
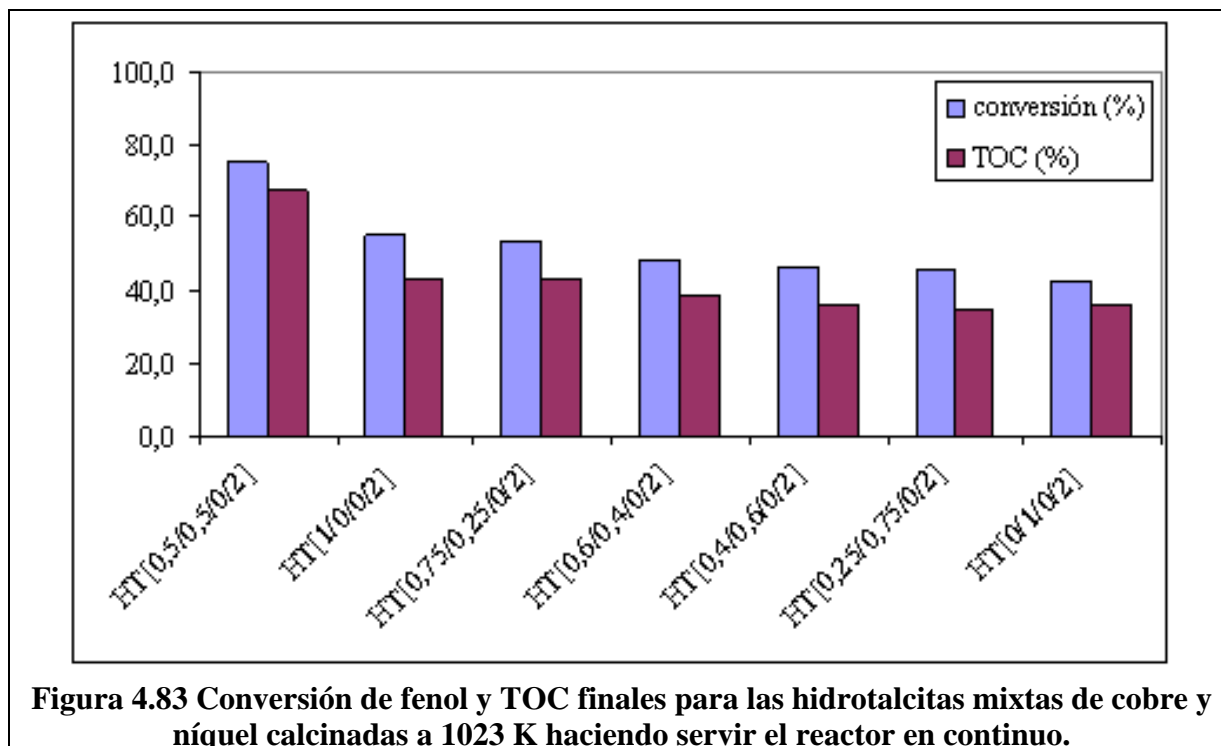


Figura 4.81 Conversión de fenol y TOC finales per las hidrotalcitas mixtos de cobre y zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor en continuo.

Las actividades catalíticas correspondientes a las espinelas mixtas de cobre y zinc sobre la conversión del fenol se puede ver en la figura 4.80, y en la figura

4.81 la conversión y el TOC eliminado finales obtenidos con estos catalizadores. En estas dos gráficas se puede observar el mismo efecto visto anteriormente con los catalizadores de níquel y zinc, es decir, que se produce el aumento de la conversión al aumentar el contenido en cobre en la hidrotalcita de partida calcinada a 1023 K, tal y como se pudo observar también en los experimentos realizados con el reactor semibatch. Usando el reactor en continuo, el rango de conversiones de fenol y TOC eliminado finales obtenidos con estos catalizadores se encuentran dentro del intervalo 50-29% y 42,5-13,1%, respectivamente.





En la figura 4.82 se pueden ver las conversiones obtenidas con las espinelas de cobre y níquel, y en la figura 4.83 la conversión y TOC eliminado finales para estos catalizadores usando el equipo en continuo. Generalizando, se puede observar que entre los metales activos utilizados en la síntesis de las correspondientes hidrotalcitas existe una relación entre la conversión obtenida al final del experimento y la composición de la hidrotalcita, de tal manera que a medida que el contenido en cobre aumenta, también lo hace la conversión de fenol, de hecho estas observaciones ya se pudieron observar cuando los experimentos con estos tipos de catalizadores se realizaron en un reactor semibatch, obteniéndose conversiones de fenol y TOC eliminado finales que se encuentran dentro del intervalo de 75-45,5% y 67,5-34,6%, respectivamente. Sorprendentemente, como pasó en los experimentos realizados en el reactor semibatch, la mayor conversión y TOC eliminado obtenido fue con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023), y no con el HT[1/0/0/2](1023). En este caso también se podría afirmar que la unión de las espinelas de cobre y níquel en un

mismo catalizador tiene un efecto sinérgico que aumenta la actividad catalítica de la oxidación del fenol, y es más grande que si actuaran los dos por separado. Este efecto de aumentar la actividad catalítica del catalizador depende de cuales sean las proporciones utilizadas en la síntesis de la hidrotalcita, ya que por encima o por debajo de las proporciones $\text{Cu/Al}=\text{Ni/Al}=0,25$, la actividad del catalizador se comporta en función sólo del contenido en cobre en forma de espinela.

Por último, el catalizador $\text{HT}[0,5/0,25/0,25/2](1023)$ consiguió una conversión final de fenol y un TOC final eliminado del 32 % y del 22,5 %, respectivamente, obteniendo unos resultados inferiores a los obtenidos con el catalizador $\text{HT}[1/0/0/2](1023)$ (55% y 43%, respectivamente) e incluso inferiores a los obtenidos con el catalizador $\text{HT}[0/1/0/2](1023)$ (42% y 36%, respectivamente), sólo supera el catalizador $\text{HT}[0/0/1/2](1023)$ (17,5% y 6%, respectivamente), que recordando los resultados obtenidos tanto con el reactor semibatch o el continuo, se obtienen los peores resultados de toda la serie de catalizadores sintetizados. Con estos resultados se puede concluir que la presencia en el catalizador de la fase de espinela de zinc no contribuye a la oxidación del fenol y de los diferentes intermedios de reacción que se producen en la reacción por sí misma, sino que perjudica, tal y como se pudo observar en la oxidación del fenol usando catalizadores con espinelas mixtas de cobre y zinc o de níquel y zinc, donde la fase de espinela de cobre o níquel era la responsable de la mayor proporción de conversión y TOC eliminado de los efluentes de partida.

Las espinelas utilizadas como catalizadores fueron analizadas antes y después de reacción por difracción de rayos X, y los resultados revelan que en todos la única fase cristalina detectada ha sido la espinela de cobre y/o níquel y/o zinc, según corresponda.

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores antes y después de la reacción de oxidación catalítica y los resultados obtenidos en los experimentos de actividad catalítica, se puede afirmar que los materiales utilizados como catalizador que contienen la fase espinela son estables en las condiciones de trabajo en el reactor en continuo. Este comportamiento no fue observado en los catalizadores de impregnación calcinados a 673 K, ya que el óxido de cobre soportado estaba lo suficientemente libre como para dar lugar a otras reacciones secundarias que disminuyen la actividad y efectividad del catalizador, es decir, la formación del oxalato de cobre durante y al final del experimento catalítico. Los difractogramas de DRX no detectan la formación del oxalato de cobre sobre la superficie del catalizador después del test catalítico cuando se parte de las las espinelas de cobre, lo cual es indicativo que el cobre está fuertemente enlazado a la estructura de la espinela, lo cual imposibilita la reacción de los intermedios de reacción (ácido oxálico) con el cobre de la espinela para formar el oxalato de cobre.

4.2.2.1.3-Estudio de la estabilidad en la actividad catalítica de oxidación de fenol utilizando el reactor semibatch.

En el primer capítulo de este trabajo experimental, se comentaron los resultados obtenidos en anteriores estudios de investigación sobre la oxidación catalítica de compostos orgánicos en un reactor batch utilizando diferentes catalizadores. De estos estudios se pudo concluir primeramente que la pérdida de actividad catalítica de los catalizadores, que principalmente corresponden a catalizadores de cobre u otros óxidos de metales de transición soportados, se debía a la solubilización de los óxidos metálicos y por tanto la reacción

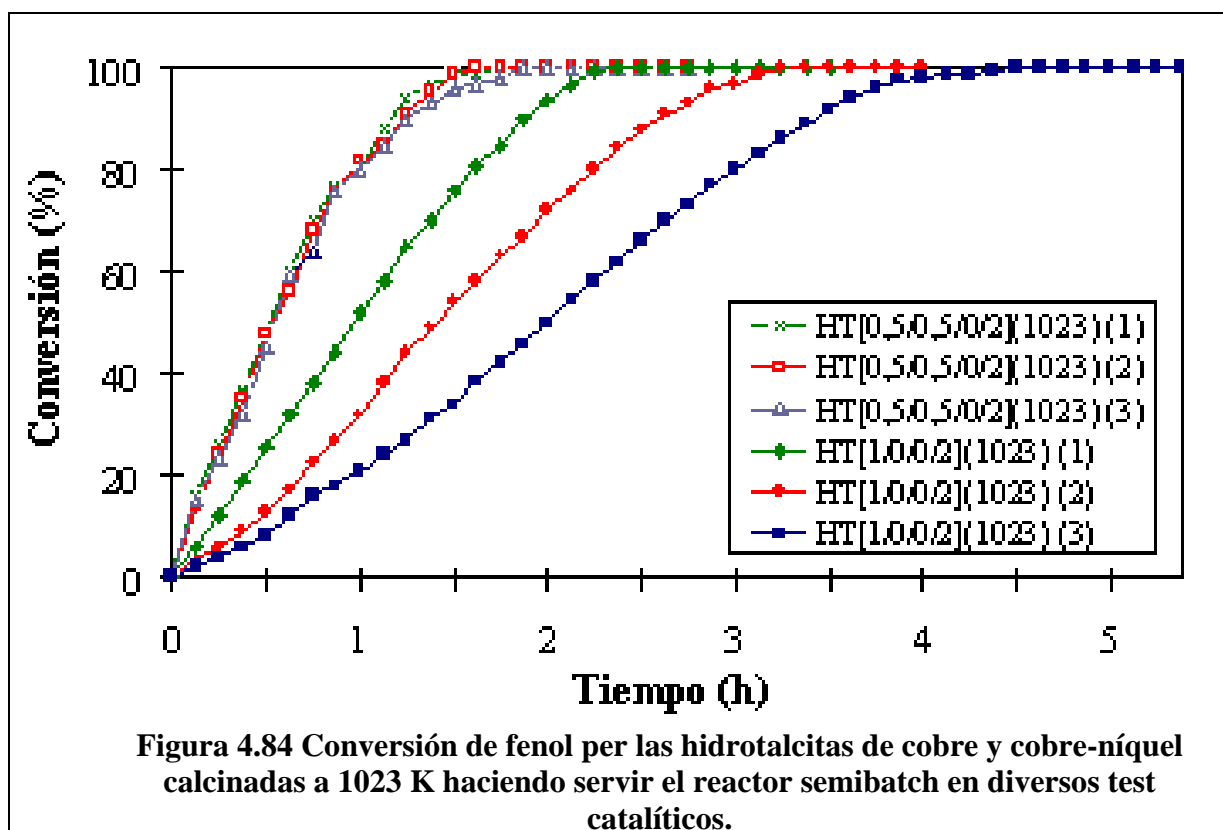
catalítica global está gobernada por dos componentes, la heterogénea y la homogénea, y por tanto al realizar otra prueba con el mismo catalizador usado, los resultados obtenidos divergían de la anterior, bien sea por una menor cantidad de óxido metálico presente en el catalizador, que contribuye en la componente heterogénea, o bien que al partir de un catalizador usado de menor carga de óxido metálico, la cantidad que se podría solubilizar en el medio de reacción es menor y por tanto la contribución de la componente homogénea también puede serlo. En segundo lugar, durante el proceso de oxidación catalítica se producen intermedios de reacción que dan lugar a la formación de productos poliméricos los cuales se depositan sobre la superficie del catalizador e inhiben los centros activos del catalizador. (257-272)

Por los motivos anteriormente comentados, se hacía imprescindible examinar la estabilidad de estos catalizadores realizando diversos tests de actividad catalítica sin cambiar de catalizador en el reactor semibatch.

Para realizar esta prueba de estabilidad se han escogido los catalizadores con la fase espinela, obtenidos por la vía precursor hidrotalcita, que dieran los mejores resultados frente a la conversión utilizando un reactor semibatch, es decir, los que necesitan utilizar menos tiempo para completar la oxidación total del fenol.

En un apartado anterior, donde se ha realizado un estudio de oxidación del fenol en un reactor semibatch utilizando diferentes catalizadores con fase espinela, se ha podido comprobar que los catalizadores con fase espinela con más actividad catalítica sobre la oxidación del fenol corresponden a los catalizadores HT[0,5/0,5/0/2](1023) y HT[1/0/0/2](1023), los cuales se utilizarán diversas veces cambiando sólo la solución de fenol de 5000 ppm a tratar. El resultado de esta estabilidad catalítica se muestra en la figura 4.84, en la cual se puede observar que transcurridas tres pruebas catalíticas el catalizador

HT[1/0/0/2](1023) va perdiendo actividad catalítica sucesivamente, mientras que el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene su actividad.



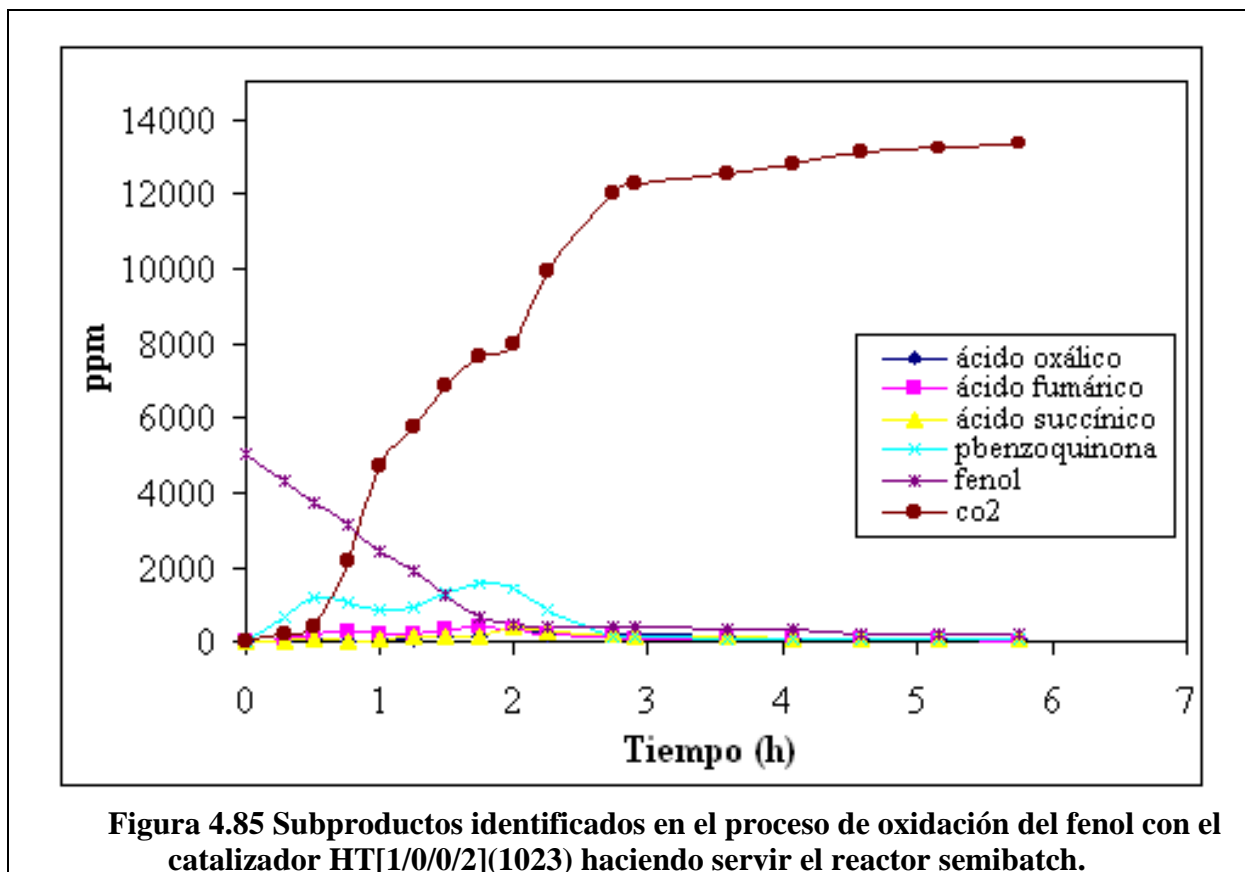
Para identificar cual es la causa de la desactivación progresiva del catalizador HT[1/0/0/2](1023), las aguas resultantes del proceso de oxidación han sido analizadas con el equipo de absorción atómica para detectar los

posibles metales disueltos en ellas. El resultado de los análisis fueron negativos, por lo cual no existe un efecto de solubilización de la fase activa que sea responsable de la pérdida de actividad del catalizador.

Para obtener más información sobre los catalizadores al final del proceso de reacción, los catalizadores usados fueron analizados per DRX. Los difractogramas de DRX revelan que el catalizador usado HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene la fase espinela inicial, pero con menos cristalinidad que la muestra sin usar, pero el catalizador usado HT[1/0/0/2](1023) es casi amorfo, mientras que la muestra del mismo catalizador sin utilizar se puede observar la presencia de la fase espinela de cobre.

Este fenómeno se podría explicar a partir de los intermedios de reacción que se van generando en el medio de reacción dependiendo de la naturaleza del catalizador usado ([274](#), [333](#)) (Figura 4.11). Así, la espinela de cobre se presenta muy efectiva para la oxidación del fenol, pero no tanto para las quinonas y ácidos carboxílicos que se producen como intermedios en una gran cantidad, en cambio la espinela de níquel es muy efectiva sobre los ácidos carboxílicos, pero no tanto para la oxidación del fenol, por tanto, los ácidos carboxílicos pueden ser los responsables de la transformación de la espinela de cobre en un material más amorfo con la correspondiente pérdida de actividad catalítica. Por otra parte es bien conocido que a la fase líquida se pueden producir reacciones de polimerización ([257-271](#)), y estos polímeros se depositan sobre la superficie del catalizador produciendo su desactivación. Por el contrario, el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) no produce tanta cantidad de intermedios de reacción y se muestra efectivo sobre los ácidos carboxílicos, eliminando la posibilidad de la formación de las sustancias poliméricas. En las figuras 4.85 y 4.86 se pueden observar los intermedios de reacción identificados por HPLC en la oxidación del fenol para los dos catalizadores, y se puede ver que la cantidad de quinonas y

ácidos carboxílicos en el medio de reacción es superior con el catalizador de espinela de cobre que con la espinela de cobre y níquel, que corrobora la suposición antes comentada.



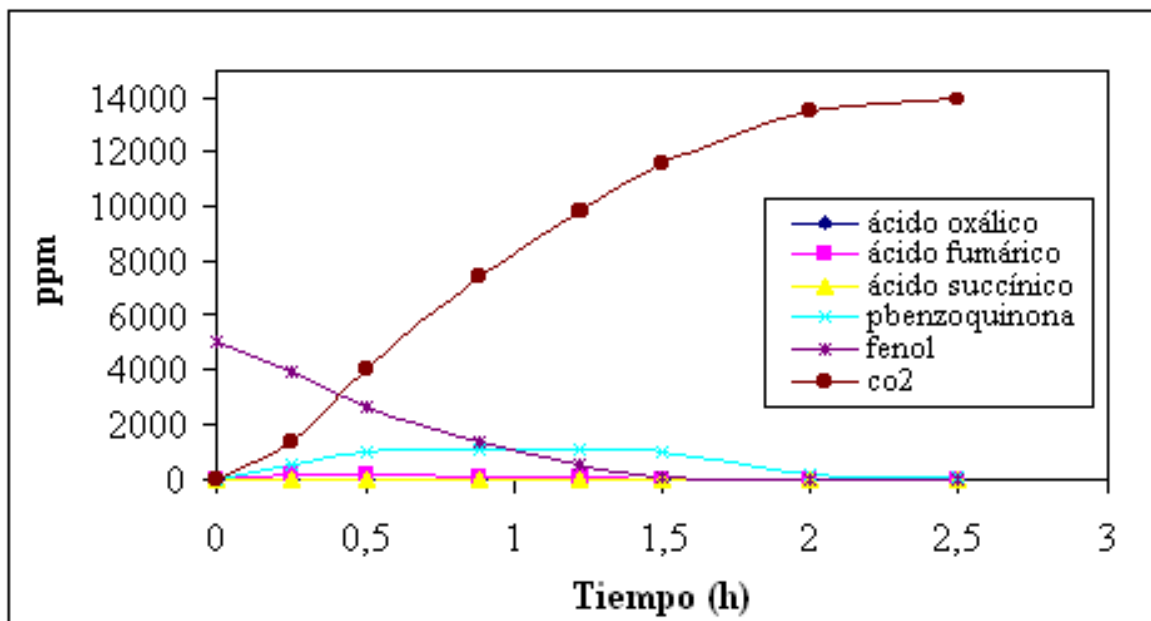


Figura 4.86 Subproductos identificados en el proceso de oxidación del fenol con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) haciendo servir el reactor semibatch.

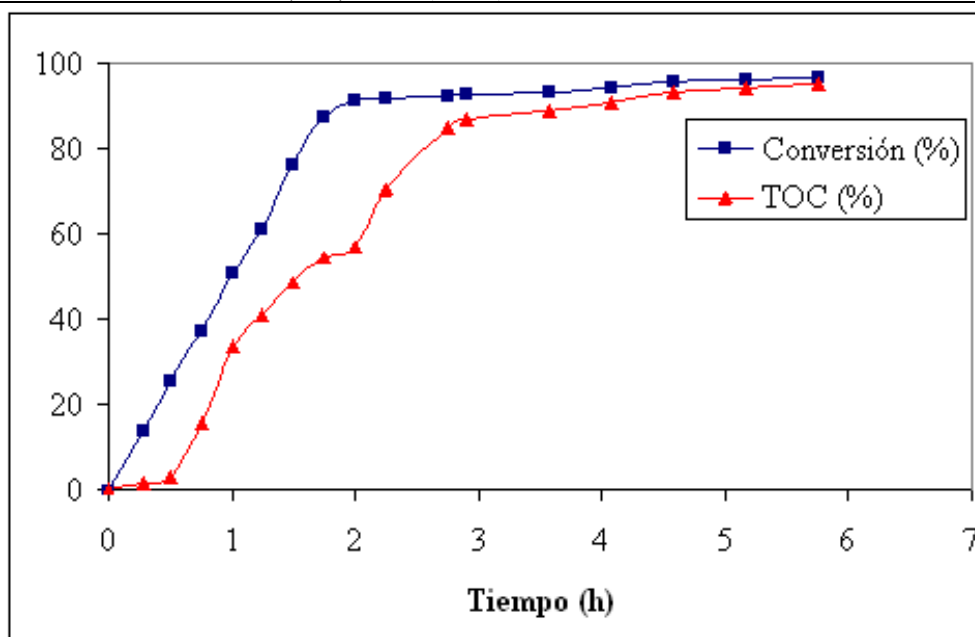
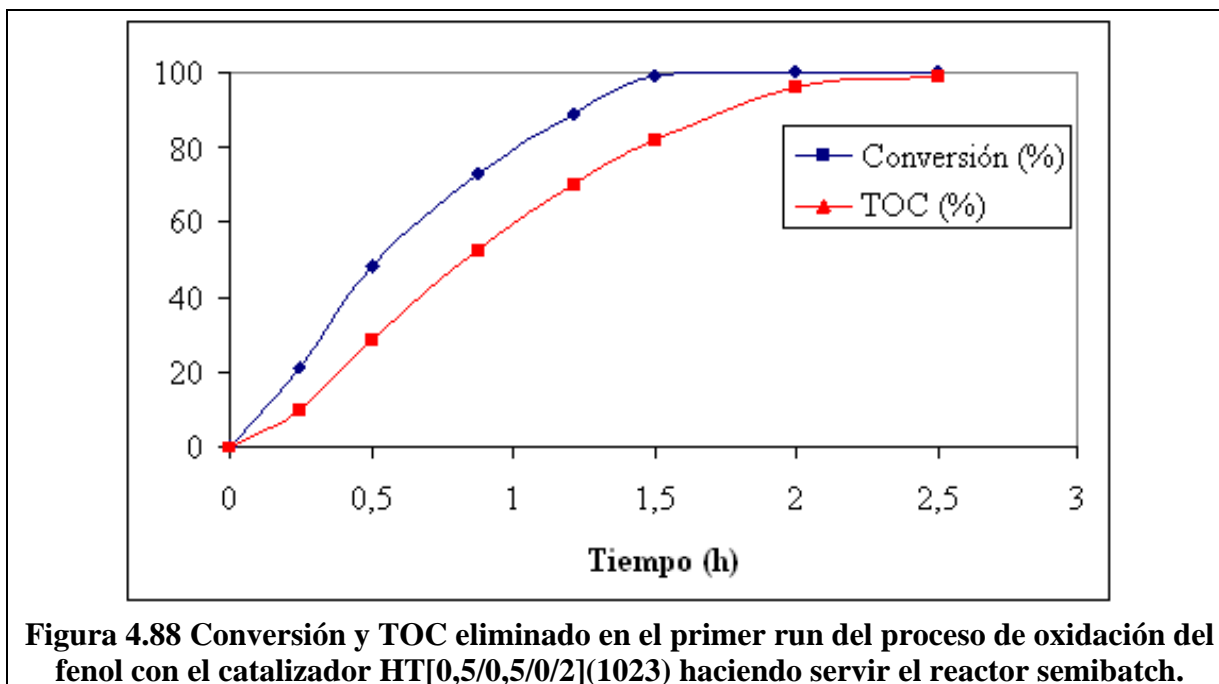


Figura 4.87 Conversión y TOC eliminado en el primer run del proceso de oxidación del fenol con el catalizador HT[1/0/0/2](1023) haciendo servir el reactor semibatch.



En las figuras 4.87 y 4.88 se pueden observar los resultados de la conversión y del TOC eliminado para las muestras HT[1/0/0/2](1023) y HT[0,5/0,5/0/2](1023), y se puede comprobar que la conversión de fenol y el TOC presente en la solución de fenol a tratar a lo largo de los experimentos varían substancialmente respecto al catalizador usado. Así se puede observar que el TOC obtenido para la muestra HT[1/0/0/2](1023) es considerablemente importante respecto al obtenido con la muestra HT[0,5/0,5/0/2](1023) a lo largo del experimento, y es por este motivo que la producción de sustancias poliméricas en el medio reactivo puede ser más grande con el catalizador HT[1/0/0/2](1023) que con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) favoreciendo la desactivación del catalizador por la deposición de estas sobre la superficie del mismo. Para confirmar la deposición de sustancias poliméricas sobre la superficie del catalizador se ha procedido a realizar el TPO de los catalizadores usados después del tercer run experimental. Como se puede observar en la Figura 4.89 la señal de CO₂ obtenida para ambos catalizadores son muy diferentes siendo considerablemente superior para el catalizador usado

HT[1/0/0/2](1023) que para el catalizador usado HT[0,5/0,5/0/2](1023), confirmando de esta manera la hipótesis de la deposición de sustancias poliméricas sobre el catalizador causando la desactivación progresiva del catalizador HT[1/0/0/2](1023). Se puede confirmar que la muestra HT[0,5/0,5/0/2](1023) es más efectiva en la oxidación del fenol y los intermedios de reacción, evitando con ello la formación de reacciones de polimerización, y consecuentemente a la desactivación del mismo. Con estos resultados se podría afirmar que la espinela mixta de cobre y níquel al poseer conjuntamente las actividades parciales de la de cobre (elevada actividad hacia la conversión del fenol) y la del níquel (elevada actividad hacia la conversión de los intermedios de reacción), favorece y explica la elevada actividad de la espinela mixta de cobre y níquel HT[0,5/0,5/0/2](1023).

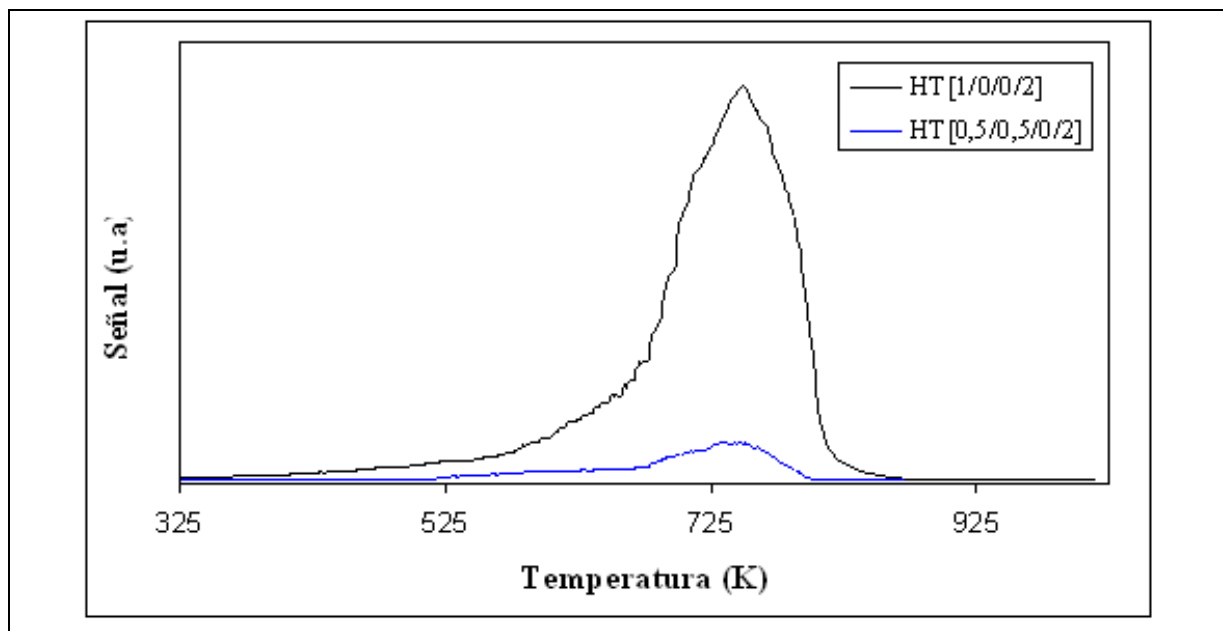


Figura 4.89 Espectros de CO₂ obtenidos para las muestras usadas HT[1/0/0/2](1023) y HT[0,5/0,5/0/2](1023) al someterlas a una oxidación a temperatura programada (TPO).

4.2.2.2-Resultados obtenidos en la actividad catalítica de oxidación del 2-clorofenol.

4.2.2.2.1-Actividad catalítica de oxidación del 2-clorofenol realizado en el reactor Semibatch.

El mismo procedimiento usado para evaluar los catalizadores de espinelas vía hidrotalcita en la oxidación del fenol, se ha realizado para la oxidación del 2-clorofenol, es decir, usando el reactor semibatch y el continuo.

En las figuras 4.90, 4.91, 4.92 y 4.93 se muestran las curvas de actividad catalítica de las diferentes espinelas obtenidas vía precursor hidrotalcita para la oxidación catalítica del 2-clorofenol realizados en un reactor semibatch, flujo de gas en continuo.

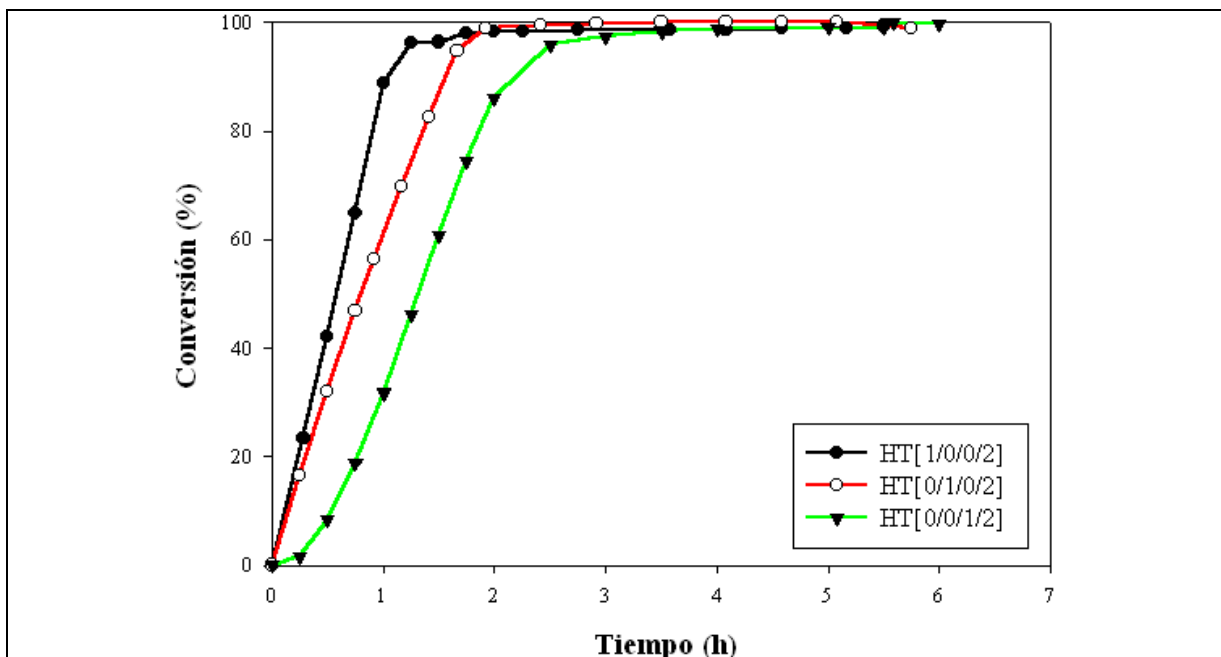
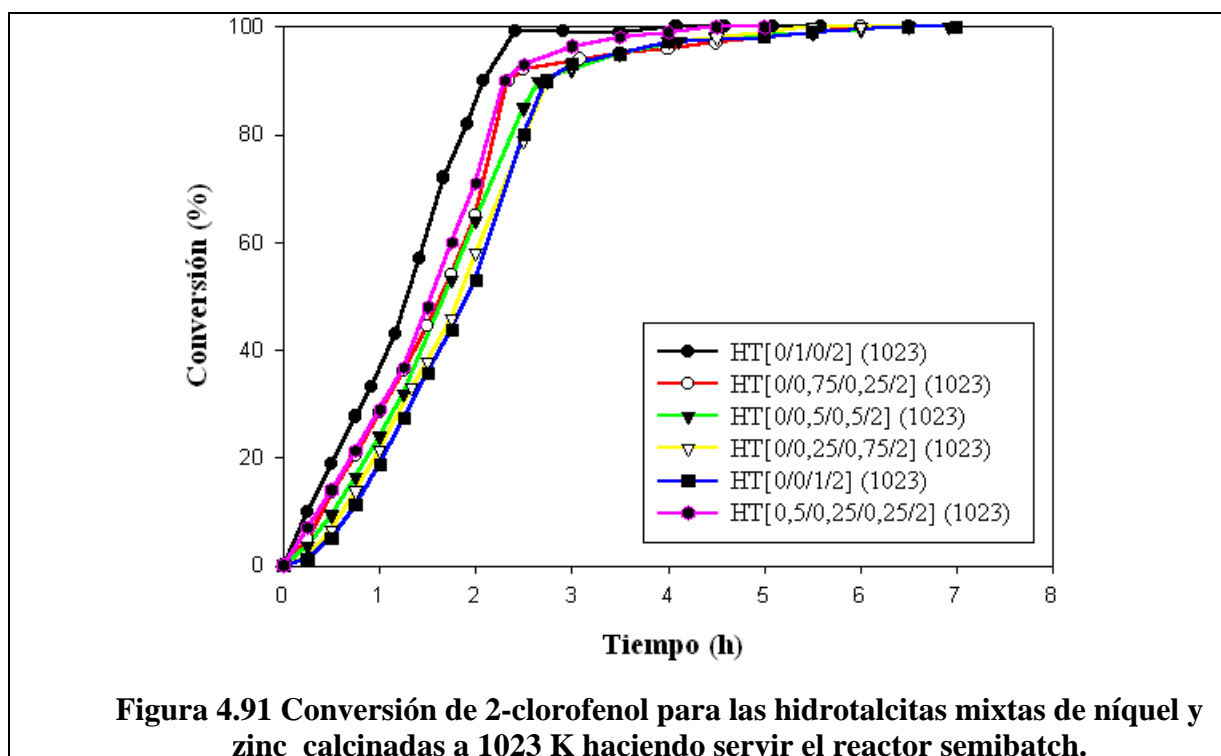


Figura 4.90 Conversión de 2-clorofenol para las hidrotalcitas de cobre, níquel o zinc calcinadas a 1023 K haciendo servir el reactor semibatch.

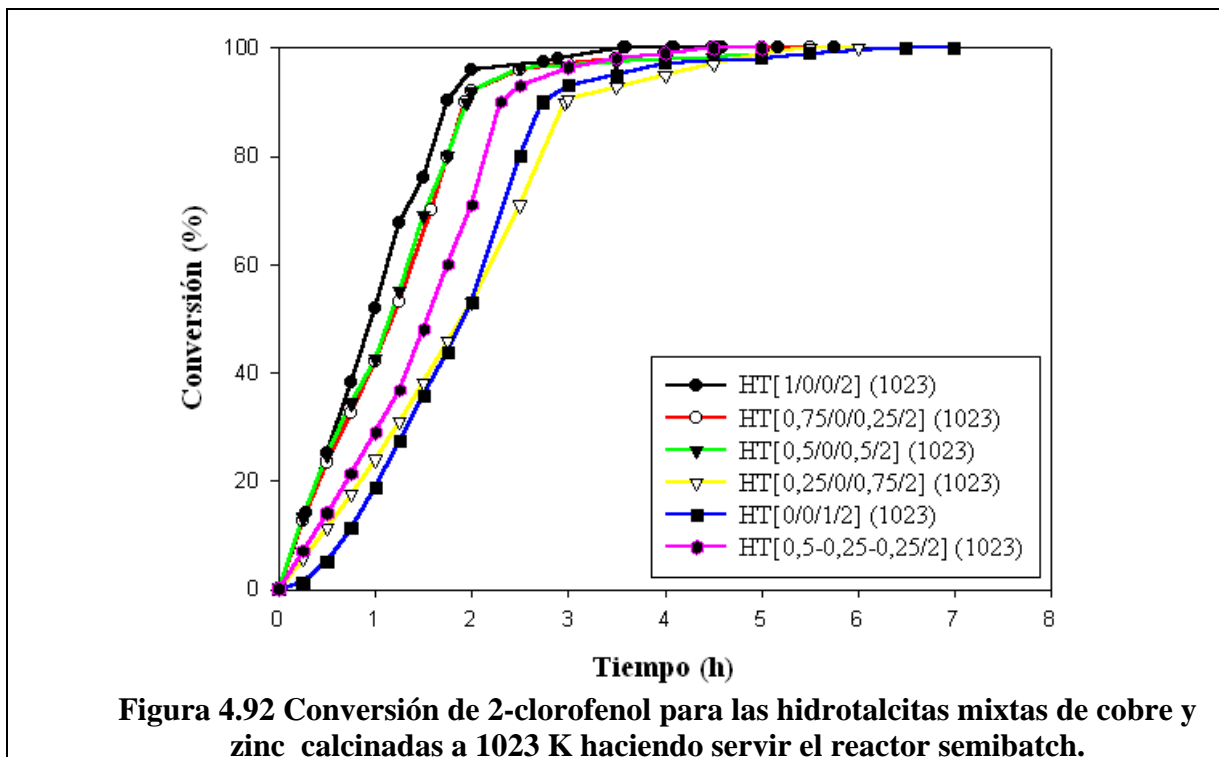
Como se puede observar en la figura 4.90, la actividad catalítica de la espinela de zinc hacia la oxidación del 2-clorofenol es menor que la de la espinela de níquel, y este presenta una actividad catalítica menor que la de la espinela de cobre. Estos resultados coinciden cualitativamente con los obtenidos en la oxidación del fenol, excepto que el tiempo necesario para llegar a la conversión total del producto de partida, por tanto la oxidación catalítica del 2-clorofenol se realiza más rápidamente que la del fenol. Esta tendencia se ha observado para la totalidad de las espinelas sintetizadas.



En la figura 4.91 se pueden ver los resultados obtenidos en la oxidación del 2-clorofenol usando como catalizadores las espinelas mixtas de níquel y zinc. El mismo fenómeno observado en los catalizadores de níquel y zinc en la oxidación del fenol, se puede ver en la oxidación del 2-clorofenol, y que la actividad catalítica de la correspondiente espinela aumenta al aumentar el contenido inicial de níquel en la hidrotalcita de partida, así el tiempo necesario para llegar a la conversión total del 2-clorofenol se sitúa dentro del intervalo de tiempo 4-6 h.

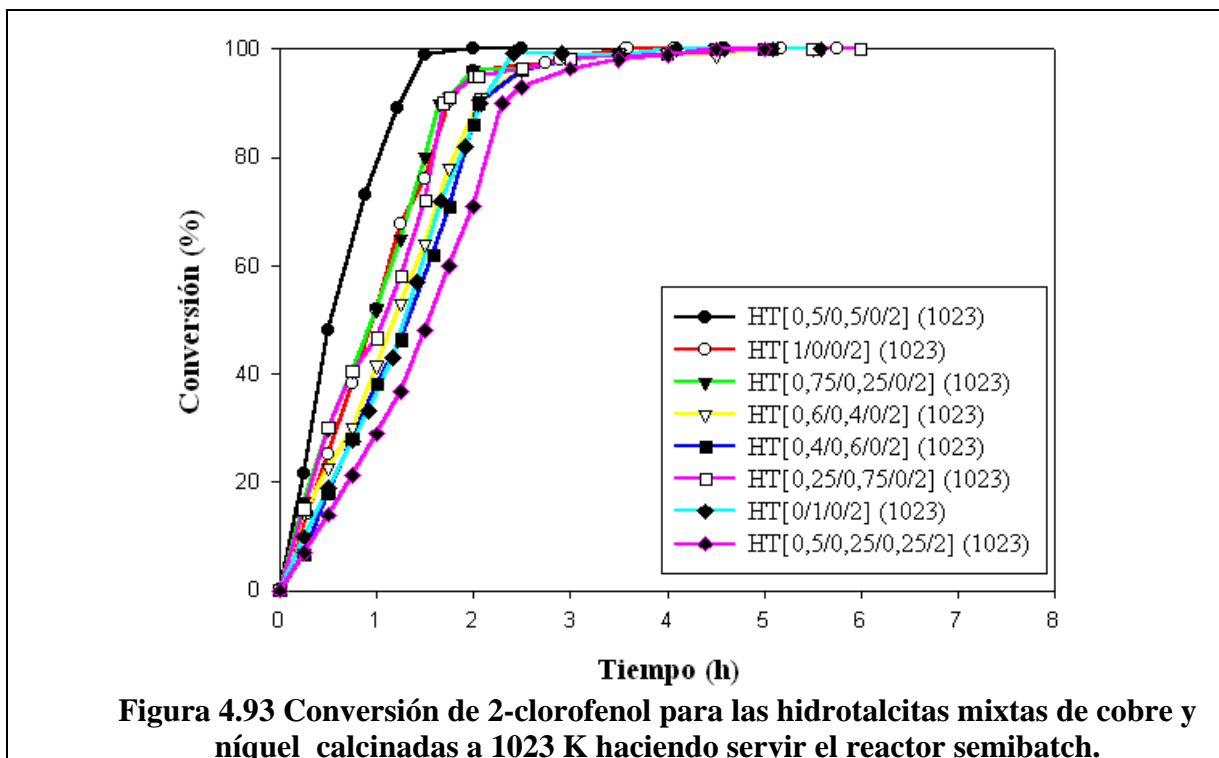
Similar comportamiento en función del contenido en cobre ha sido observado en las espinelas de cobre y zinc en la oxidación catalítica del 2-clorofenol como se puede observar en la figura 4.92. El tiempo necesario para llegar a la conversión total del 2-clorofenol en esta serie se encuentra dentro del rango de 3-5 h. Curiosamente se ha observado que los catalizadores HT[0,75/0/0,25/2](1023) y HT[0,5/0/0,5/2](1023) presentan una curva de actividad parecida, tal y como sucedió en la oxidación del fenol, y la posible

explicación de este comportamiento es similar al expuesto anteriormente, es decir, que una mayor dispersión de la espinela debida a un área BET superior en el catalizador con menos contenido en cobre, y que posibilita una actividad superior frente la conversión del 2-clorofenol.



De la misma manera que se pudo observar en la oxidación del fenol, los catalizadores que están formados por espinelas de cobre y níquel son los más activos en la oxidación del 2-clorofenol, de hecho el tiempo necesario para llegar a la oxidación total del 2-clorofenol se encuentra dentro del rango de 1-3 h. Como se puede ver en la figura 4.93, existe una cierta dependencia entre la actividad catalítica del catalizador y el contenido en cobre de la hidrotalcita de partida, es decir, la actividad catalítica aumenta cuando el contenido en cobre en la muestra es mayor, pero, sorprendentemente esto no se cumple para la espinela mixta de cobre y níquel HT[0,5/0,5/0/2](1023), ya que es esta el que posee una

mayor actividad frente el resto de la serie, superando incluso la espinela de cobre HT[1/0/0/2](1023).



Como ya se comentó en el caso de la oxidación del fenol, parece ser que la unión de las espinelas de cobre y níquel en un mismo catalizador también tiene un efecto sinérgico potenciador en la actividad catalítica de la oxidación del 2-clorofenol, mayor que si actuaran por separado. Como se puede observar, la proporción de estas espinelas es importante con el fin de obtener este efecto, ya que por encima o por debajo de las proporciones $\text{Cu}/\text{Al}=\text{Ni}/\text{Al}=0,25$, la actividad del catalizador se comporta en función sólo del contenido en cobre en forma de espinela.

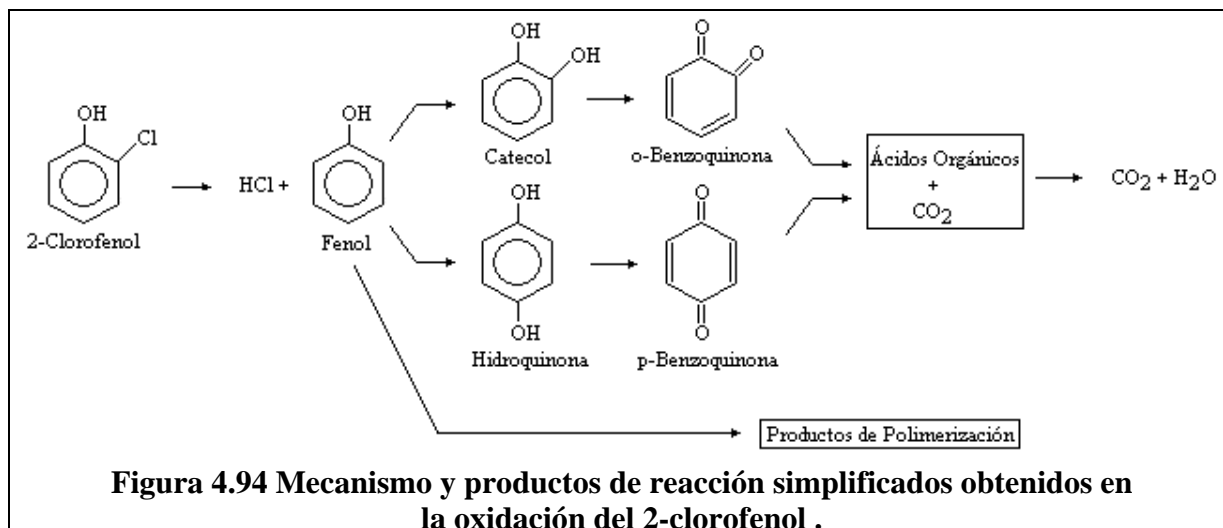
Todos los catalizadores fueron analizados por DRX antes, durante y después de la reacción de oxidación, y todos presentaban la fase espinela de cobre y/o níquel y/o zinc, aunque durante y después de la reacción pierden cristalinidad, posiblemente debido al proceso hidrotérmico en las condiciones de

trabajo (presión y temperatura) y la elevada proporción de líquido respecto la cantidad de catalizador. A pesar de este efecto que modifica la cristalinidad de las espinelas, parece ser que las espinelas también pueden ser unos catalizadores estables para la oxidación del 2-clorofenol.

4.2.2.2.2-Actividad catalítica de oxidación del 2-clorofenol realizado en el reactor en continuo (Trickle).

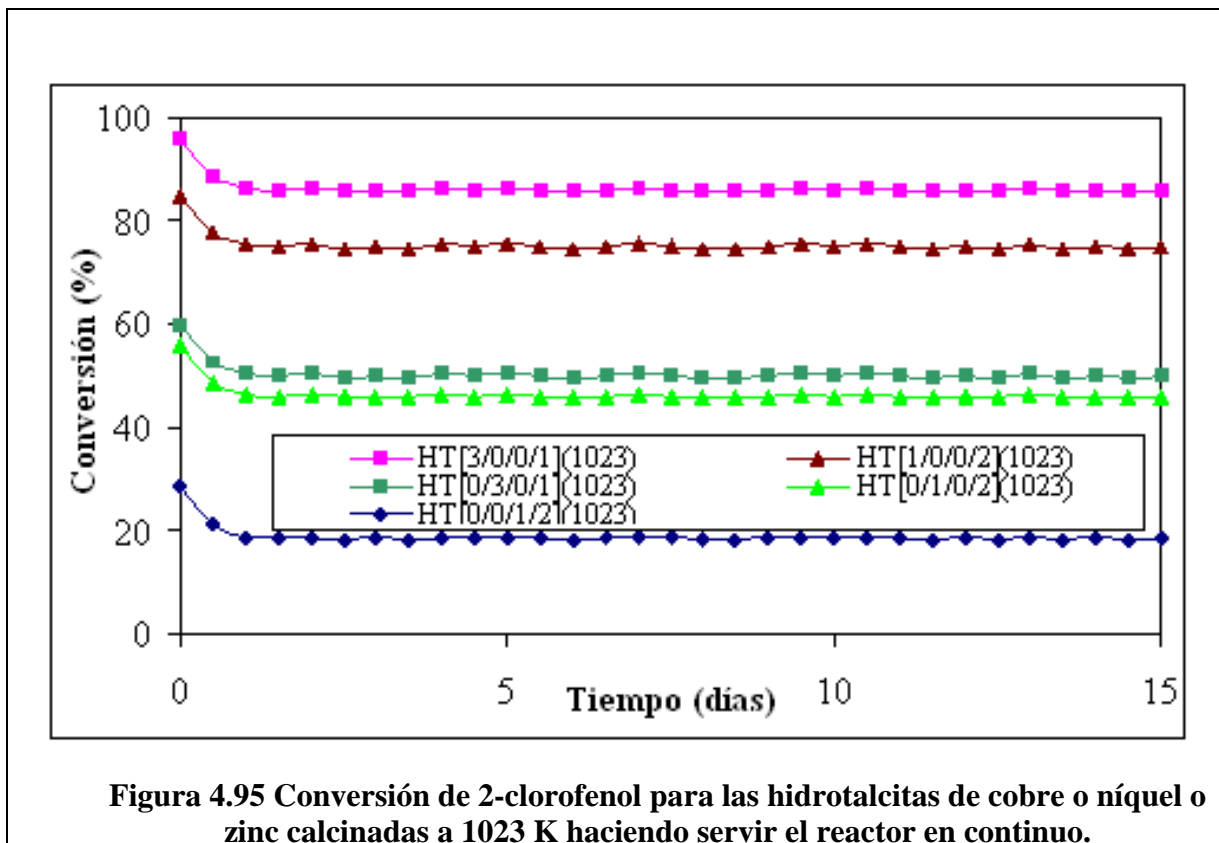
También en este caso, en la oxidación catalítica del 2-clorofenol, se han probado los catalizadores anteriores, las espinelas sintetizadas a partir de las hidrotalcitas calcinadas a 1023 K, en el equipo en continuo. Los resultados de estos estudios sobre la actividad catalítica de estos catalizadores se presentan en las figuras 4.95, 4.97, 4.99 y 4.100. Una característica general que se puede observar en ellas es la estabilidad que también presentan las espinelas hacia la oxidación del 2-clorofenol con el tiempo de reacción (15 días), y que el mayor o menor grado de conversión del 2-clorofenol depende de los metales de transición que forman parte de las espinelas.

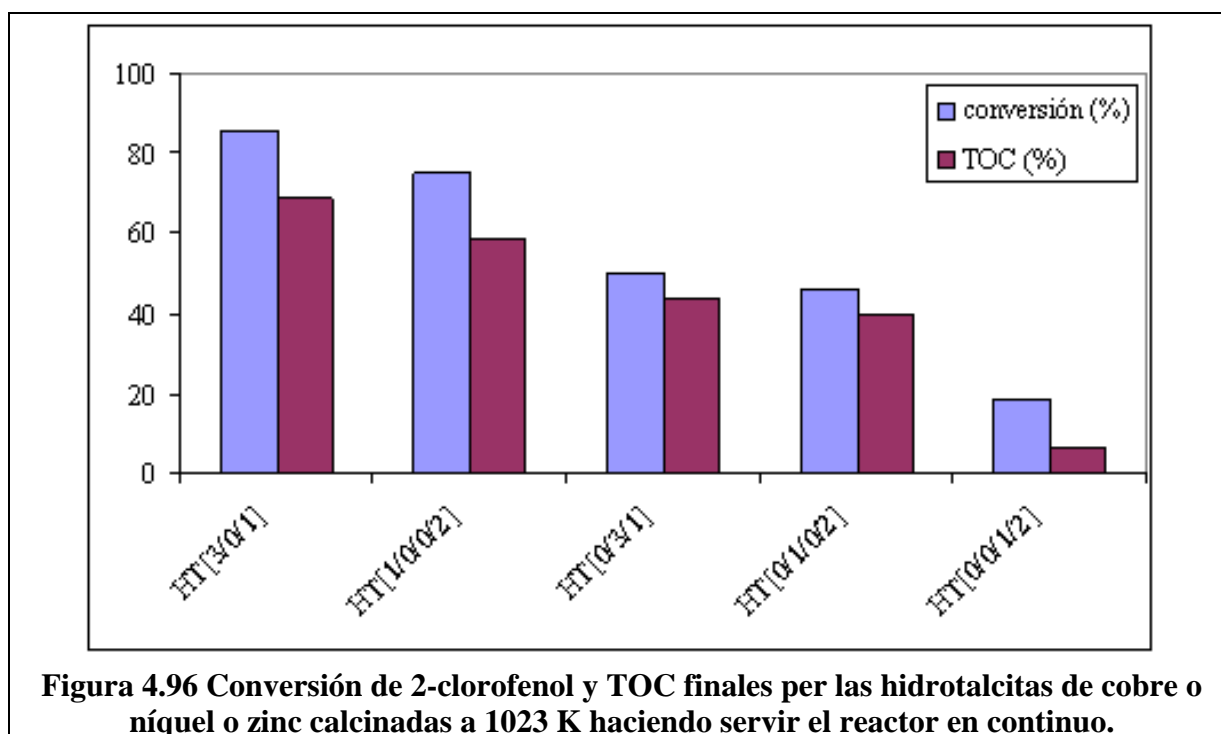
Respecto a los intermedios de reacción observados en los efluentes de salida del reactor para el diferentes catalizadores utilizados, se ha podido observar la formación de fenol, quinonas y de diferentes ácidos carboxílicos, pero no se ha podido detectar la formación de especies clorofenólicas hidroxiladas. Un esquema simplificado de los caminos de reacción en la oxidación del 2-clorofenol se puede observar en la figura 4.94.



En las figuras 4.95 y 4.96 se pueden observar las conversiones obtenidas y los TOC eliminado final con las espinelas de cobre o níquel o zinc, y de entre ellas destacan las conversiones obtenidas con las espinelas de cobre, siendo estas las conversiones de 2-clorofenol más grandes de todo el resto de catalizadores en forma de espínela. El catalizador que presenta una conversión final superior a el resto es el HT[3/0/0/2](1023) con un valor final del 86% y un TOC eliminado final de 68,8%, mientras que el su homólogo, HT[1/0/0/2](1023), consigue una conversión del 75% y un TOC eliminado final de 58,5%. La diferencia de comportamiento observados en estos catalizadores, como ya sucedió en la oxidación del fenol bajo las mismas condiciones de trabajo y reactor catalítico, se podría explicar también teniendo en cuenta que no toda el área superficial medida per área BET fuese superficie de espínela de cobre y que pudiera haber parte de la superficie que fuese de alúmina, por tanto, como la HT[3/0/0/2](1023) es la hidrotalcita que contiene un porcentajes más elevados de cobre, sería esta hidrotalcita en la que se habría producido, en mayor extensión, la reacción entre el CuO y la Al₂O₃ durante la etapa de calcinación y consecuentemente sería el catalizador con mayor superficie específica de espínela de cobre. Respecto a los intermedios de reacción

observados en los efluentes de salida del reactor, se ha podido ver que los principales obtenidos son los ácidos carboxílicos, y en menor proporción las quinonas y el fenol, como ya se pudo observar en la oxidación del fenol usando el mismo tipo de reactor en continuo.

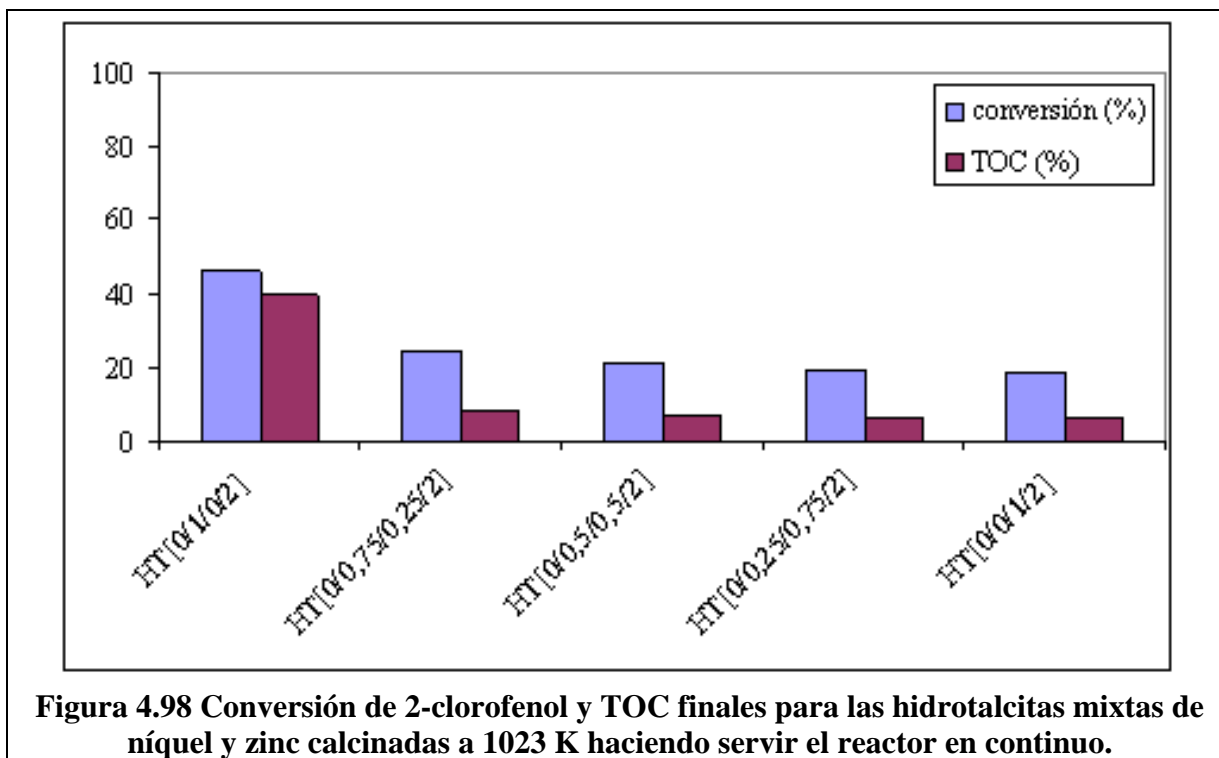
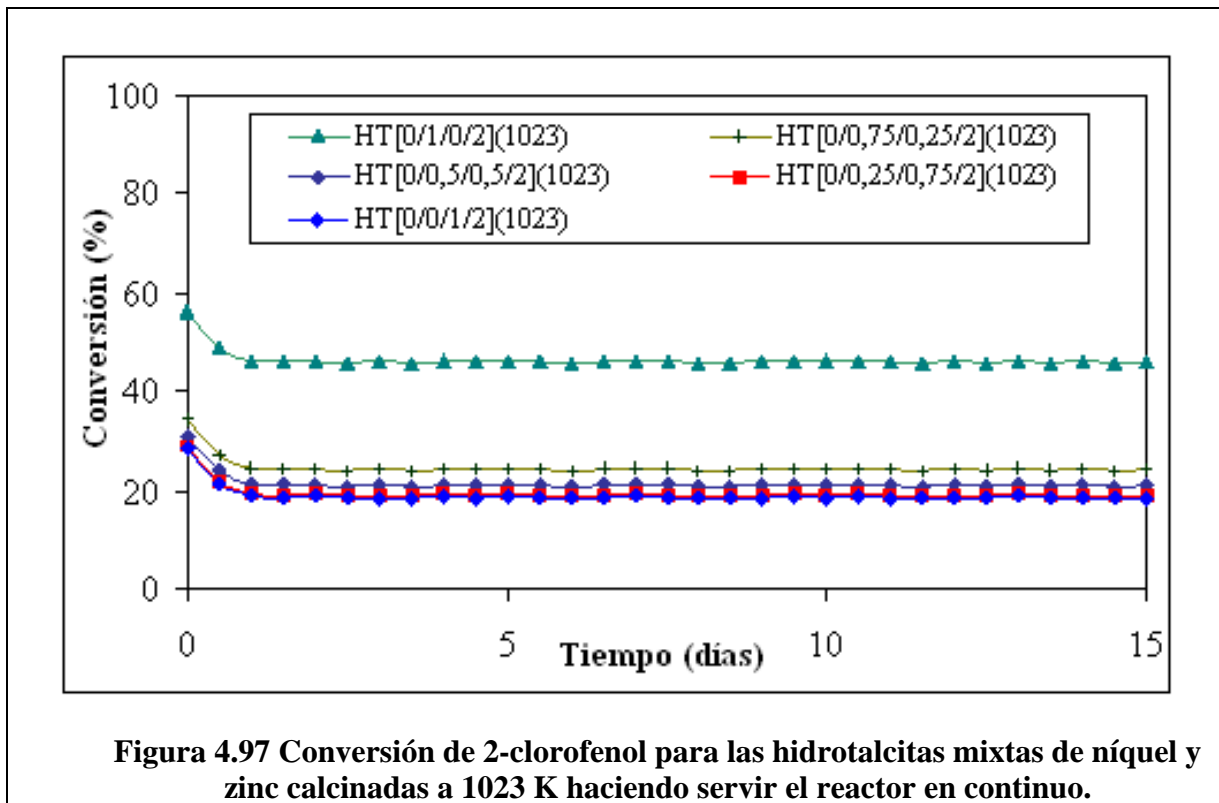




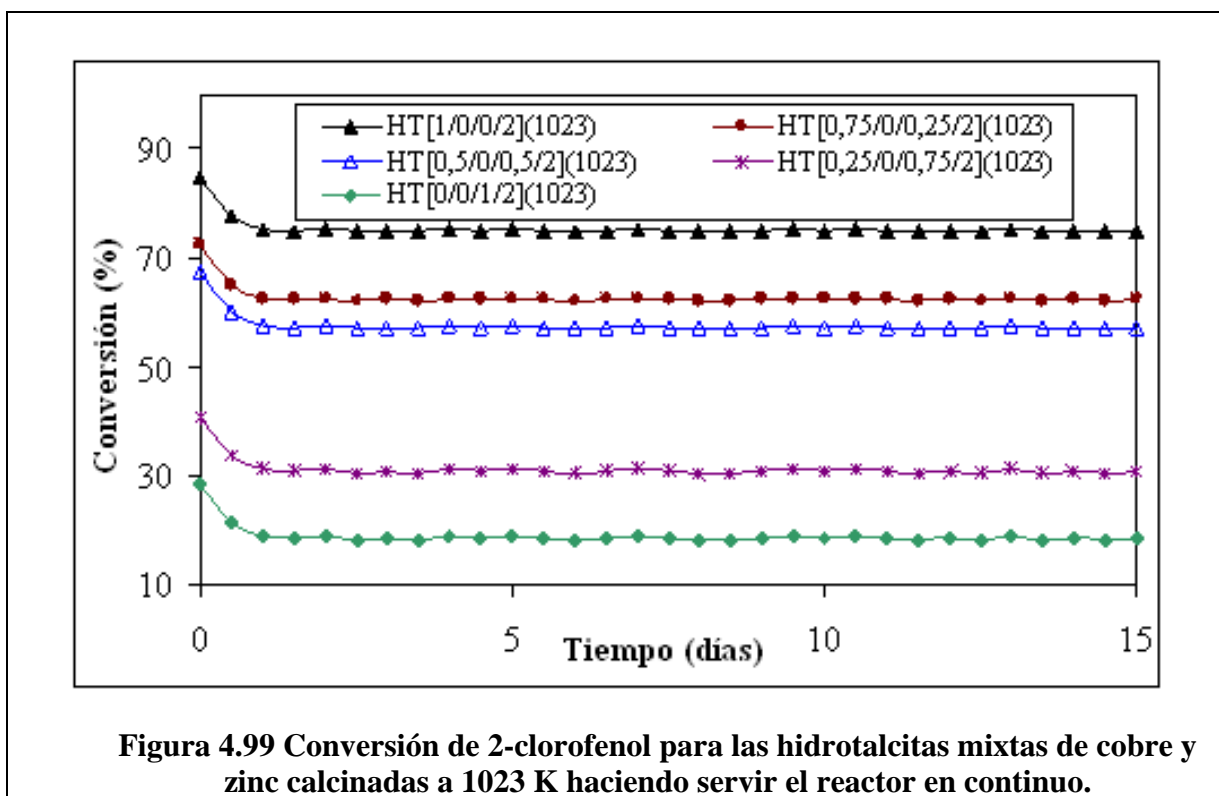
Siguiendo un orden de actividad catalítica, después de las espinelas de cobre, se encuentran las espinelas de níquel, que consiguen unas conversiones para los catalizadores HT[0/3/0/1](1023) y HT[0/1/0/2](1023) de 50 y 46 % y un TOC eliminado final de 44 y 39,6 %, respectivamente. Aunque en este caso las conversiones obtenidas son muy similares, a pesar que el contenido de níquel en el primero es superior que en el segundo, el comportamiento podría ser explicado por el área BET de los dos catalizadores, que son similares. Como el catalizador HT[0/3/0/1](1023) contiene un porcentaje de níquel superior, es en este donde la reacción entre el óxido de níquel y el óxido de aluminio se ha producido más favorablemente, y por tanto la superficie específica de espínela de níquel es más grande. En relación con el intermedios de reacción obtenidos a la salida del reactor, la cantidad de ácidos carboxílicos y quinonas presentes es muy inferior que en el caso de los catalizadores de cobre, pero en cambio la cantidad de fenol es muy superior que en este último caso.

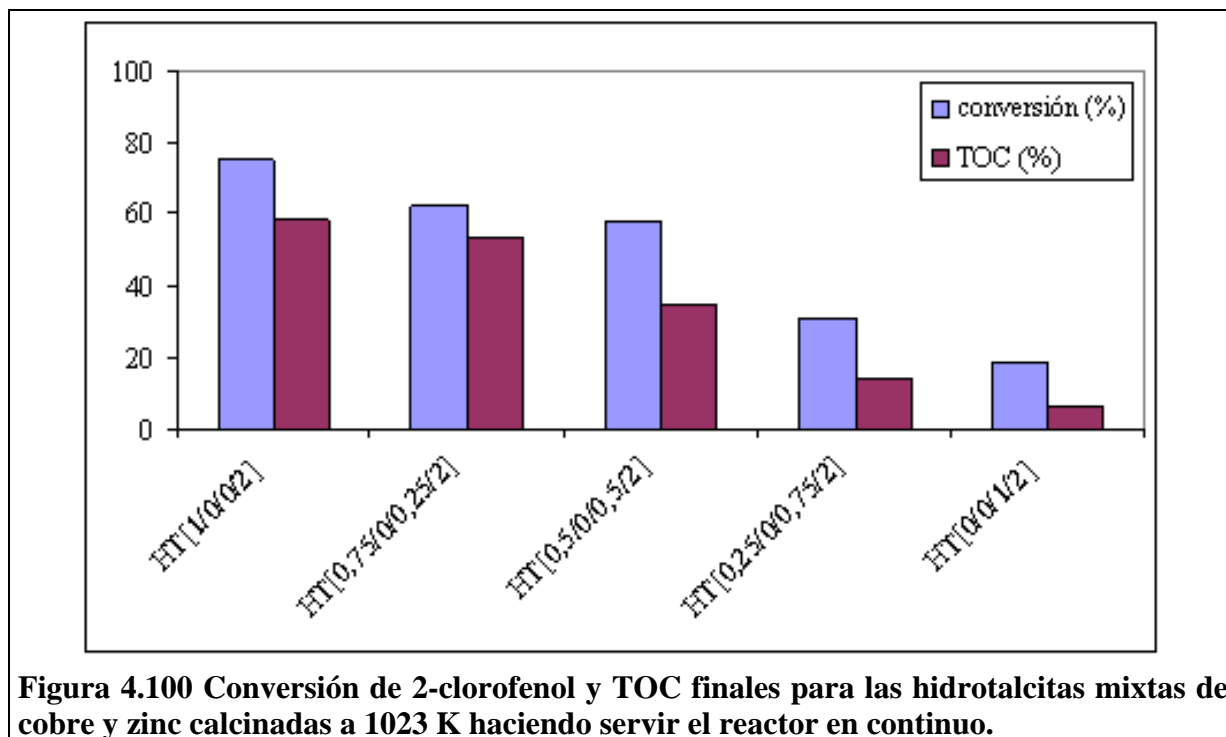
Por último, en orden de actividad catalítica, es situa el catalizador de zinc, siendo el menos activo de todos ellos. Este catalizador consigue una conversión final de 2-clorofenol del 18,6 % y TOC eliminado de 6,5%. Observando los productos de reacción en la oxidación del 2-clorofenol, se puede ver que la espinela de zinc produce mucho fenol, quinonas y ácidos carboxílicos, mientras que las espinelas de níquel, aunque no consiguen unas conversiones elevadas del 2-clorofenol, poseen una gran selectividad en la conversión de los ácidos carboxílicos; en cambio las espinelas de cobre son los que poseen una conversión más elevada sobre el 2-clorofenol, pero no de los ácidos carboxílicos.

Las conversiones finales obtenidas con los catalizadores de espinelas de níquel y zinc se pueden observar a la Figuras 4.97 y 4.98, los cuales obtienen una conversión de 2-clorofenol y TOC eliminado final dentro del rango de 24,4-19 % y 8,5-6,6%, respectivamente, inferior a la obtenida con el catalizador de espinela de níquel HT[0/1/0/2](1023) (46 % y 39,6%) y ligeramente superior a la obtenida con el catalizador de zinc HT[0/0/1/2](1023) (18,6% y 6,5%). Comparando cualitativamente estos resultados con los obtenidos en el reactor semibatch, la actividad catalítica de estos catalizadores de espinelas de níquel y de zinc aumenta a medida que aumenta también el contenido de níquel introducido en la hidrotalcita de partida.



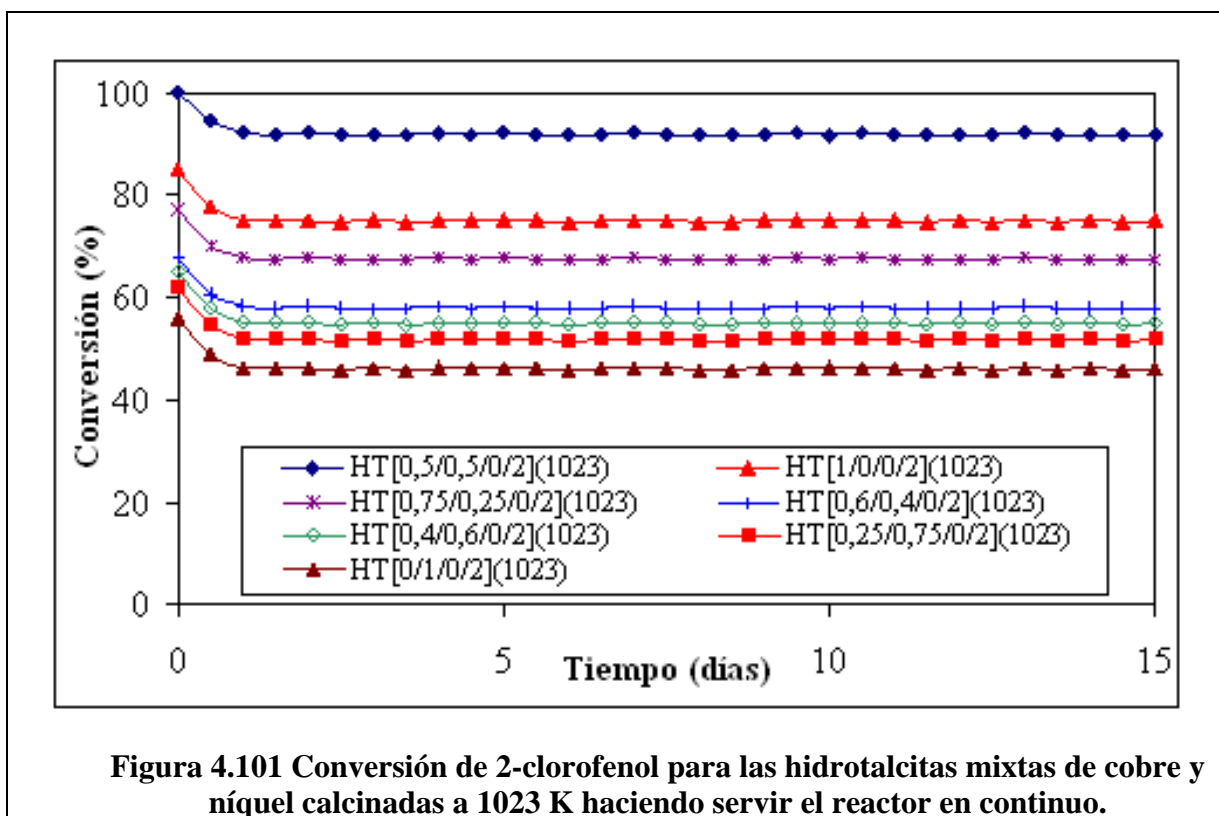
En las figuras 4.99 y 4.100 se pueden ver las conversiones y TOC eliminado finales correspondientes a las espinelas de cobre y zinc en la conversión del 2-clorofenol. En estas Figuras se puede observar que la actividad catalítica de la espinela guarda una relación con el contenido de cobre de partida en la síntesis de la hidrotalcita, obteniendo mejores conversiones a medida que el contenido en cobre es mayor, tal y como sucede en el caso de las hidrotalcitas mixtas de níquel y zinc. Este efecto ya se pudo observar en los correspondientes experimentos realizados en el reactor semibatch. Las conversiones de 2-clorofenol y TOC eliminado finales obtenidas con estos catalizadores se sitúan dentro del rango de 62,4-31 % y 53-14%, respectivamente. Estos valores de conversión y TOC eliminado finales son inferiores a los obtenidos con el catalizador de espinela de cobre HT[1/0/0/2](1023) (75 % y 58,5%) y superior a la obtenida con el catalizador de zinc HT[0/0/1/2](1023) (18,6% y 6,5%)

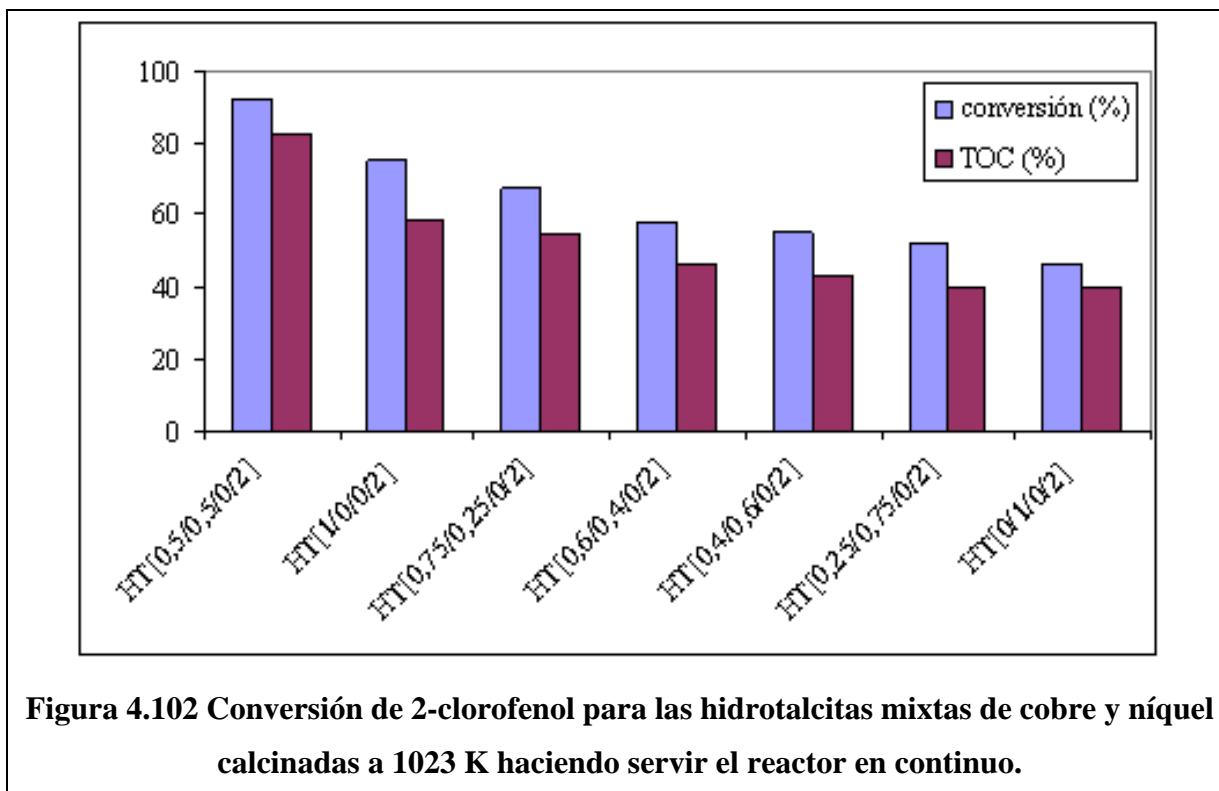




En las figuras 4.101 y 4.102 se pueden ver las conversiones de 2-clorofenol y TOC eliminado finales obtenidos con las espinelas de cobre y níquel usando el equipo en continuo. De la misma manera que sucedió en la oxidación catalítica del fenol usando estos catalizadores, a nivel general, se puede observar que haya una relación entre la conversión obtenida al final del experimento y la composición de la hidrotalcita, de tal manera que a medida que el contenido en cobre aumenta, también lo hace la conversión de fenol, como ya se pudo observar en los experimentos realizados en el reactor semibatch. Las conversiones de 2-clorofenol y TOC eliminado finales obtenidos se sitúan dentro del rango 92-52% y 83-39,5%, pero, sorprendentemente, la mejor conversión y TOC eliminado finales obtenidos no corresponden a la espinela de cobre HT[1/0/0/2](1023), que obtiene unos valores de 75% y 58,5%, respectivamente, sino que corresponde a la espinela de cobre y níquel HT[0,5/0,5/0/2](1023) con unos valores de conversión y TOC eliminado finales de 92% y 83%, respectivamente, como ya pasó en los experimentos realizados

en el reactor semibatch. También en este caso se podría afirmar lo mismo comentado en las respectivas pruebas catalíticas que se realizaron bajo las mismas condiciones de trabajo siendo el fenol el reactivo a oxidar, es decir, que la unión de las espinelas de cobre y de níquel con unas proporciones molares determinadas en un mismo catalizador tiene un efecto sinérgico que aumenta la actividad catalítica de la oxidación del 2-clorofenol.





Por último, el catalizador HT[0,5/0,25/0,25/2](1023) llegó una conversión final de 2-clorofenol y un TOC final eliminado del 36 % y del 25 %, respectivamente, obteniendo unos resultados inferiores a los obtenidos con el catalizador HT[1/0/0/2](1023) (86% y 69%, respectivamente) e incluso inferiores a los obtenidos con el catalizador HT[0/1/0/2](1023) (46% y 40%, respectivamente), sólo supera el catalizador HT[0/0/1/2](1023) (18,6% y 6,5%, respectivamente), que recordando los resultados obtenidos tanto con el reactor semibatch o el continuo, se obtienen los peores resultados de toda la serie de catalizadores sintetizados. Con estos resultados se puede concluir, de la misma manera que se realizó en la oxidación del fenol, que la presencia en el catalizador de la fase de espinela de zinc tampoco contribuye a la oxidación del 2-clorofenol y de los diferentes intermedios de reacción que se producen en la reacción por sí misma, sino que perjudica, tal y como se pudo observar en la oxidación del 2-clorofenol usando catalizadores de espinelas mixtas de cobre y

zinc o de níquel y zinc, donde la fase de espinela de cobre o níquel era la responsable de la mayor proporción de conversión y TOC eliminado de los efluentes de partida.

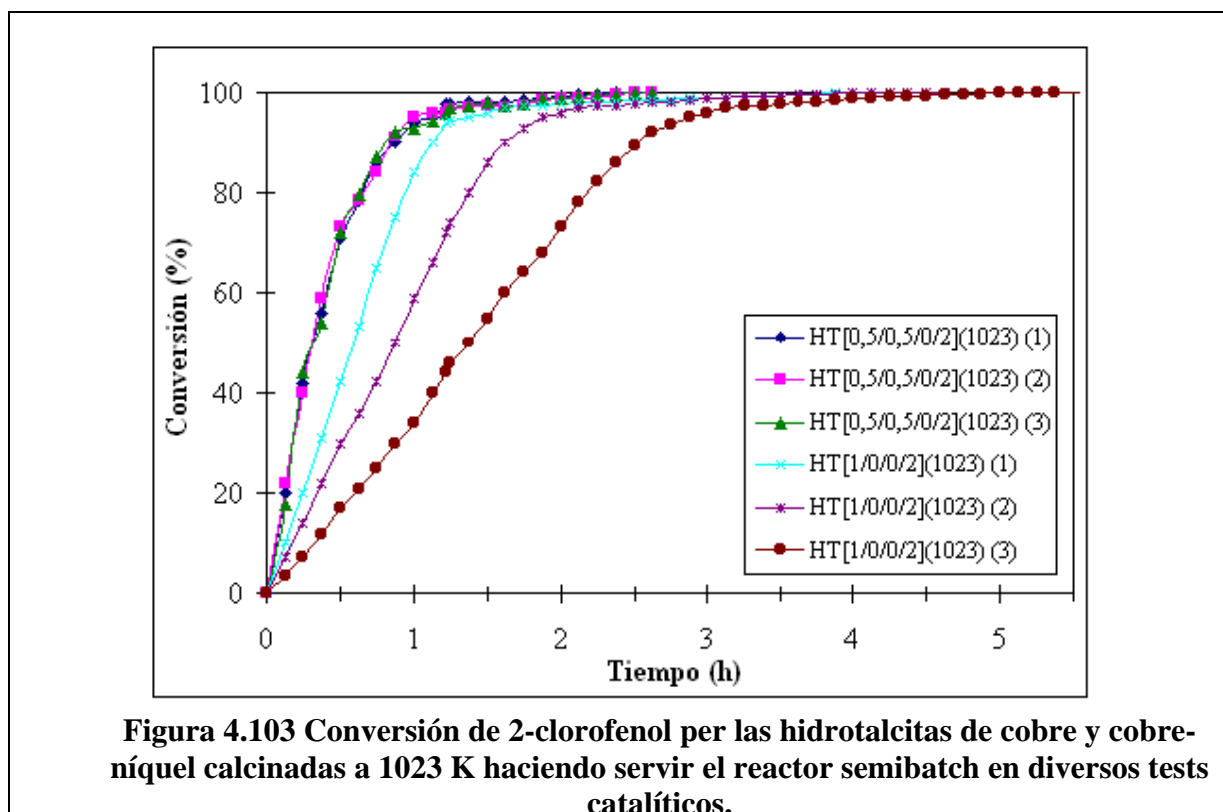
De la misma manera que se procedió anteriormente, los catalizadores utilizados en la oxidación del 2-clorofenol también han sido analizados antes y después de la reacción de oxidación por la técnica de difracción de rayos X, y los resultados revelan que en todos ellos la única fase cristalina detectada ha sido la espinela de cobre y/o níquel y/o zinc, según corresponda.

En estos experimentos se ha podido comprobar que las diferentes espinelas utilizadas como catalizador en el proceso de oxidación del 2-clorofenol son estables en las condiciones de trabajo, posiblemente debido a que los productos de reacción no pueden interaccionar con las especies activas del mismo.

4.2.2.2.3-Estudio de la estabilidad en la actividad catalítica de oxidación del 2-clorofenol utilizando el reactor semibatch.

En el anterior apartado se ha podido observar que las espinelas son estables hacia la oxidación del 2-clorofenol usando un reactor de goteo (*Trickle*). Estos mismos catalizadores evidenciaban el mismo comportamiento hacia la oxidación catalítica del fenol bajo las mismas condiciones de operación y reactor utilizado, pero por el contrario, dependiendo del tipo de espinela utilizada como catalizador al realizar un estudio de estabilidad en la oxidación del fenol en un reactor semibatch, se pudo comprobar que se podrían formar sustancias poliméricas sobre la superficie del catalizador y afectar la actividad de los mismos. Es por este motivo que se hace imprescindible examinar la estabilidad de los catalizadores realizando diversos tests de actividad catalítica haciendo servir el reactor semibatch como en el caso anterior.

En un apartado anterior, donde se ha realizado un estudio de oxidación del 2-clorofenol en el reactor semibatch utilizando diferentes catalizadores con fase espinela, se ha podido comprobar que los catalizadores con más actividad catalítica hacia la oxidación del 2-clorofenol corresponden a los catalizadores HT[0,5/0,5/0/2](1023) y HT[1/0/0/2](1023), y serán con ellos que se hará el estudio de estabilidad, para ello se utilizaran diversas veces cambiando sólo la solución de 2-clorofenol de 5000 ppm a tratar. El resultado de esta estabilidad catalítica se muestra en la figura 4.103, en la cual se puede observar que transcurridas tres pruebas catalíticas el catalizador HT[1/0/0/2](1023) va perdiendo actividad catalítica, mientras que el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene su actividad.



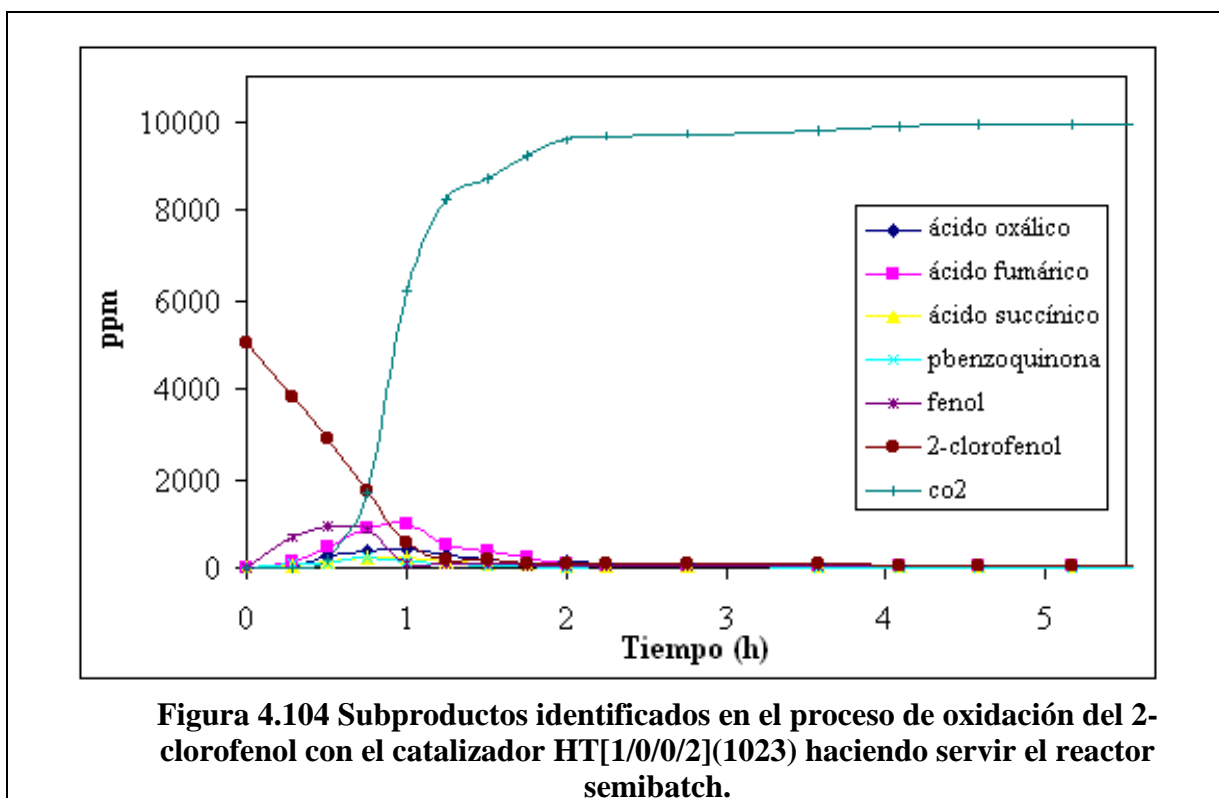
Para identificar el motivo de esta desactivación del catalizador HT[1/0/0/2](1023), se analizaron las aguas resultantes del proceso de oxidación

con el equipo de absorción atómica para poder detectar los posibles metales disueltos en ellas, y el resultado de los análisis fueron negativos, por este motivo se puede descartar el efecto de solubilización del catalizador como responsable de la pérdida de actividad del catalizador.

Para obtener más información sobre los catalizadores al final del proceso de reacción, los catalizadores usados fueron analizados por DRX. Los difractogramas de DRX revelan que el catalizador usado HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene la fase espinela inicial, pero con menos cristalinidad que la muestra sin usar, mientras que el catalizador usado HT[1/0/0/2](1023) es casi amorfo, mientras que la muestra del mismo catalizador sin utilizar se puede observar la presencia de la fase espinela de cobre.

Este fenómeno, como en el caso de la oxidación del fenol, se podría explicar a partir de los intermedios de reacción que se van generando en el medio de reacción dependiendo de la naturaleza del catalizador usado. Así, la espinela de cobre se presenta muy efectiva para la oxidación del 2-clorofenol, pero no tanto para las quinonas y ácidos carboxílicos que se producen como intermedios con una gran cantidad, en cambio la espinela de níquel es muy efectiva sobre los ácidos carboxílicos, pero no tanto para la oxidación del 2-clorofenol, por tanto, los ácidos carboxílicos pueden ser los responsables de la transformación de la espinela de cobre en un material más amorfo con la correspondiente pérdida de actividad catalítica. Por otra banda es bien conocido que a la fase líquida se pueden producir reacciones de polimerización (257-271), y estos polímeros se depositan sobre la superficie del catalizador produciendo su desactivación. Por el contrario, el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) no produce tanta cantidad de intermedios de reacción y se muestra efectivo sobre los ácidos carboxílicos, eliminando la posibilidad de la formación de las sustancias poliméricas. En las figuras 4.104 y 4.105 se pueden observar los intermedios de

reacción identificados per HPLC en la oxidación del fenol para los dos catalizadores probados. En las Figuras se puede ver que la cantidad de ácidos carboxílicos en el medio de reacción es superior con el catalizador de espinela de cobre que con la espinela de cobre y níquel, que confirmaría la hipótesis anteriormente comentada.



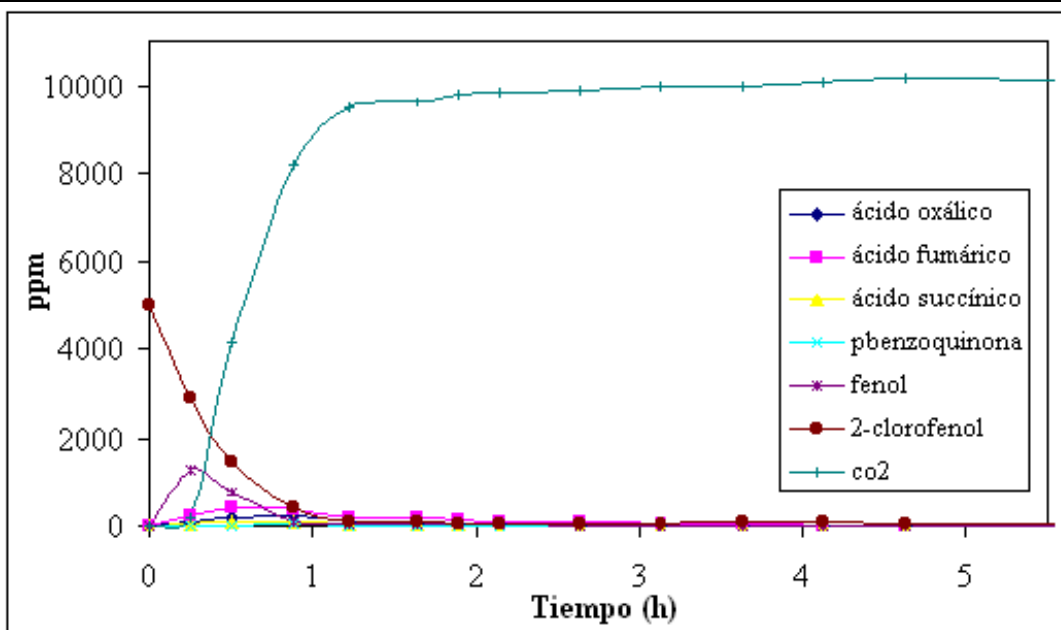


Figura 4.105 Subproductos identificados en el proceso de oxidación del 2-clorofenol con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) haciendo servir el reactor semibatch.

En las figuras 4.106 y 4.107 se pueden observar los resultados de la conversión y del TOC eliminado para las muestras HT[1/0/0/2](1023) y HT[0,5/0,5/0/2](1023) y se puede comprobar que la conversión del 2-clorofenol y el TOC presente en la solución de fenol a tratar al largo de los experimentos varían substancialmente respecto al catalizador usado. Así se puede observar que el TOC obtenido para la muestra HT[1/0/0/2](1023) es considerablemente importante respecto al obtenido con la muestra HT[0,5/0,5/0/2](1023) a lo largo del experimento. Tal y como se pudo apreciar en las gráficas donde se representaron los intermedios de reacción para cada catalizador, la cantidad y el tiempo en que están los intermedios de reacción en el medio reactivo con el catalizador HT[1/0/0/2](1023) es muy superior que en el caso del catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023), y es por este motivo que la producción de sustancias poliméricas en el medio reactivo es más grande con el catalizador HT[1/0/0/2](1023) que con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) favoreciendo la

desactivación del catalizador por la deposición de estas sobre la superficie del mismo. La formación de productos de polimerización también ha sido confirmada igual que se hizo con la reacción del fenol, haciendo una oxidación controlada del catalizador, obteniéndose resultados similares que para el fenol. Con estos resultados se podría afirmar, tal y como se dijo en la oxidación del fenol bajo las mismas condiciones de operación y reactor usado, que la espínela mixta de cobre y níquel posee las ventajas de las actividades parciales de la de cobre (elevada actividad hacia la conversión del fenol) y la del níquel (elevada actividad hacia la conversión de los intermedios de reacción), lo cual que favorece y explica la elevada actividad de la espínela mixta de cobre y níquel HT[0,5/0,5/0/2](1023).

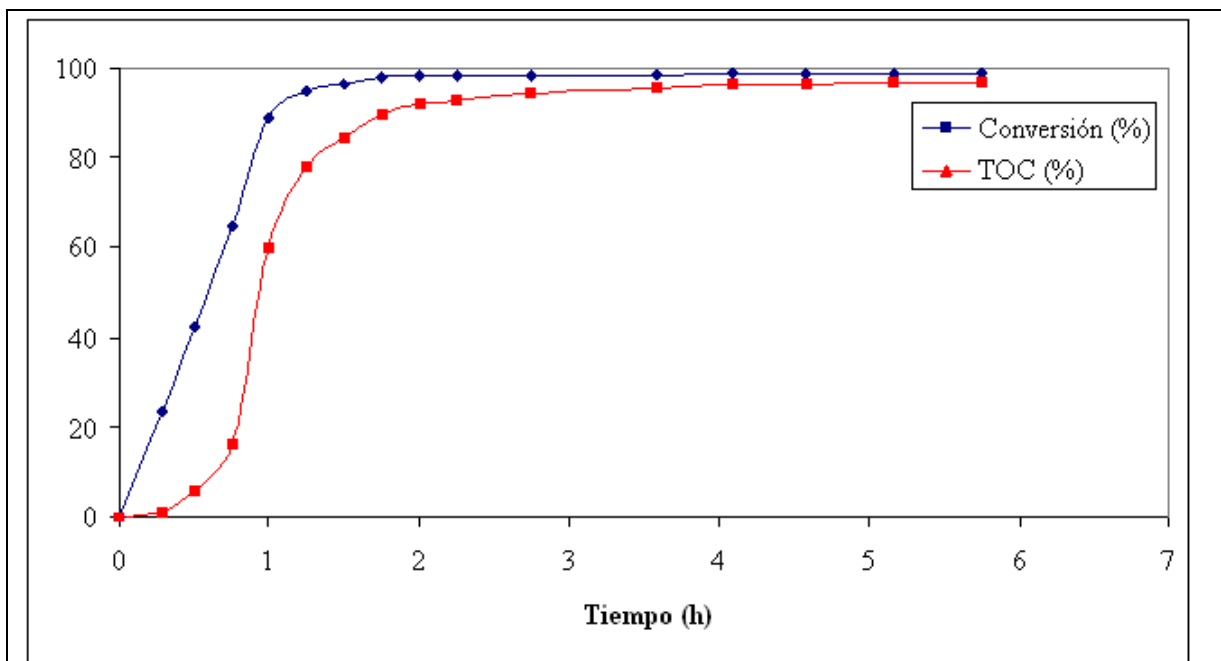


Figura 4.106 Conversión y TOC eliminado en el primer run del proceso de oxidación del 2-clorofenol con el catalizador HT[1/0/0/2](1023) haciendo servir el reactor semibatch.

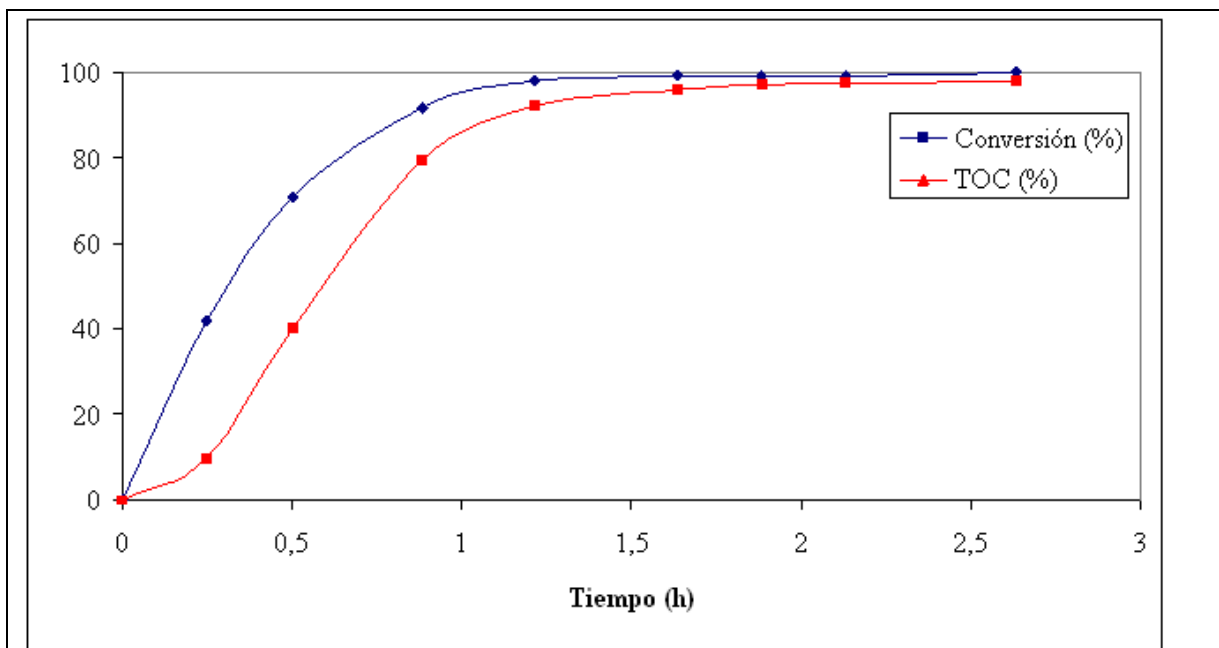


Figura 4.107 Conversión y TOC eliminado en el primer run del proceso de oxidación del 2-clorofenol con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) haciendo servir el reactor semibatch.

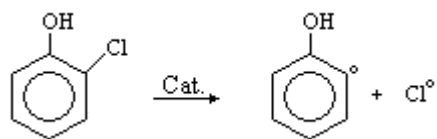
Como se ha podido observar en todos los experimentos realizados sobre la oxidación del 2-clorofenol, los intermedios de reacción obtenidos son principalmente el fenol, las quinonas y los ácidos carboxílicos.

Los caminos de reacción de oxidación del fenol ya se han tratado anteriormente en diferentes trabajos experimentales anteriores al presente y se avanzó en la figura 4.11 ([274](#), [333](#)) y en ellos se observa la generación de quinonas y de diferentes ácidos carboxílicos.

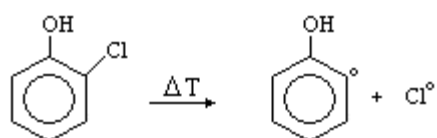
En la oxidación del 2-clorofenol se produce como intermedio de reacción el fenol. Un mecanismo que podría explicar la formación del fenol a partir del 2-clorofenol es a partir de la sucesión de mecanismos radicalarios que se muestran a continuación.

La iniciación de este mecanismo comienza con la ruptura del enlace C-Cl del 2-clorofenol de forma homolítica. Esta reacción se podría desarrollar por diferentes vías de iniciación, dependiendo de las condiciones de operación.

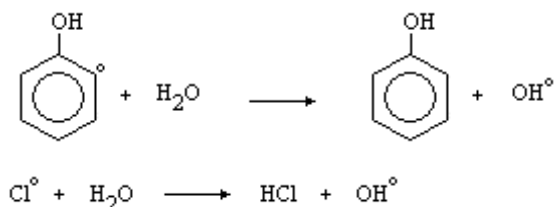
- Por la presencia de un catalizador:



- Por medio térmico:



Los radicales formados a partir del 2-clorofenol no son estables y rápidamente reaccionan con el agua del medio para formar el fenol, el ácido clorhídrico y radicales hidroxilos OH^\bullet .



Los radicales hidroxilos OH^\bullet formados rápidamente reaccionan con el fenol generado como producto intermedio de reacción dando lugar a la formación del radicales fenoxi.



A partir de la formación del radical fenoxi, el mecanismo de oxidación que seguiría sería igual al observado en la oxidación del fenol, el cual se detalló extensamente en el capítulo 2 de este trabajo experimental.

En este posible mecanismo de oxidación del 2-clorofenol se puede observar que en el medio de reacción se generan más especies radicalarias que en la oxidación del fenol. Este hecho podría explicar el aumento en la actividad

de los catalizadores hacia la oxidación de la molécula de 2-clorofenol que sobre la molécula de fenol, y también explicaría que la cantidad de intermedios de reacción detectados en la oxidación del 2-clorofenol sea menor que en la oxidación del fenol, es decir, una menor concentración en los efluentes de salida del reactor de quinonas y ácidos carboxílicos cuando se realiza la oxidación del 2-clorofenol, ya que en el caso del fenol el contenido de estos intermedios es mayor. Concretamente para el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023), que es el que consigue los mejores resultados de todos los catalizadores en las diferentes pruebas catalíticas, se obtiene unas conversiones y TOC eliminado finales utilizando el reactor trickle de 75% y 67,5% respectivamente para el fenol, mientras que para el 2-clorofenol se obtiene el 92% y 83%, respectivamente. Con estos datos se puede afirmar que hay una menor presencia de intermedios de reacción cuando se realiza la oxidación del 2-clorofenol, que en la oxidación del fenol, y parece ser que la diferencia de comportamiento puede ser debida a la formación de más especies radicalárias en el medio de reacción que contribuirían a la disminución de TOC final detectado en los efluentes de salida del reactor.