



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Departamento de Ingeniería Química
Ingenieritza Kimikoa Saila

**REMOVAL OF RECALCITRANT ORGANIC
POLLUTANTS FROM FLUE GASES BY
OXIDATION OVER NANOSTRUCTURED
COBALT OXIDE CATALYSTS**

**Eliminación de Contaminantes Orgánicos
Recalcitrantes en Efluentes Gaseosos por Oxidación
sobre Catalizadores Nanoestructurados de
Óxido de Cobalto**

MEMORIA

Para optar al Grado de
Doctor en Ingeniería Química
presentada por

JONATAN GONZÁLEZ PRIOR

Directores: Beatriz de Rivas Martín
 Rubén López Fonseca

Leioa, junio de 2016

A mis padres

A Amaia

Al final de este largo camino, me gustaría agradecer el apoyo y ayuda de toda la gente que de alguna forma ha hecho posible la consecución de esta Tesis, sin cuya contribución no hubiese podido lograr este objetivo.

En primer lugar, querría agradecer a mis directores de Tesis, el doctor Rubén López Fonseca y la doctora Beatriz de Rivas Martín, la oportunidad de realizar esta Tesis y vuestra dedicación durante este periodo.

Al doctor Jose Ignacio Gutiérrez Ortiz, agradecer enormemente todos esos momentos y minutos dedicados a aconsejarme, ayudarme y guiarme. Sin tu colaboración este trabajo no hubiese sido posible.

A los Servicios Generales de investigación (SGiker) y a sus técnicos Aitor Larrañaga, Belén Sánchez, Ana Martínez, Sergio Fernández, Juan Carlos Raposo y Alfredo Sarmiento por el trabajo realizado.

A todos los profesores y compañeros del grupo TQSA que durante todos estos años me han acompañado en uno u otro momento durante estos años y que me han ayudado cuando lo he necesitado. En especial a Carmen, que tanto me enseñó y ayudó durante mis primeras etapas en la investigación. También a Ariana, mi compañera durante toda la carrera, sin la cual todos esos años no habrían sido tan gratificantes.

Non voglio dimenticare le persone che ho incontrato durante il mio soggiorno a Genova. Grazie a Elisabetta e Guido per avermi dato l'opportunità di lavorare con voi. Grazie a Gabriella, Khoa, Marina e Keerthi dal tempo che abbiamo trascorso insieme.

A mis padres, Jose Antonio y Maria del Rosario, de los que me siento muy orgulloso y sin los cuales no sería la persona que he llegado a ser. Gracias a ellos y a mi hermana Noelia por estar siempre ahí.

No tengo palabras para agradecer a Amaia todo el apoyo, comprensión y ánimos que me ha dado durante todo el proceso, que siempre me animó a seguir adelante y a darlo todo, que siempre creyó en mí.

Por último, agradecer a la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea que me acogiera y al Gobierno Vasco la financiación recibida.

Mila esker guztioi!

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
1.1. Compuestos orgánicos volátiles	5
1.1.1. Problemas medioambientales derivados de las emisiones de COV	9
1.1.1.1. Los COV como precursores del smog fotoquímico	10
1.1.1.2. Efectos de los COV en la salud humana.....	11
1.2. Metano.....	12
1.3. Fuentes, estrategias de control y legislación para las emisiones de COV y metano	13
1.4. Tecnologías para la eliminación de COV.....	23
1.4.1. Oxidación catalítica	28
1.4.2. Efecto de la naturaleza de los COV.....	31
1.4.3. El catalizador.....	32
1.5. Objetivos y estructura.....	38
2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.....	47
2.1. El óxido de cobalto.....	47
2.2. Sistema de análisis del comportamiento catalítico	50
2.2.1. Equipo de reacción.....	50
2.2.2. Sistemas de análisis de reacción	53
2.2.2.1. Cromatografía de gases	54

Índice

2.2.2.2. Potenciometría	60
2.2.2.3. Volumetría	62
2.2.3. Procedimiento de reacción.....	63
2.3. Técnicas de caracterización.....	65
2.3.1. Espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo	66
2.3.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	67
2.3.3. Adsorción física de gases	70
2.3.4. Difracción de rayos X.....	74
2.3.5. Espectroscopía Raman.....	77
2.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	78
2.3.7. Microscopía electrónica de transmisión	80
2.3.8. Microscopía electrónica de barrido.....	81
2.3.9. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	82
2.3.10. Espectroscopía infrarroja	83
2.3.11. Espectroscopía de reflectancia difusa de ultravioleta-visible	85
2.3.12. Desorción a temperatura programada	86
2.3.13. Reducción a temperatura programada.....	90
3. SOFT-TEMPLATED Co₃O₄ CATALYSTS	95

3.1. Catalyst preparation	96
3.2. Physico-chemical characterisation of the catalysts	98
3.3. Catalytic performance of the catalysts	115
3.4. In situ surface reactivity and stability	123
3.5. Global view and conclusions	127
4. SBA-15 SUPPORTED Co_3O_4 CATALYSTS	133
4.1. Catalyst preparation	133
4.1.1. Synthesis of the mesoporous silica (SBA-15 silica).....	133
4.1.2. Preparation of mesoporous cobalt oxide with SBA-15 silica.	134
4.2. Physico-chemical characterisation of the catalysts.....	135
4.3. Catalysts surface characterisation by infrared spectroscopy.....	146
4.4. Catalytic performance in the flow reactor	156
4.5. In situ surface reactivity and stability	159
4.6. Global view and conclusions	169
5. HARD-TEMPLATED Co_3O_4 CATALYSTS	175
5.1. Catalyst preparation	175
5.2. Physico-chemical characterisation of the catalysts.....	177
5.3. Catalytic performance of the catalysts	195
5.4. Methane combustion over optimised cobalt oxide catalysts	205

5.5. Global view and conclusions	216
6. SUMMARY AND CONCLUSIONS	223
6.1. Summary	223
6.2. Main conclusions	227
7. NOMENCLATURE	233
8. LITERATURE	243

Chapter 1

INTRODUCTION AND MAIN OBJECTIVES

Nowadays, the great production and applications of any kind of volatile organic compounds and hydrocarbons cause an important awareness about the problems to human health and to environment these hazardous materials cause. Moreover, greenhouse effect also causes great social concern due to its impact on the increasing temperature of the Earth. In order to introduce the reader to the subject of this thesis, a summary of the impact of chlorinated volatile organic compounds and methane is described in the first chapter of this thesis. Stratospheric ozone depletion, photochemical smog production, enhancement of greenhouse effect and effect on human health are discussed. The main sources of these compounds emissions are described, together with an overview of the existing in Europe and in the world that directly or indirectly affects to the pollutants emissions. To reduce the emissions a description of available technologies for VOC and methane abatement is presented, focusing on catalytic oxidation and on the necessary catalysts for this technology. Finally, the main objective and layout of this thesis are presented at the end of this chapter.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La contaminación del aire ha sido un problema de salud pública desde hace siglos. El filósofo Séneca escribió sobre el “aire cargado de Roma” en el año 61 a.C. y en el siglo XI se prohibió la quema de carbón en Londres. Esta problemática ha llegado hasta la actualidad, en la que la sociedad actual está cada vez más concienciada de los efectos nocivos de la contaminación del aire, ya que se ha convertido en un problema a escala global con importantes efectos sobre la salud. Los gases y partículas nocivas emitidas a la atmósfera, afectan a todo el planeta, dañando el medio ambiente y destruyendo los recursos necesarios para su desarrollo sostenible. La contaminación del aire puede ser definida, según el Nobel de medicina J.M Bishop, como “la presencia en la atmósfera de uno a más elementos, en cantidad suficiente, de características o permanencia tales que causen efectos indeseables en el ser humano, las plantas, la vida animal o las construcciones y monumentos, o que interfieran con el esparcimiento del ser humano. Estos elementos pueden ser polvo, emanaciones, olores, humos o vapor”.

El origen de nuestros problemas modernos de contaminación del aire puede remontarse a la Inglaterra del siglo XVIII y al nacimiento de la revolución industrial. La industrialización comenzó a reemplazar las actividades agrícolas y las poblaciones se desplazaron del campo a la ciudad. Las fábricas para producir requerían energía mediante la quema de combustibles fósiles, tales como el carbón y el petróleo. Así, a fines del siglo XIX e inicios del XX, el problema se agravó debido al humo y cenizas producidos por el uso de combustibles fósiles en las plantas estacionarias de energía. La situación empeoró con el creciente uso del automóvil. Con el tiempo, se presentaron episodios importantes de salud pública como en Los Ángeles (Estados Unidos) en 1944 y en Londres (Inglaterra) en 1948.

Por tanto, en los últimos años la población ha ido tomando conciencia de este problema. La contaminación causa un desajuste en la composición atmosférica, causando múltiples efectos negativos en humanos,

animales, plantas y materiales expuestos a dicha contaminación. En palabras de Mikhail Gorbachev, Premio Nobel de la Paz: “El hombre no es el rey de la naturaleza, si no una parte de ella. Después de todo, el medio ambiente ha existido durante millones de años sin el hombre y podría, in extremis, hacerlo de nuevo. Por tanto este es el reto: necesitamos un desarrollo sostenible con el medio ambiente si las nuevas generaciones quieren sucedernos en la tierra”.

La contaminación atmosférica se presenta como un complejo problema, donde diferentes contaminantes interactúan en la atmósfera, teniendo un grave impacto en la salud humana, el medio ambiente y el clima (Figura 1.1) [1]. Los contaminantes atmosféricos son emitidos desde la mayor parte de las actividades socio-económicas. Hay que tener en cuenta que aunque en toda Europa en general, las emisiones de contaminantes atmosféricos han disminuido en las últimas décadas y se ha avanzado mucho en la reducción de contaminantes tales como el SO₂, el CO, CO₂ y el benceno, sin embargo, las concentraciones de los contaminantes atmosféricos son todavía demasiado altas siendo muy perjudiciales para la salud y el ecosistema del cual dependemos. Una proporción significativa de la población europea vive en zonas, especialmente las ciudades, donde existen altas concentraciones de contaminantes que afectan negativamente a la calidad del aire.

Los contaminantes pueden ser primarios si son directamente vertidos a la atmósfera, o secundarios si se producen en reacciones posteriores a su emisión. Es importante destacar que los contaminantes del aire liberados en un determinado país pueden contribuir o provocar una disminución de la calidad del aire en otros países, es decir es un problema global. Por otra parte, las contribuciones del transporte intercontinental influyen en las concentraciones de ozono y material particulado (MP) en Europa. Por lo tanto, la contaminación del aire requiere de medidas locales para mejorar la calidad del aire, una mayor cooperación internacional y un mayor enfoque en las políticas de contaminación atmosférica.

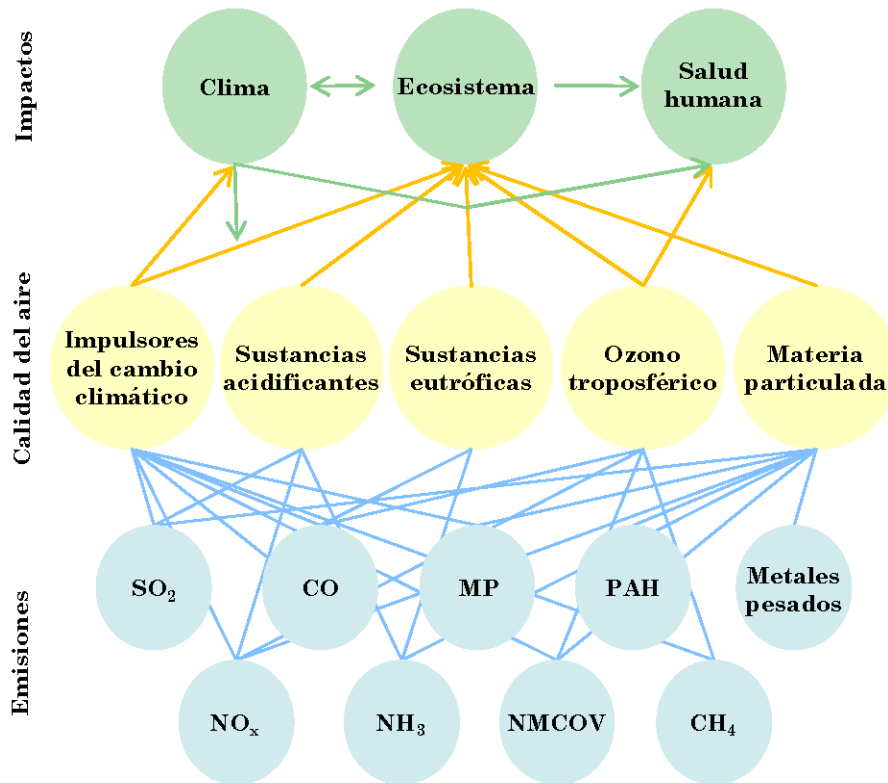


Figura 1.1. Relación entre emisiones de distintos tipos de contaminantes, calidad del aire y efectos sobre la salud y el medio ambiente.

1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) juegan un papel preponderante en la química atmosférica, siendo considerados los mayores responsables de la contaminación atmosférica global debido a su contribución en la destrucción de la capa de ozono y del *smog* fotoquímico [2,3]. Su volatilidad, variabilidad y reactividad, ligadas al incremento de cantidades emitidas, generado por las actividades humanas, les hacen interactuar significativamente en el gran ecosistema biosférico. Activados por la radiación del sol y en

combinación con los óxidos de nitrógeno son capaces de generar ozono en la baja atmósfera, compuesto altamente oxidante para los seres vivos. La necesidad de reducir las concentraciones de ozono ha forzado a regular la emisión de sus precursores, entre ellos los COV [4]. Además, los hidrocarburos aromáticos son potenciales agentes cancerígenos que deben ser tenidos muy en cuenta.

Los COV constituyen una fracción considerable de las emisiones procedentes de los procesos industriales. Se encuentran presentes en bajas concentraciones en las corrientes residuales de procesos químicos, de generación de energía, en gases de escape de vehículos e incineradoras y son considerados serios contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad, persistencia en la atmósfera y a los malos olores que generan. Existen varias definiciones para describir el término COV que varían dependiendo del país y de su legislación. Mientras que la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) basa la definición del término COV en su reactividad fotoquímica en la atmósfera [5], la Unión Europea basa dicha definición en términos de volatilidad y reactividad. La definición dada por la Unión Europea (UE) incluye todos aquellos compuestos orgánicos que a una temperatura de 293,15 K presentan una presión de vapor de 0,01 kPa o superior, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso [6]. Esta definición abarca una amplia variedad de compuestos químicos tales como hidrocarburos aromáticos, alcoholes, hidrocarburos clorados, perfluorocarbonos, ácidos orgánicos, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos alifáticos. Se suele excluir de esta clasificación al metano debido a dos razones. La primera por su origen, ya que se forma principalmente en procesos anaerobios, siendo su concentración próxima a la suma de las concentraciones de los demás COV. Y la segunda, por no participar en las reacciones fotoquímicas que producen el ozono troposférico. Es por este motivo que se suele hablar de compuestos orgánicos volátiles no metánicos (NMCOV).

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles, bajo el término de organoclorados están englobados un heterogéneo grupo de compuestos

orgánicos, cuya característica común es contener uno o más átomos de cloro en su estructura. Los compuestos organoclorados se emplean ampliamente en la industria, en aplicaciones tales como agentes limpiadores y desengrasantes (tricloroetileno, tetracloroetileno y 1,1,1-tricloroetano), agentes extractantes químicos (diclorometano, cloroformo y 1,1,1-tricloroetano), aditivos para pinturas y adhesivos (diclorometano y 1,1,1-tricloroetano), materias primas en síntesis de fármacos, pesticidas y polímeros (diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano y cloruro de vinilo), disolventes para reacciones químicas (tetracloruro de carbono y diclorometano), aditivos para la fabricación de tintas y películas fotográficas (diclorometano) y agentes para el decapado de pinturas.

Los compuestos organoclorados constituyen uno de los tipos de contaminantes atmosféricos que más preocupación ha despertado en las dos últimas décadas, debido a que incluye una gran cantidad de productos tóxicos para el ser humano cuya velocidad de degradación biológica en suelos y aguas es baja, lo que agrava sus efectos. Asimismo, estos compuestos son capaces también de generar radicales libres en la atmósfera, dañando de este modo la capa de ozono.

La variedad y relevancia medioambiental de estos compuestos es reflejada por vez primera en el informe de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, "Clean Air Act Amendments" (CAAA) de 1990, en el que se identifican 189 contaminantes atmosféricos, de los que más de 40 son organoclorados. En este informe se definen cinco categorías de hidrocarburos contaminantes, de las cuales todas, exceptuando los nitrogenados, incluyen hidrocarburos clorados, como se recoge en la Tabla 1.1 [7].

Los compuestos organoclorados se utilizan con diferentes propósitos tanto en la actividad industrial como en la agricultura. La industria química es la mayor productora de este tipo de compuestos. Algunos de ellos se fabrican para su posterior utilización, mientras que otros se forman como productos secundarios, o son materia prima de un

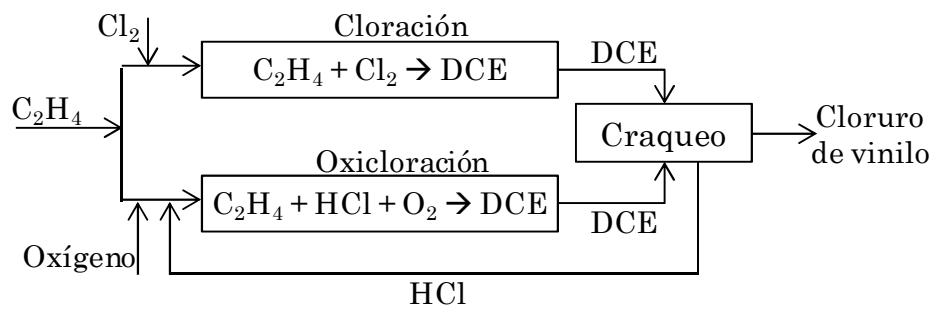
producto final. Entre los procesos en los que se emiten hidrocarburos clorados, el proceso de producción del cloruro de vinilo (CV) constituye uno de los de mayor interés por su importancia industrial, puesto que se trata del monómero utilizado en la fabricación de policloruro de vinilo. El esquema del proceso de producción de cloruro de vinilo se muestra en la Figura 1.2. La producción mundial de 1,2-dicloroetano procede fundamentalmente del proceso de oxiclорación del etileno con aire y cloruro de hidrógeno, en el que se generan grandes cantidades de gases contaminantes, cuya composición típica se presenta en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1. Compuestos organoclorados contaminantes definidos por la EPA en el CAAA “Clean Air Act Amendments”.

Alifáticos y cíclicos		Aromáticos	Oxigenados
Saturados	Insaturados		
cloroetano	cloropropeno	benzotricloruro	ácido dicloroacético
cloroformo	cloruro alílico	bifenilos policlorados	clorometil metil éter
clorometano	cloruro de vinilo	cloruro de bencilo	dicloroetil éter
1,2-dicloroetano	1,1-dicloroetileno	1,4-diclorobenceno	1-cloro- 2,3-epoxipropano
1,1-dicloroetano	1,3-dicloropropeno	hexaclorobenceno	2-cloroacetofenona
diclorometano	hexaclorobutadieno	2,3,7,8- tetraclorodibezo- <i>p</i> - dioxina	
1,1-dicloropropano	hexacloro- ciclopentano	2,3,7,8- tetraclorodibenzo- furano	
hexacloroetano	tetracloroetileno	1,2,4- triclorobenceno	
1,1,2,2- tetracloroetano	tricloroetileno		
tetracloruro de carbono			
1,1,1-tricloroetano			
1,1,2-tricloroetano			

Tabla 1.2. Composición de los gases procedentes de la producción de CV y DCE.

Compuesto	Unidades	Concentración
oxígeno	% vol.	4-7
monóxido de carbono	% vol.	0,5-1,0
eteno	% vol.	0,2-0,5
etano	% vol.	0,002-0,1
clorometano	ppm	2-30
cloruro de vinilo	ppm	15-60
cloroetano	ppm	30-400
1,2-dicloroetano	ppm	5-100

**Figura 1.2.** Esquema del proceso de cloración-oxiclорación para la producción de cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano.

1.1.1. Problemas medioambientales derivados de las emisiones de COV

La peligrosidad de los COV se debe a su elevada volatilidad y persistencia en el ambiente, así como a la posibilidad de ser transportados a grandes distancias desde el foco emisor y a su capacidad para sufrir procesos de transformación en la atmósfera generando compuestos de mayor toxicidad o peligro. El principal problema asociado a estos compuestos es la formación de oxidantes fotoquímicos (lo que conlleva a la formación de neblina o *smog* fotoquímico) y del ozono troposférico de gran toxicidad para los

organismos vivos, pero además contribuyen al calentamiento global del planeta (efecto invernadero), están involucrados en la formación de la lluvia ácida, y son causantes de efectos nocivos para la salud humana.

1.1.1.1. Los COV como precursores del smog fotoquímico

En circunstancias normales, los compuestos orgánicos volátiles presentes en la atmósfera reaccionan siguiendo los mecanismos habituales de oxidación, por reacción con los radicales libres de la troposfera, dando CO_2 y H_2O como productos finales. Ahora bien, en atmósferas urbanas contaminadas, cuando la concentración de COV y óxidos de nitrógeno supera ciertos umbrales, aparecen reacciones secundarias que llevan a la formación de compuestos orgánicos complejos, como ozono, aldehídos, y da lugar a la aparición de una forma de contaminación atmosférica conocida como *smog*.

La contaminación atmosférica de origen fotoquímico se detectó por primera vez en Los Ángeles a principios de los años 40, siendo en estos momentos un fenómeno extendido a todas las grandes ciudades. En condiciones anticiclónicas en zonas industriales y urbanas, donde se emiten COV y NO_x se originan concentraciones elevadas de ozono, que mezcladas con otros contaminantes como la materia particulada dan lugar al *smog* fotoquímico. Por lo tanto, el ozono troposférico es el principal componente del *smog* fotoquímico.

El ozono es un gas de efecto invernadero directo o indirecto, ya que controla los tiempos de vida de otras especies. Puede causar daños en los seres vivos, vegetales y materiales. El ozono puede irritar e inflamar las vías respiratorias a niveles relativamente bajos, sobre todo durante la realización de actividad física y agravar enfermedades crónicas como el asma y la bronquitis. Las altas concentraciones ambientales de ozono pueden causar efectos menores en el sistema respiratorio hasta la muerte prematura. El ozono puede provocar lesiones en las hojas de las plantas y reducir su crecimiento.

Una serie muy compleja de reacciones se inician cuando el dióxido de nitrógeno es fotolizado por la radiación solar formando monóxido de nitrógeno y oxígeno atómico que reacciona con una molécula de O_2 dando lugar a O_3 . Éste reaccionaría con el NO originando nuevo NO_2 y O_2 comenzando un nuevo ciclo (Figura 1.3A).

Sin embargo, la presencia de COV genera por fotólisis una serie de radicales que compiten con el O_3 al reaccionar con el NO, contribuyendo de esta manera al mantenimiento e incremento del O_3 en la atmósfera. Por lo tanto, los COV suponen una vía adicional de conversión de NO a NO_2 , como se puede apreciar en el esquema representado en la Figura 1.3B.

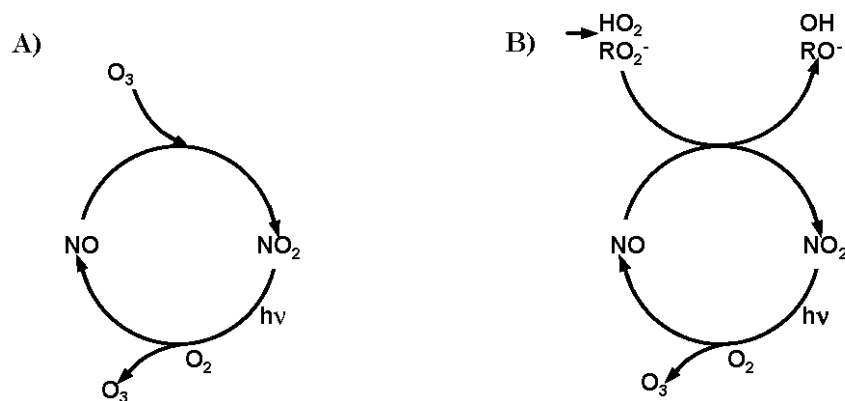


Figura 1.3. A) Ciclo de NO_x en la troposfera. B) Ciclo de NO_x en presencia de COV.

1.1.1.2. Efectos de los COV en la salud humana

Los efectos adversos de los COV en la salud humana son muy diferentes en función de cada especie. Muchos COV son considerados tóxicos, mutagénicos, cancerígenos y/o causantes de otras enfermedades crónicas como asma. Existen numerosos estudios científicos para identificar el riesgo potencial que puede suponer la exposición a diferentes COV. Tam y Neumann [8] estudiaron si alguno de los 189 contaminantes peligrosos del aire (*Hazardous Air Pollutants*, HAP),

reflejados en el informe de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, entre los que se encuentran 97 COV, excedían los umbrales considerados perjudiciales para la salud. Concluyeron que 8 de ellos contribuyen en un 80% del incremento del riesgo de contraer cáncer por inhalación, entre los que se encuentran dos COV: el benceno y el tetracloruro de carbono.

La guía sobre calidad del aire para Europa de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [9] tiene como objetivo la protección de la salud pública de los efectos adversos de la contaminación del aire y la reducción de los contaminantes peligrosos para la salud y el bienestar. En la guía, se seleccionan varios contaminantes para los que se revisa su riesgo para la salud, entre los que se encuentran el ozono, el sulfuro de carbono, el monóxido de carbono y diferentes COV como: acrilonitrilo, benceno, butadieno, 1,2-dicloroetano, diclorometano, formaldehído, hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs), dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados (PCDDs y PCDFs), estireno, tetracloroetileno, tolueno, tricloroetileno y cloruro de vinilo.

1.2. METANO

El metano es una molécula muy estable, con una alta energía de enlace y baja reactividad. Además, es el hidrocarburo con mayor relación H/C ($H/C=4$), notablemente superior a otros COV como el butano ($H/C=2,5$), el isoctano ($H/C=2,25$), o el cetano ($H/C=2,125$), y muy superior que el de los compuestos aromáticos como el benceno ($H/C=1$).

El metano es uno de los compuestos más comunes ya que el producto principal del gas natural es siempre el metano, y su composición oscila entre el 80 y el 100%. Además, en los últimos años, el uso de gas natural como combustible ha sufrido un gran aumento debido a la creciente demanda por el empleo cada vez más extendido de este hidrocarburo en sustitución del crudo de petróleo. También es una importante fuente de hidrógeno, obtenido en procesos de reformado con vapor, reformado

oxidativo y reformado autotérmico. Existen además, otras aplicación de gran relevancia industrial para el metano como es la obtención de gas de síntesis (*syngas*) para la industria petroquímica, o la purificación de hidrógeno mediante reacciones de metanación, aprovechamiento del dióxido de carbono mediante la reacción de Sabatier o el desarrollo de motores de gas natural comprimido.

El metano es el compuesto orgánico más abundante en la atmósfera, cuya concentración ha aumentado significativamente en los últimos siglos, por lo que juega un papel importante en la química atmosférica. Es también un importante gas de efecto invernadero, con un potencial de gas efecto invernadero 21 veces superior al del dióxido de carbono.

Como los compuestos orgánicos volátiles, el metano también es un precursor del *smog* fotoquímico, ya que puede reaccionar con radicales libres de hidroxilo (OH) en presencia de NO_x para formar monóxido de carbono y ozono troposférico [10]. Cerca del 90% del metano existente en la troposfera reacciona de esta forma, y sobre un 5% es absorbido por la corteza terrestre, por lo que el 5% restante llega a alcanzar la estratosfera afectando a la química de la capa de ozono.

1.3. FUENTES, ESTRATEGIAS DE CONTROL Y LEGISLACIÓN PARA LAS EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y METANO.

La contaminación del aire es el resultado de una mezcla de sustancias que provienen de miles de fuentes que van desde las chimeneas industriales y automóviles hasta el uso de sustancias de limpieza y pinturas. Incluso la vida animal y vegetal puede desempeñar un papel importante en el problema de la contaminación del aire. Muchas de estas sustancias son compuestos orgánicos volátiles. Tienen un origen tanto natural (COV biogénicos) como artificial (COV antropogénicos) cuando son causados por la influencia directa de la mano del hombre.

Casi toda actividad humana diaria conlleva a una liberación de especies orgánicas a la atmósfera, por ejemplo, conducir, pintar, cocinar, etc. Esta actividad resulta finalmente en la emisión de compuestos orgánicos volátiles como alcoholes, alquenos, ésteres, aromáticos, éteres y amidas. La fabricación, distribución y uso de combustibles basados en el petróleo y el gas, y el uso de disolventes (tanto industriales como domésticos) suponen más del 80% de las fuentes antropogénicas. Además de estas emisiones provenientes de actividades humanas, también se producen vertidos a la atmósfera de COV en forma natural, sin la influencia directa de la mano del hombre, tal es el caso de las erupciones volcánicas, incendios forestales espontáneos, pero sobre todo de la vegetación [11]. Las fuentes naturales suponen, según diferentes autores entre el 75 y el 90% de las emisiones, siendo las de origen antropogénico el resto.

Según su centro de emisión, algunos estudios clasifican a los COV como provenientes de fuentes móviles o estacionarias. Dentro de las fuentes móviles de contaminación del aire se incluyen a los automóviles, camiones, barcos y aviones entre otros. De entre estas fuentes, los automóviles es la más importante en número, ya que produce grandes cantidades de dióxido de carbono, y menores cantidades de NO_x, CO y COV. Los camiones y los vehículos europeos generalmente tienen motores diesel, los cuales producen mayor cantidad de óxidos de nitrógeno y partículas. Entre las fuentes estacionarias se incluyen las plantas de energía, industrias químicas, refinerías de petróleo, fábricas y lavanderías entre otros. Los contaminantes de fuentes estacionarias provienen principalmente de dos actividades: la combustión de carbón y petróleo en plantas de generación de energía y la pérdida de disolventes en procesos industriales.

Un estudio de la Agencia Europea del Medio Ambiente (*European Environment Agency*, EEA) muestra las emisiones de COV por sectores durante el año 2012 en Europa (Espacio Económico Europeo, EEE) (Figura 1.4). El 42% de las emisiones de COV son debidas a sectores relacionadas con el uso de disolventes u otros productos químicos.

Destacar también el alto peso del uso y distribución de energía así como del sector transporte [1].

Además, la Agencia Europea del Medio Ambiente recoge datos de emisiones que muestran la evolución de las emisiones de COV no metánicos en Europa hasta el año 2011 (Figura 1.5). Se puede apreciar una notable reducción de compuestos orgánicos volátiles desde 1990. Cabe destacar que el compromiso de reducción de emisiones de COV fijado en el protocolo de Gotemburgo se sitúa en un valor de 6160 Gg de COV emitidos a la atmósfera para el año 2020 [12].

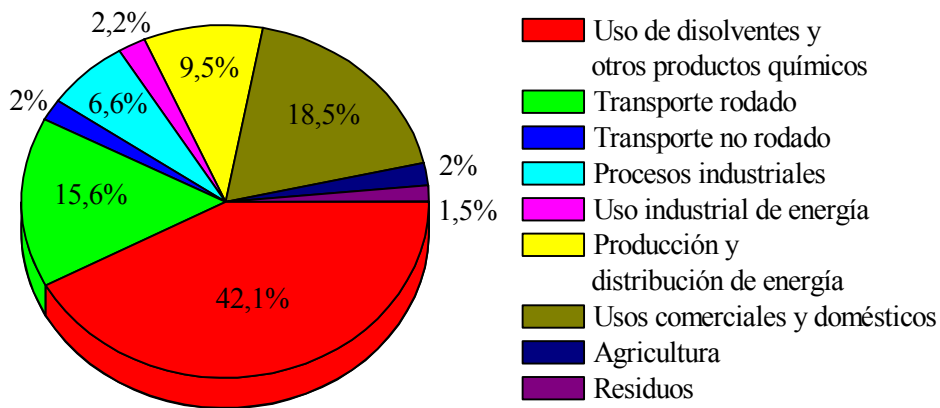


Figura 1.4. Emisiones de COV por sectores en la Unión Europea (países miembro del EEE) en 2012.

Teniendo en cuenta la problemática de los COV en la formación del *smog* fotoquímico y precursores de ozono troposférico, en la Figura 1.6 se recoge la incidencia de los diferentes sectores a las emisiones de estos precursores de ozono troposférico en la Unión Europea durante el año 2007. Tal como se ha comentado anteriormente, los vehículos con motores diesel son una importante fuente de emisión de óxidos de nitrógeno, y por tanto son la principal contribución de estos precursores. De nuevo la industria energética y el uso de disolventes tienen también un alto peso en estas emisiones.

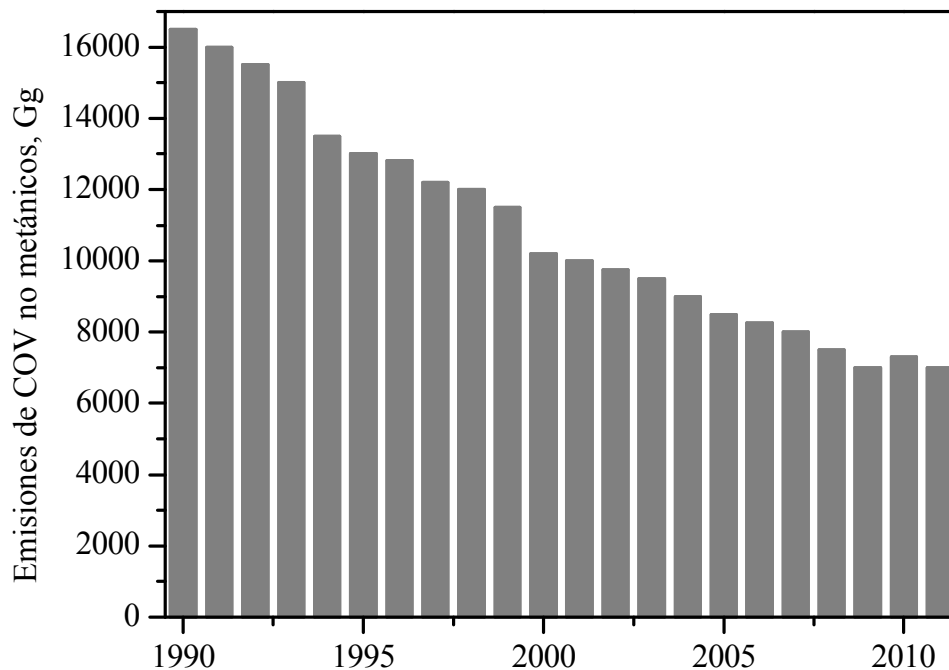


Figura 1.5. Emisiones de COV en la Unión Europea durante los años 1990-2011

Por otro lado, el metano es emitido a la atmosfera desde multitud de fuentes. Estas fuentes no solo incluyen fuentes antropogénicas, si no también fuentes naturales. Las fuentes antropogénicas, a su vez, pueden ser biogénicas o no biogénicas. Las emisiones biogénicas son debidas a descomposiciones anaeróbicas relacionadas con actividad humana, como vertederos, plantas de reciclaje, compostas, agricultura y ganadería. Esas emisiones solo pueden ser controladas y parcialmente reducidas mediante un control y optimización de temperatura y humedad o mediante reducción de producción de desechos orgánicos.

Las emisiones no biogénicas de metano son causadas por emisiones industriales de combustibles fósiles, ya sean escapes o inquemados tras los procesos de combustión. En el caso de metano son especialmente importantes las emisiones asociadas a la extracción, procesado y distribución de gas natural, ya que el metano es el producto principal

del gas natural, y las emisiones de gas natural se estiman en torno a un 1% del total de la producción de gas, aunque es países en vías de desarrollo este porcentaje puede ser mucho mayor.

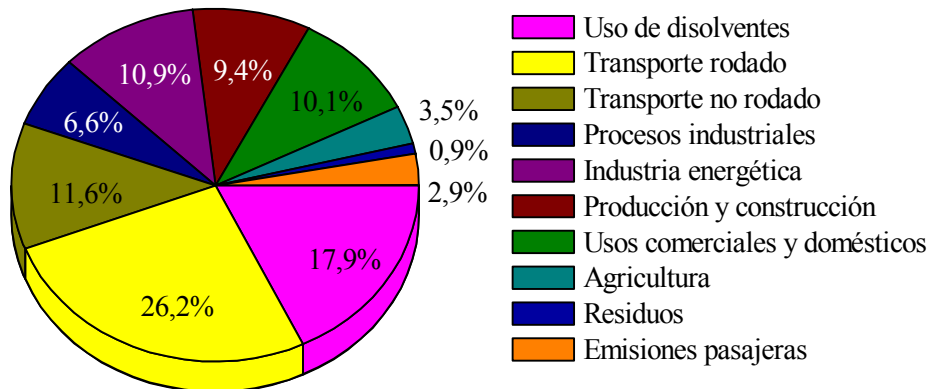


Figura 1.6. Emisiones de precursores de ozono troposférico por sectores en la Unión Europea (EU-27) en 2007.

Las emisiones de metano son normalmente englobadas junto con las emisiones de otros gases de efecto invernadero (*greenhouse gases, GHG*) ya que afectan de forma conjunta a la problemática del calentamiento global. Por tanto se emplea una equivalencia según su potencial de efecto invernadero, donde el CO₂ (GHG más común) tendría el valor unitario. Así, se suelen referir y representar las diferentes emisiones como equivalentes de CO₂. Además, los gases de efecto invernadero más comunes, son además del CO₂, el CH₄, el N₂O y los gases fluorados (HFCs y PFCs). En la Figura 1.7 se representan los principales GHG emitidos a la atmósfera y sus focos de emisión. Además, la Figura 1.8 muestra la evolución de estas emisiones hasta el año 2013.

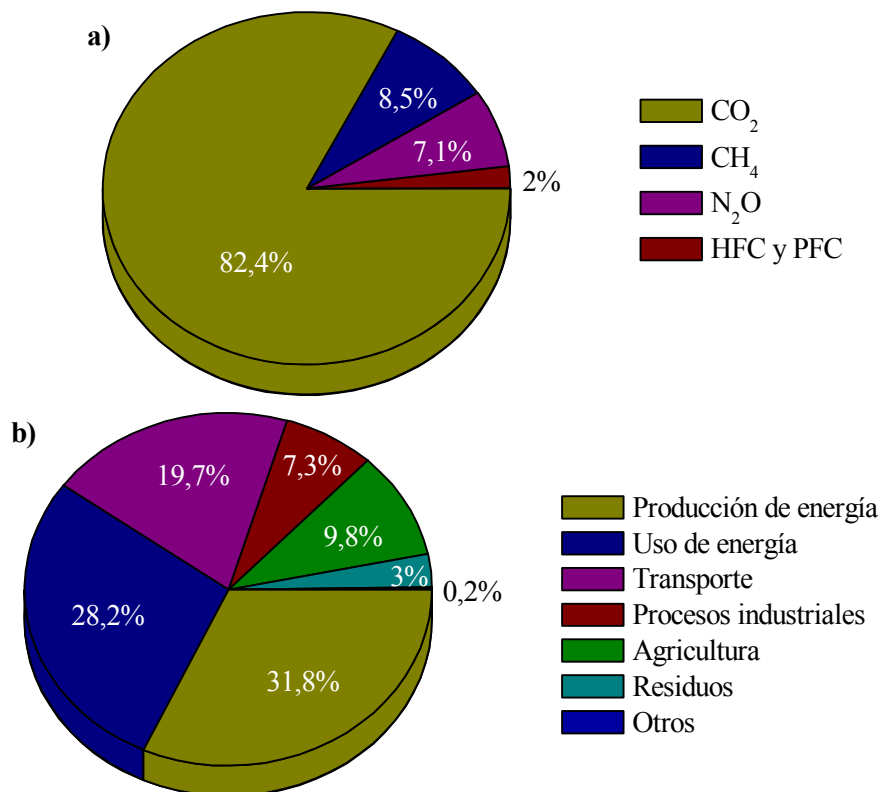


Figura 1.7. Emisiones de gases de efecto invernadero emitidos en Europa (EEE) en 2010, a) principales gases emitidos, b) focos de emisión.

La legislación sobre compuestos orgánicos volátiles y metano está incluida en numerosos tratados y legislaciones nacionales e internacionales. Las legislaciones preventivas actúan para limitar las emisiones en los focos de emisión (fuentes industriales, vehículos...) y establecen estándares de calidad del aire. Por otro lado, el control de las emisiones se realiza mediante el Programa EMEP (*European Monitoring Evaluation Programme*) y la red BAPMoN (*Background Air Pollution Monitoring Network*).

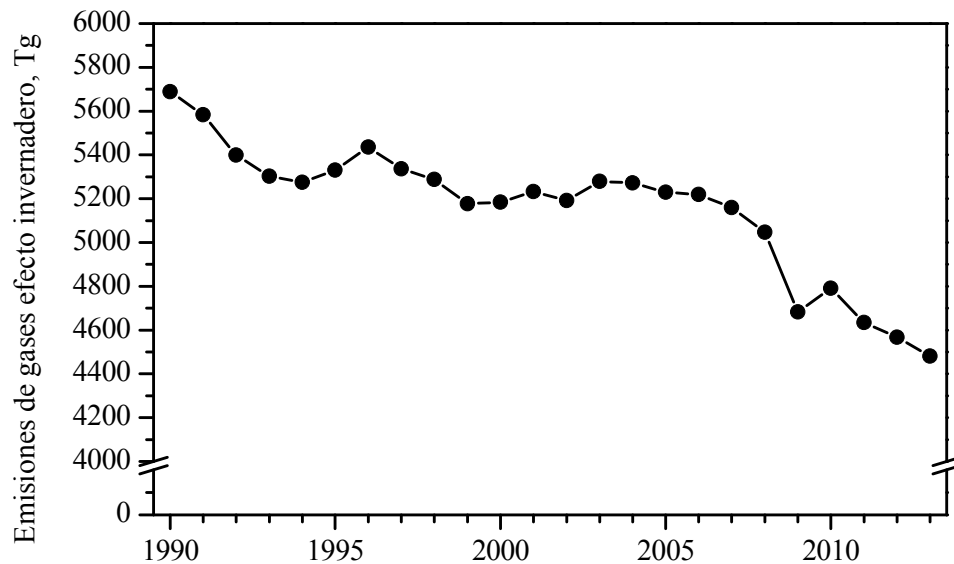


Figura 1.8. Emisiones totales de gases de efecto invernadero en Europa (EEE) en 1990-2013.

Actualmente y durante los últimos años la Unión Europea legisla estas emisiones mediante diferentes directivas, siendo éstas consecuencia de diversos tratados internacionales. El primer tratado europeo que incluía acuerdos respecto a las emisiones de cada país fue el protocolo de Ginebra de 1979 sobre contaminación transfronteriza a gran distancia dentro del marco de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa. Esta se define como la liberación a la atmósfera, por el ser humano, de sustancias o de energía que tengan en otro país, efectos perjudiciales para la salud, el medio ambiente o los bienes materiales, sin que sea posible distinguir las fuentes individuales y colectivas de dicha liberación. Este protocolo incluyó en 1997 legislación acerca de los compuestos orgánicos volátiles y en 1998 acerca de contaminantes orgánicos persistentes. Finalmente, este protocolo se actualizó en 1999 mediante el Protocolo de Gotemburgo para luchar contra la acidificación, la eutrofización y el ozono troposférico, que incluyó tratados sobre emisiones de SO_x , NO_x , COV y NH_3 . Así, la primera directiva europea que limitó las emisiones de COV se desarrolló en 1999

mediante la directiva 1999/13/CE [13]. En ella se establecía un límite de emisión, que debería suponer una reducción en la emisiones de estos compuestos de un 67% para 2007, en comparación con los valores máximos de emisión registrados en 1990. En 2001 la UE introdujo una directiva sobre emisiones techo nacionales [14] con el propósito de aumentar y mejorar la protección sobre la salud humana y el medio ambiente a base de reducir las emisiones acidas, eutrofizantes y precursoras de ozono troposférico. Esta directiva fue consecuencia del Protocolo de Gotemburgo. En 2004, la Directiva 1999/13/CE fue actualizada, dando lugar a la Directiva 2004/42/CE [15], cuyo objetivo era la limitación de uso y aplicación de disolventes orgánicos en pinturas y barnices, y en 2005, la Comisión de la Comunidad Europea publicó la *Thematic Strategy on Air Pollution*. En 2006, de acuerdo con el Protocolo de Gotemburgo [12], se estableció un nuevo techo de emisión para 2020, en la que los estados miembro de la UE debería limitar su emisiones a la mitad en comparación con las emisiones máximas alcanzadas durante el año 2000.

Por su parte, las emisiones de metano son reguladas y limitadas mediante las Directivas de Calidad del Aire, ya que este compuesto carece de legislación específica. Así, las emisiones de metano están incluidas dentro de las legislación y regulaciones sobre gases de efecto invernadero (GHG). Dentro de este grupo también se encuentran los compuestos orgánicos volátiles o el CO₂. De esta forma, existen diversos acuerdos y legislaciones internacionales para limitar las emisiones de estos compuestos. Estas regulaciones son consecuencia de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (*United Nations Framework Convention on Climate Change*, UNFCCC), que se celebró en Nueva York en 1992. Fruto de esta convención surgió en 1997 el protocolo de Kioto, que entro en vigor en 2005, y que estableció de forma inédita una obligación legal para los países desarrollados incluidos en el protocolo de reducir sus emisiones de gases efecto invernadero. Así, tanto la convención como el Protocolo de Kioto buscaban reducir y estabilizar la concentración de gases de efecto

invernadero en la atmósfera. Para lograrlo se acordó una reducción del 5% para 2012 en la emisión de gases efecto invernadero respecto a 1990 en los países desarrollados. El objetivo de este acuerdo fue intentar limitar a 2 °C el aumento de la temperatura media para 2050. Actualmente 195 países han ratificado el Protocolo de Kioto, aunque Estados Unidos, con un 25% de las emisiones de estos gases finalmente se quedó fuera del protocolo.

La participación y adhesión a la convención y el protocolo han dado a su vez lugar a numerosas directivas europeas para el control de gases efecto invernadero, como la Directiva 2008/50/CE [16] sobre la calidad y pureza del aire en Europa o la Directiva 2010/75/CE [17] enfocada a la prevención y control de las emisiones de actividades industriales.

Por último recientemente se ha celebrado la Cumbre sobre el Cambio Climático en París que ha supuesto un nuevo acuerdo internacional en el marco de las Naciones Unidas que aunque aún debe ser ratificado sustituirá en el 2020 al Protocolo de Kioto. La principal diferencia está en el modo de actuar, ya que hasta ahora se había intentado fijar metas obligatorias individuales a cada país, y éste solo fija el objetivo de conseguir no aumentar más de dos grados la temperatura del planeta para 2100. Para esto habría que reducir la emisión de gases efecto invernadero entre un 40 y un 70% para 2050 y lograr cero emisión para 2100. De esta forma cada país tiene que diseñar y activar un plan de lucha y acción contra el cambio climático que deberá aplicar para conseguir dicho objetivo, siendo el resto de países firmantes del tratado los encargados de vigilar que su cumplimiento, señalando a los países que no alcancen sus compromisos. Además, el anterior protocolo de Kioto no había logrado llegar a gran parte de los emisores de gases efecto invernadero, bien porque estos países no se habían adherido (ej. EEUU) o se encontraban fuera de la lista de países desarrollados y quedaban exentos de su cumplimiento, tales como China e India, a los que ahora se les exige la reducción en la emisión de este tipo de gases.

Para lograr el objetivo de reducción de emisiones en la industria sería necesario aumentar el uso de energías renovables, la eficiencia en los diferentes procesos en los que se emitan estos gases, aumentar el reciclaje de productos y reducir las emisiones de COV. Al mismo tiempo, las fuentes móviles se podría mejorar la eficiencia de los motores e incentivar el uso de combustibles más limpios. Hoy en día, la Agencia Europea del Medio Ambiente (*European Environment Agency*, EEA) ha publicado 6489 directivas europeas sobre diferentes contaminantes para el control de las emisiones. La Tabla 1.3 resume las políticas europeas más importantes que actúan directa o indirectamente a reducir las emisiones de COV y de gases de efecto invernadero.

Tabla 1.3. Principales directivas europeas dedicadas a la prevención, control y reducción de emisiones de compuestos orgánicos volátiles y gases de efecto invernadero.

Directiva Europea	Objetivo
1994/63/CE [6]	Directiva 94/63/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio.
1999/13/CE [13]	Directiva 1999/13/CE del consejo, de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.
2001/80/CE [18]	Directiva 2001/80/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de octubre de 2001, sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión.
2001/81/CE [14]	Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.
2002/3/CE [19]	Directiva 2002/3/CE del parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente
2003/87/CE [20]	Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad y por la que se modifica la Directiva 96/61/CE del Consejo (Texto pertinente a efectos del EEE)

2004/42/CE [15]	Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE.
2004/101/CE [21]	Directiva 2004/101/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad con respecto a los mecanismos de proyectos del Protocolo de Kioto.
2005/21/CE [22]	Directiva 2005/21/CE de la Comisión, de 7 de marzo de 2005, por la que se adapta al progreso técnico la Directiva 72/306/CEE del Consejo, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre las medidas que deben adoptarse contra las emisiones de contaminantes procedentes de los motores diésel destinados a la propulsión de vehículos (Texto pertinente a efectos del EEE).
2008/50/CE [16]	Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
2009/29/CE [23]	Directiva 2009/29/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE para perfeccionar y ampliar el régimen comunitario de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero (Texto pertinente a efectos del EEE).
2010/75/EU [17]	Directiva 2010/75/EU del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (Prevención y control integrados de la contaminación) (Texto pertinente a efectos del EEE).

1.4. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE COV

Para cumplir las restricciones legales sobre emisión de COV en fuentes estacionarias, existen diferentes medidas disponibles para la reducción de las emisiones, que pueden ser clasificadas en medidas primarias y secundarias [12]. Mediante las medidas primarias se lograría el control de las emisiones de COV estudiando la posibilidad de modificar los equipos, materias primas o procesos donde estos compuestos son generados o desechados con el objetivo de evitar su posterior tratamiento. Estas medidas siguen los principios de la química verde

[24]. Entre las medidas secundarias se encuentran los procesos de recuperación o eliminación de los COV irremediablemente generados en el proceso. Generalmente, estos procesos secundarios se suelen añadir al final de la línea del proceso, en la etapa de purificación y limpieza de los gases de salida. Así, las medidas primarias y secundarias pueden emplearse independientemente o de forma conjunta en el proceso.

Mediante los métodos de recuperación los COV presentes en los efluentes gaseosos son retenidos o acumulados, pero no destruidos o transformados, mientras que mediante métodos de destrucción, los COV son transformados en otros compuestos inertes menos tóxicos que los compuestos de partida. Entre los métodos de recuperación destacan la adsorción sobre sólidos de los compuestos, la condensación criogénica y la absorción en agua o diversos disolventes orgánicos. Por otro lado, los métodos destructivos incluyen procesos como la incineración o la oxidación catalítica. En la Figura 1.9 se incluye un esquema con las principales técnicas de control de emisiones de COV.

Así, la tecnología de recuperación más empleada es la técnica de adsorción, especialmente sobre carbón activo. Esta técnica está basada en la retención de uno o más componentes de una mezcla en la superficie de un sólido. El equipo para llevar a cabo la adsorción se diseña generalmente teniendo en cuenta dos etapas simultáneas, de adsorción y limpieza de la corriente gaseosa por un lado, y la de regeneración de adsorbente por otra. Para una operación en continuo haría falta, por tanto, múltiples unidades operando en paralelo, que estén alternativamente en etapas de adsorción o de regeneración. De esta forma los COV o el metano pueden ser retenidos en la superficie del sólido para un posterior aprovechamiento. De esta forma cuando la superficie del sólido está saturada, el adsorbente entraría en un proceso de desorción en el que se recuperaría el COV adsorbido. En este momento los vapores de COV recuperados se encontrarían en mayor concentración lo que permitiría bien un aprovechamiento de estos o bien una eliminación más eficiente en un proceso posterior. Por tanto los sistemas de adsorción son considerados separadores del flujo de COV

(soluto) y del flujo de aire (diluyente) de un proceso. Estos sistemas sufren una importante pérdida de efectividad cuando las concentraciones de COV a la entrada son tan bajas que estos no pueden ser adecuadamente adsorbidos en el sólido.

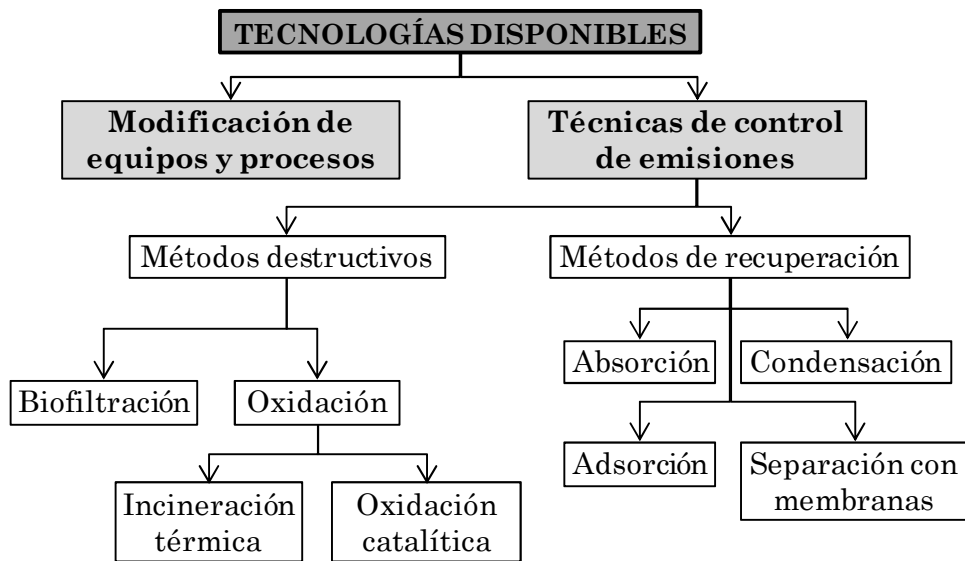


Figura 1.9. Principales técnicas de control de emisiones de COV.

Una tecnología de recuperación alternativa a la adsorción sobre un sólido es la absorción física o química en un líquido, consistente en la retención de los contaminantes sobre una disolución acuosa que discurre en contracorriente a través de torres de lavado de gases. El proceso físico se da si el contaminante es asimilado por la corriente líquida, pero se pueden emplear algún químico que reaccione con el contaminante y favorecer así su eliminación en una absorción química. Las torres de lavado deben ir acompañadas de sistemas de tratamiento de las corrientes acuosas a la salida para la separación de los compuestos absorbidos. Esta tecnología es recomendable en los casos en los que el COV que se desea recuperar sea soluble en agua.

La condensación criogénica se basa en el enfriamiento de la corriente gaseosa de salida por debajo de su punto de rocío provocando así la

condensación del COV presente en la corriente y su consecuente separación de la fase gas. Finalmente, la separación por membranas, se ha convertido en los últimos años en una técnica de gran interés e investigación ya que permitiría la separación de los contaminantes de forma mucho más selectiva y eficiente, aunque aún no posee la viabilidad del resto de técnicas de recuperación.

Sin embargo, actualmente los métodos más comunes para el tratamiento de estas corrientes ricas en compuestos orgánicos volátiles son los métodos destructivos. Aunque la biofiltración es una técnica que se basa en la capacidad de los microorganismos para convertir, bajo ciertas circunstancias, los contaminantes orgánicos en agua, dióxido de carbono y biomasa; esta técnica tiene en realidad muchas limitaciones, por lo que comúnmente se emplea la oxidación de los contaminantes, tanto la incineración térmica como la oxidación catalítica. Estas técnicas se basan en sistemas muy simples en los que la corriente gaseosa es conducida a una cámara de combustión en la que el COV es destruido y transformado en CO₂ y agua. Requieren por tanto, el calentamiento de los efluentes gaseosos, lo que normalmente conlleva un importante consumo de energía, más aún cuando se trata de grandes caudales. La incineración térmica se desarrolla a temperaturas de entre 700-1000 °C, lo que a su vez produce importantes cantidades de óxidos de nitrógeno (NO_x) a partir del nitrógeno presente en el aire, lo que puede requerir sucesivas etapas de tratamiento de los gases. Por el contrario, la oxidación catalítica requiere menores temperaturas de operación, de entre 300 y 500 °C, lo que conlleva una menor producción de NO_x y un ahorro de energía para calentar la corriente con respecto a la incineración térmica [25].

Teniendo en cuenta todo esto, los criterios para elegir la técnica de recuperación y/o eliminación correcta va a depender del valor, tipo, cantidad y concentración del COV que se deba tratar. La Tabla 1.4 y la Figura 1.10 recogen las condiciones, ventajas y desventajas de las principales tecnologías de control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles.

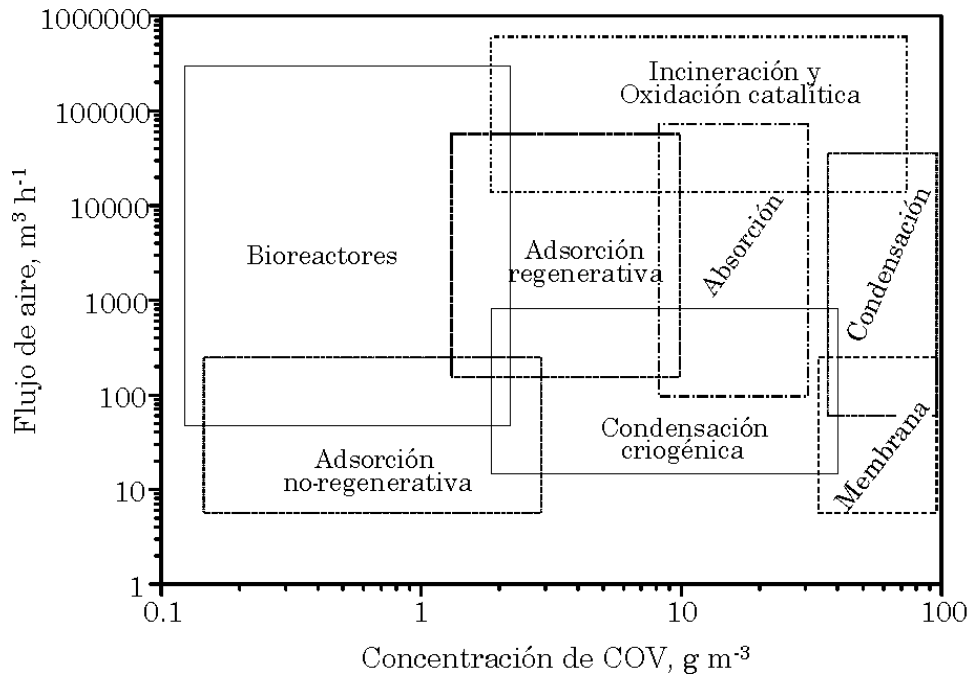


Figura 1.10. Condiciones de operación de las diferentes tecnologías de control de las emisiones de COV.

Tabla 1.4. Ventajas e inconvenientes de las diferentes tecnologías de control de las emisiones de COV.

Procedimiento (rendimiento)	Ventajas	Inconvenientes
Postcombustión (>98%)	<ul style="list-style-type: none"> • Alto rendimiento • Amplia aplicabilidad • Recuperación de energía 	<ul style="list-style-type: none"> • No recuperación de COV • Altos costes de inversión
Oxidación catalítica (>95 %)	<ul style="list-style-type: none"> • Alto rendimiento • Menor coste que postcombustión 	<ul style="list-style-type: none"> • No recuperación de COV • Altos costes de inversión • Problemas de desactivación
Absorción (>90%)	<ul style="list-style-type: none"> • Eficaz recuperación de productos 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitada aplicabilidad
Condensación (50-90%)	<ul style="list-style-type: none"> • Eficaz recuperación de productos 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitada aplicabilidad: utilizada en serie con otras técnicas

1.4.1. Oxidación catalítica

Las favorables condiciones de operación de la oxidación catalítica respecto a la incineración térmica y los avances en el desarrollo de catalizadores cada vez más activos y estables hacen de la oxidación catalítica la tecnología más eficaz y adecuada para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles [26,27]. Esto significa un menor requerimiento energético y consumo de combustible, y una reducción de costes en los equipos necesarios. Además, las menores temperaturas de operación previenen la formación de óxidos de nitrógeno y otros subproductos altamente tóxicos resultado de recombinaciones radicalarias [3,28-30]. No obstante, debe de ser tenido en cuenta que el principal inconveniente de esta tecnología viene dado por el coste y la vida útil del catalizador a emplear en el proceso.

Así, el parámetro principal de la oxidación catalítica es el diseño de un catalizador adecuado, lo que a su vez depende de diversas variables, como las propiedades de la corriente a tratar (composición, naturaleza del COV y caudal), la presencia de inhibidores o venenos en el efluente o las limitaciones en la temperatura de operación. La Figura 1.11 muestra la configuración básica de un reactor de combustión catalítica. Teniendo en cuenta que los principales costes vienen dado por el consumo de energía primaria para el calentamiento y adecuación de la corriente contaminada, las diferentes configuraciones que este sistema puede adoptar están principalmente enfocadas a conseguir un mayor ahorro energético.

En la Tabla 1.5 se detallan algunos procesos industriales que actualmente emplean en numerosas plantas alrededor del mundo. Como se puede apreciar existen muchas y muy diferentes variantes para el control de efluentes ricos en compuestos orgánicos volátiles, aunque sí es posible distinguir dos modos diferenciados de proceder. El primero consistiría en la posibilidad de retener y concentrar los contaminantes usando sistemas de adsorción para un posterior reciclado y aprovechamiento de estos, o una eliminación de los COV de corrientes

más ricas en estos compuestos. La segunda variante sería una eliminación u oxidación directa de la corriente contaminada sin emplear ningún tipo de atapa previa.

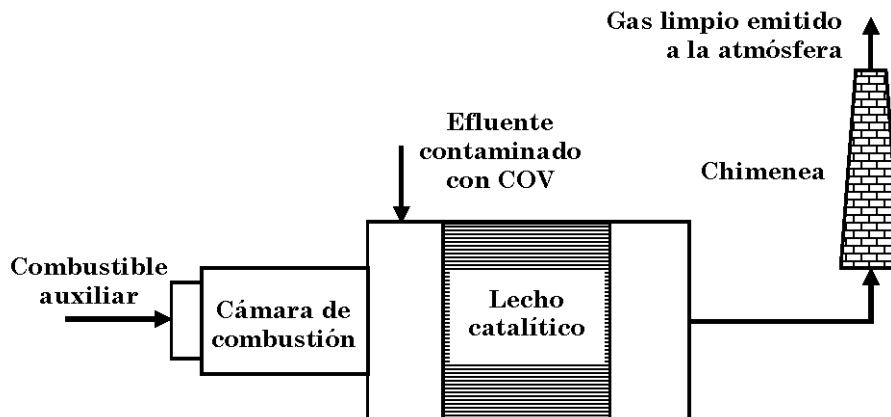


Figura 1.11. Configuración de un reactor de oxidación catalítica de COV.

La combinación de una etapa de concentración del COV a tratar mediante adsorción seguida de otra técnica de eliminación de la corriente más rica en el contaminante que la corriente de partida es un método eficaz de minimizar el consumo energético global del proceso. Además, el calor de la corriente de salida del sistema, limpia de contaminantes, puede usarse en la etapa de desorción durante el proceso de purificación, aumentando así el aprovechamiento energético. Esta estrategia es la adoptada por Munters Zeol [31], una de las compañías líder en la comercialización de equipos de depuración de compuestos orgánicos volátiles. En la Figura 1.12 se muestra un esquema de su sistema de adsorción y regeneración continua empleando una oxidación catalítica para la eliminación de los COV.

Tabla 1.5. Procesos de tratamiento y eliminación de emisiones de COV.

Compañía	Proceso
Norit Americas, Inc.	Adsorción + reciclado o eliminación
NUCON International, Inc.	Adsorción + <i>stripping</i> + condensación + reciclado
Tebodin B.V. – Degusa AG	Oxidación catalítica
Thermatrix Inc.	Oxidación térmica
Vara International, division of Calgon Carbon Corp.	Adsorción + oxidación térmica
ICI Katalco	<i>Scrubbing</i> + oxidación catalítica en fase acuosa
Wheelabrator Clean Air System, Inc.	Oxidación catalítica
Allied-Signal Industrial Catalysts	Oxidación catalítica

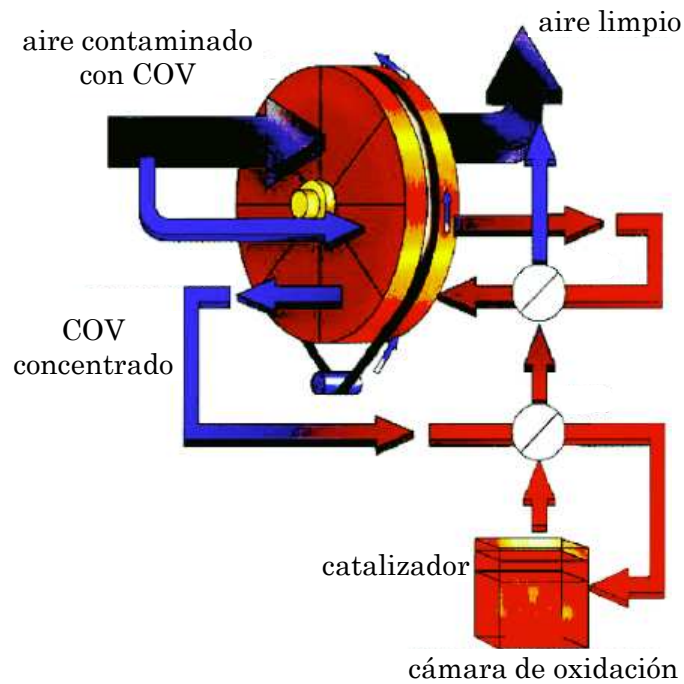


Figura 1.12. Sistema de depuración de gases de la compañía Munters-Zeol.

1.4.2. Efecto de la naturaleza de los COV

No todos los compuestos orgánicos volátiles presentan la misma reactividad, por lo que la temperatura óptima de oxidación de cada uno de los COV es diferente y función de su naturaleza. De acuerdo a numerosos estudios, entre ellos el clásico publicado por Hermia y Vigneron [32], se puede establecer el siguiente orden decreciente de reactividad en la oxidación de COV: alcoholes > éteres > aldehídos > alquenos > aromáticos > cetonas > esterres > alcanos. De la misma forma, Gonzalez-Velasco y cols. [33], encontraron el mismo orden de reactividad sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃, encontrando además, que los hidrocarburos clorados tenían una reactividad inferior que los COV no clorados. Por tanto, la reactividad durante los procesos de oxidación está sujeta a la estabilidad química de los hidrocarburos a eliminar y su estructura.

A pesar de todos estos estudios, las corrientes gaseosas industriales no suelen estar compuestas por un único tipo de hidrocarburo, si no que consisten en mezclas de diferentes COV. Como es evidente, la oxidación de una mezcla de hidrocarburos es diferente a la combustión de un único COV, debido, principalmente, a la interacción entre las diferentes especies con el catalizador. En la bibliografía se constata que no es sencillo predecir el comportamiento de la oxidación de una mezcla compleja de hidrocarburos a partir del estudio de reactividad de cada uno de los componentes de forma individual [34]. De acuerdo a diferentes autores la actividad de los catalizadores puede ser inhibida por la presencia de una mezcla compleja de COV [35-37]. Además, no sólo pueden ocurrir cambios en la actividad, sino que la selectividad también puede verse significativamente afectada, lo que podría conllevar a la formación de subproductos que no estaban contemplados o previstos [35-40]. Así, existen numerosos estudios para comprender el comportamiento de los catalizadores empleados para el tratamiento de efluentes con mezclas complejas de COV. Algunos autores sugieren que la inhibición observada durante la oxidación de estas mezcla podría estar causada por efecto de la competición de los distintos compuestos

por los centros activos del catalizador [35,41-44]. Tsou y cols. [35] encontraron que la oxidación de metil isobutil cetona sobre catalizadores de Pt/zeolita es fuertemente inhibida por la presencia de o-xileno. Otros estudios [37] muestran un efecto negativo en la oxidación de 2-propanol cuando se usa platino soportado en un monolito debido a la formación y presencia de tolueno y metil etil cetona. En este último caso el efecto de inhibición está relacionado por la competición hacia las especies de oxígeno quimisorbidas en el platino, y no por la competición por los centros activos donde se produce la reacción. Por otro lado, también se ha encontrado que la presencia de ciertos hidrocarburos podría no afectar y ser independientes a la presencia de otros COV. Un ejemplo sería la oxidación de benceno y tolueno sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃, que no se vería afectada por la presencia de n-hexano [45].

1.4.3. El catalizador

Los catalizadores empleados para la destrucción de hidrocarburos clorados y/o metano deben ser altamente activos a temperaturas de operación relativamente bajas. También deben tener una alta resistencia a la desactivación por envenenamiento por cloro y derivados clorados en los procesos de oxidación de COV clorados. Finalmente deben ofrecer una alta selectividad a la producción de compuestos de oxidación completa. Los límites de emisión establecidos para gran parte de los compuestos clorados son realmente bajos, de ahí la importancia en la actividad de los catalizadores ya que los COV clorados presentan una mayor estabilidad y dificultad para ser oxidados que los compuestos no clorados y los catalizadores a emplear son susceptibles a una desactivación por cloro. Además, desde un punto de vista medioambiental, la combustión incompleta puede producir compuestos más tóxicos que el compuesto clorado de partida [27]. Por ejemplo, la formación de CO procedente de una combustión incompleta en contacto con ciertos compuestos clorados produce fosgeno (COCl₂). Así, el objetivo principal es la optimización del proceso hacia la mayor formación de CO₂. Asimismo, la producción de HCl también es preferible frente a la de Cl₂, ya que puede ser más fácilmente eliminado por neutralización

después de la unidad de oxidación y evitar así su emisión a la atmósfera.

La mayoría de los trabajos de diseño de catalizadores para la oxidación de organoclorados se basan principalmente en el desarrollo de dos tipos de catalizadores, como son los basados en metales nobles [40,46-48] y en óxidos de metales de transición [47,49-62]. Además, se conoce que ambos tipos de catalizadores, presentan una alta actividad para catalizar la reacción de Deacon y reacciones de oxiclорación, que conllevan la formación de cloro molecular y compuestos clorados no deseables. Los metales nobles, como el Pt, Pd, Rh y Ru, se presentan como fases muy activas en la oxidación de compuestos organoclorados, sin embargo presentan una baja estabilidad en presencia del Cl₂ y HCl producidos durante la oxidación de estos hidrocarburos clorados. Dichos metales pueden formar fácilmente especies inorgánicas cloradas que conllevan a la desactivación como principal desventaja [59,60]. A su vez, el uso de estos catalizadores se está viendo reducido debido al alto coste de este tipo de metales.

La oxidación de los COV sobre catalizadores basados en metales nobles sigue normalmente un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood (reacción entre el oxígeno adsorbido y el reactivo adsorbido) o un mecanismo de Eley-Rideal (reacción entre el oxígeno adsorbido y la molécula de reactivo en fase gas).

Debido a las desventajas que presentan los catalizadores basados en metales nobles, se ha intensificado la búsqueda de catalizadores de metales de transición (Co, Cu, V, Cr,...) que presenten una actividad catalítica comparable. La razón principal del estudio de estos metales de transición es que poseen múltiples estados de oxidación que de forma general mejoran la capacidad redox del catalizador, mejorando sus propiedades catalíticas. Generalmente, los óxidos de metales de transición son menos activos que los metales nobles, pero presentan una mayor resistencia frente a la desactivación. Aunque los catalizadores basados en cromo han demostrado una adecuada actividad en la

eliminación de compuestos organoclorados, la formación de residuos extremadamente tóxicos a bajas temperaturas, tales como los oxiclорuros de cromo, ha restringido su uso. Actualmente, el óxido de cobalto (II,III) es una alternativa eficaz para el control de las emisiones, ya que su capacidad de oxidación es muy eficaz en la liberación y captación de oxígeno que facilita la eliminación de estos compuestos [63].

Recientemente, los óxidos mixtos o catalizadores basados en sólidos ácidos, como son las zeolitas protónicas [47,61,62] y perovskitas, han sido propuestos para la eliminación de COV clorados. En la bibliografía se acepta que la actividad de las zeolitas protónicas está relacionada con la existencia de centros ácidos tipo Brønsted. Sin embargo, presentan como desventaja la desactivación por producción de grandes cantidades de coque. Además, la naturaleza ácida de estos compuestos provoca la ruptura o craqueo del compuesto pero no su oxidación a productos de oxidación completa. Por este motivo se ha profundizado en el estudio de catalizadores basados en zeolitas modificadas por óxidos de metales de transición [64-69], donde de forma sinérgica se combinan las propiedades físico-químicas de la zeolita con las del óxido metálico. Las perovskitas muestran un comportamiento adecuado para la oxidación, ya que poseen una gran estabilidad térmica. Los óxidos de tipo perovskita se describen con la fórmula ABO_3 , donde el catión A es un lantánido y el B otro metal de transición. Además, las propiedades catalíticas de estos compuestos pueden ser elegidas a medida debido al elevado número de combinaciones que pueden ser empleadas en la obtención de estos materiales.

La Tabla 1.6 muestra una comparativa de los trabajos de investigación más relevantes basados en el diseño de catalizadores para la oxidación tanto de diferentes compuestos orgánicos volátiles clorados como de metano.

Tabla 1.6. Principales investigaciones de desarrollo de sistemas catalíticos para la eliminación de COV clorados y metano.

Catalizador	Compuesto	Año	Referencia
Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃	diclorometano, 1,1-dicloroetano, tricloroetileno	2000	[70]
MnO _x /CeO ₂ -ZrO ₂ , MnO _x /WO ₃ -TiO ₂	clorometano	2000	[71]
Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃	tricloroetileno	2000	[33]
H-Y, HZSM-5	diclorometano	2000	[72]
Cr-Zr/Si	diclorometano	2000	[73]
CrO _x , Pt, Pd, VO _x /TiO ₂ , CrO _x /Al ₂ O ₃	percloroetileno	2000	[74]
Perovskita/cordierita	diclorometano, clorometano, 1,2-dicloroetano	2000	[75]
Pd-Co/SiO ₂	metano	2000	[76]
CeO ₂ -ZrO ₂	metano	2000	[77]
Perovskita	diclorometano, tetracloruro de carbono	2001	[78]
Co ₃ O ₄	metano	2001	[79]
Au-Pt/Co ₃ O ₄	metano	2001	[80]
Pd	metano	2001	[81]
Perovskita	metano	2001	[82]
HY	diclorometano, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno	2002	[83]
Cu-Cr	tetracloruro de carbono	2002	[84]
CoCr ₂ O ₄ , CrO _x /γ-Al ₂ O ₃	tricloroetileno	2003	[50]
PtNaY	diclorometano	2003	[85]
V ₂ O ₅ -TiO ₂ , V ₂ O ₅ -TiO ₂ - WO ₃	2,4,6-triclorofenol, diclorobenceno	2003	[86]
Pd/H-ZSM5	metano	2003	[87]
CrO _x /TiO ₂ , CrO _x /Al ₂ O ₃	percloroetileno	2004	[88]

Capítulo 1

$Ce_xZr_{1-x}O_2$	dicloroetano, tricloroetileno	2004	[89]
H-BETA, PdO/H-BETA,	diclorometano, tricloroetileno	2004	[90]
MnO_x/ZrO_2	metano clorometano	2004	[91]
Pd/ γ - Al_2O_3 , Pd- VO_x/γ - Al_2O_3	metano	2004	[92]
Pd/ CeO_2	metano	2005	[93]
Co_3O_4/CeO_2 , Co_3O_4/CeO_2-ZrO_2	metano	2005	[94]
Pd/ Al_2O_3	metano	2006	[95]
Pt, Pd	tricloroetileno	2007	[40]
$Ce_xZr_{1-x}O_2$	1,2-dicloroetano	2007	[96]
Pd	metano	2007	[97]
$Co_3O_4/SBA-15$, $Mn_3O_4/SBA-15$	metano	2008	[98]
Pd/ Al_2O_3	metano	2008	[99]
PdO- ZrO_2	metano	2008	[100]
Pt	clorobenceno dicloroetano dicloropropano cloruro de butilo	2010	[48]
MnO_x/TiO_2	clorobenceno	2010	[57]
CeO_2/USY	1,2-dicloroetano	2010	[68]
perovskita	metano	2010	[101]
perovskita	metano	2010	[102]
κ - $CeZrO_4$	1,2-dicloroetano	2011	[103]
CeO_2/USY , CuO/USY	1,2-dicloroetano	2011	[104]
Co_3O_4	1,2-dicloroetano	2011	[56]
Co_3O_4/CeO_2	metano	2011	[105]
CeO_2-Pr	1,2-dicloroetano	2012	[106]
Perovskita	diclorometano, tetracloruro de carbono, tricloroetileno	2012	[107]

Au	diclorometano, diclorobenceno, clorobenceno	2012	[2]
Co ₃ O ₄	1,2-dicloroetano	2012	[55]
CeO ₂ /H-ZSM5	1,2-dicloroetano	2012	[108]
Pd	metano	2012	[109]
CeO ₂ /ZrO ₂	1,2-dicloroetano	2013	[110]
CeO ₂ /H-ZSM5	1,2-dicloroetano	2013	[111]
CeO ₂ /Cr ₂ O ₃ /H-ZSM5	1,2-dicloroetano	2013	[112]
Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , Al ₂ O ₃ -CeO ₂	diclorometano	2013	[60]
MnO _x -NiO	metano	2013	[113]
Ce-Cr/ γ -Al ₂ O ₃	metano	2013	[114]
CuO/TiO ₂	metano	2013	[115]
CrO _x	metano	2013	[116]
Ru/Ce/Al ₂ O ₃	diclorometano	2014	[117]
H-BEA	1,2-dicloroetano tricloroetileno	2014	[118]
Pt-K/Al ₂ O ₃	diclorometano	2014	[119]
Mn-Ce	tricloroetileno	2015	[120]
Mn-Co ₃ O ₄	1,2-diclorobenceno	2015	[121]
Co ₃ O ₄ / γ -Al ₂ O ₃	metano	2015	[122]
Co ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Au/Co ₃ O ₄ , Au/Fe ₂ O ₃	metano	2015	[123]
Pd-Co/Al ₂ O ₃	metano	2015	[124]
Ce-SnO ₂	metano	2015	[125]
CoNiO _x	metano	2015	[126]
MnO _x -CeO ₂	metano	2015	[127]
Pd/Co ₃ O ₄	metano	2015	[128]
Pd/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	metano	2016	[129]

1.5. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

Las políticas medioambientales europeas e internacionales exigen una mayor control sobre las emisiones de contaminantes atmosféricos. Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con una mayor estabilidad química, requieren una atención especial debido a su variedad de composición, focos de emisión e impactos nocivos sobre la salud humana y el medioambiente. La oxidación catalítica constituye una técnica de tratamiento de efluentes gaseosos adecuada para la destrucción de contaminantes recalcitrantes en términos de coste de operación y generación de productos de reacción con bajo impacto medioambiental.

Como alternativa a los catalizadores de metales nobles, de eficacia probada y amplia implantación en las formulaciones comerciales pero de elevado coste, la espinela de cobalto Co_3O_4 constituye un sistema catalítico de alto interés debido a su elevada movilidad de especies de oxígeno, que puede proporcionar eficacias de eliminación comparables en la destrucción de compuestos orgánicos de variada composición química. En esta Tesis Doctoral se propone el desarrollo de catalizadores de cobalto de prestaciones mejoradas para la oxidación de dos compuestos orgánicos modelos altamente estables como el 1,2-dicloroetano y el metano. La hipótesis de partida del trabajo investigador ha consistido en optimizar el comportamiento de las muestras diseñadas a partir del control de la estructura/morfología a nivel nanométrico de los cristales, en contraste con los resultados alcanzados hasta el momento por las rutas convencionales de preparación de este tipo de catalizadores. Por otra parte, con la selección de dos contaminantes de difícil eliminación, se espera disponer de catalizadores optimizados versátiles, con un buen comportamiento para la gestión de contaminantes de menor estabilidad química y por tanto más fácil eliminación.

La metodología de investigación seguida ha consistido en (i) la propuesta de distintas rutas de síntesis que permitan definir un control

sobre la morfología del catalizador resultante, (ii) una caracterización exhaustiva de los catalizadores que ha abarcado las propiedades texturales, estructurales, superficiales y químicas, incluyendo las propiedades redox y ácidas, mediante un elevado número de técnicas analíticas, y (iii) el análisis de la actividad, selectividad y estabilidad de las muestras preparadas en la oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes. El contraste de los resultados catalíticos con los derivados de la caracterización permitirá establecer las propiedades físico-químicas clave y su correlación con la nanoestructura del catalizador. Estos estudios serán complementados con el modelado cinético, la determinación del mecanismo de reacción mediante estudios de reactividad in situ y la caracterización de los catalizadores usados tras ensayos de reacción de larga duración.

La selección de los catalizadores más prometedores de cada una de las metodologías de síntesis empleada (que han conducido a un total de 18 catalizadores) se ha realizado sobre la oxidación de 1,2-dicloroetano. De este modo, la oxidación de metano únicamente se ha estudiado sobre los catalizadores optimizados.

En el Capítulo 1 se ha presentado la problemática actual de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (especialmente de los clorados) y de metano para el medioambiente y la salud humana. Así mismo, se ha repasado la legislación internacional y europea actual, y la dirección de la sociedad para directa o indirectamente ejercer un control sobre las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y gases de efecto invernadero. Finalmente se ha realizado un análisis de estado del arte sobre tecnologías disponibles para el tratamiento de estos efluentes gaseosos, donde se destacan las virtudes de la oxidación catalítica frente al resto de técnicas aplicables.

En el Capítulo 2 se detallan las características y propiedades de la espinela Co_3O_4 . Además, se describen los equipos de reacción y productos empleados para el análisis del comportamiento catalítico de las diferentes muestras a estudiar. Por último, se describen las técnicas

de caracterización empleadas para analizar las propiedades físico-químicas de las muestras de estudio.

Los Capítulos 3, 4 y 5 desarrollan los resultados correspondientes de las tres de rutas de síntesis seleccionadas para la obtención de catalizadores nanoestructurados de Co_3O_4 . Así, en el Capítulo 3 se ha explorado la preparación de catalizadores másicos con una morfología contralada en una, dos o tres dimensiones, con estructuras tipo bastón (nanorods), placa (nanosheets) y cubo (nanocubes), respectivamente. La síntesis de estas muestras se ha basado en técnicas de nanomoldeo con matrices o plantillas blandas (soft templates) de naturaleza orgánica.

En el Capítulo 4 se plantea una vía alternativa de síntesis en la que se ha optado por la deposición de cantidades variables de la espinela de cobalto sobre un soporte de origen silíceo mesoporoso y ordenado (SBA-15). El objetivo es lograr fases catalíticas nanoestructuradas en el interior de los poros de la sílice, que actúa como plantilla permanente (hard template) limitando el crecimiento de los cristalitos del óxido metálico.

En el Capítulo 5, sobre la base de los resultados alcanzados previamente con el nanomoldeo sobre matrices sólidas mesoporosas, se han obtenido catalizadores másicos tras la eliminación de la plantilla silícea. En este estudio se han sintetizado, además de la sílice SBA-15, otros materiales como SBA-3, SBA-16 y KIT-6, sobre las que se ha depositado la fase catalítica con una relación Co/Si comprendida entre 0,25 y 0,40. Asimismo, se ha explorado la viabilidad de introducir el cobalto durante la síntesis de la plantilla. En la parte final de este capítulo se incluyen los resultados obtenidos en la combustión de metano con los catalizadores más prometedores procedentes de cada una de las tres estrategias de síntesis investigadas. El resumen global de la Tesis Doctoral y las conclusiones más relevantes extraídas durante su desarrollo se presentan en el Capítulo 6. Finalmente, la nomenclatura y bibliografía empleadas a lo largo de la memoria se incluyen en los Capítulos 7 y 8, respectivamente.

OBJECTIVES AND LAYOUT

European and international environmental policies demand a greater control over emissions of atmospheric pollutants. Organic compounds, especially those with a higher chemical stability, require special attention due to their variety of composition, emission sources and harmful impacts on human health and the environment. Catalytic oxidation is a gaseous effluent treatment technique suitable for the destruction of recalcitrant pollutants in terms of operational costs and generation of reaction products with a lower environmental impact.

As an alternative to the noble metal-based catalysts, with a widely recognised efficiency and broad implementation in commercial formulations but very expensive, Co_3O_4 spinel is a catalytic system of great interest due to their high mobility of oxygen species, which can provide comparable removal efficiencies for the destruction of organic compounds of varied chemical nature. This thesis proposes the development of cobalt catalysts with an improved improved performance for the oxidation of two highly stable, model organic compounds, namely 1,2-dichloroethane and methane. The starting hypothesis of this research work has been based on optimizing the behavior of designed samples by controlling their structure/morphology of the active crystallites on the nanoscale, in contrast with the results achieved so far by the conventional preparation routes for this type of catalysts. On the other hand, with the selection of two pollutants removal difficult, versatile optimised catalysts are expected, with a good behavior for the treatment of pollutants with a lower chemical stability and therefore less demanding destruction.

The followed research methodology has been focused on (i) the proposal of different routes of synthesis that allow for defining a control on the morphology of the resultant catalyst, (ii) an extensive characterisation of the catalysts dealing with the textural, structural, surface and chemical properties, including the redox and acidic properties, by means of a wide number of analytical techniques, and (iii) the analysis of the

activity, selectivity and stability of the prepared samples in the oxidation of recalcitrant organic compounds. The comparison of the catalytic results with those derived from the characterisation will allow to define the key physico-chemical properties and its correlation with the catalyst nanostructure. These studies will be further supported with kinetic modeling, the determination of the reaction mechanism studies of reactivity in-situ and characterisation of the catalysts used after reaction of long duration tests.

The selection of the most promising catalysts belonging to each of the employed synthesis methodologies (which have led to a total of 18 catalysts) has been carried out on the basis of the oxidation of 1, 2-dichloroethane. In this way, the oxidation of methane has been only studied over the optimised catalysts.

In Chapter 1 the impact related to emissions of volatile organic compounds (especially of the chlorinated compounds) and methane on the environment and human health has been discussed. Likewise, current European and international guidelines has been reviewed and social demands towards the need of direct or indirectly exercising control over the emissions of volatile organic compounds and greenhouse gases. Finally an analysis of the state of art on the available technologies for treating these flue gases paying a special attention to the positive aspects associated with the catalytic oxidation technology with respect to the rest of applicable techniques.

Chapter 2 deals with the characteristics and properties of Co_3O_4 spinel. In addition, the reaction units and as well as the used chemicals for the analysis of the catalytic behavior of different studied samples are described. Finally, the characterisation techniques used in order to characterise the physico-chemical properties of the catalysts are explained.

Chapters 3, 4 and 5 develop the results derived from the three synthesis routes selected to obtain nanostructured Co_3O_4 catalysts. Thus, the

preparation of bulk catalysts with a controlled morphology in one, two or three dimensions, such as nanorods, nanosheets and nanocubes, has been explored in Chapter 3. The synthesis of these samples is based on nanocasting techniques with organic soft templates.

Chapter 4 proposes an alternative route for synthesis which has lied on the deposition of varying amounts of cobalt spinel on an ordered mesoporous silica support (SBA-15). The objective is to achieve nanostructured catalytic phases inside the pores of the silica, which acts as a hard template, thus limiting the growth of the metal oxide crystallites.

In Chapter 5, in view of the results previously achieved by nanocasting with mesoporous solid templates, bulk catalysts have been obtained by the removal of the silica template. In this study we, in addition to silica SBA-15, other siliceous materials such as SBA-3, SBA-16 and KIT-6 have been synthesised, on which the catalytic phase has been deposited with a Co/Si ratio between 0.25 and 0.40. In Beside, the feasibility of introducing cobalt during the synthesis of the template has been explored. The results obtained in the combustion of methane with the most promising from each of the three investigated synthesis strategies are included in the final part of this chapter.

Both overall summary of the Doctoral Thesis and most relevant conclusions extracted from this research work are presented in Chapter 6. Finally, the nomenclature and bibliography employed throughout this report are presented in Chapters 7 and 8, respectively.

Chapter 2

MATERIALS, PROCEDURES AND EXPERIMENTAL SET-UP

The first part of the chapter deals with the fundamental characteristics and applications of the cobalt(II,III) oxide, Co_3O_4 , which is an attractive material for oxidation processes. The reaction systems for Cl-VOC and methane combustion and the reaction product analysis systems are described. Moreover, fundamental basics about the used analytical techniques are described.

2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

En este capítulo se describen los materiales, métodos y equipos que se han utilizado durante el desarrollo de la Tesis Doctoral. En primer lugar, se introduce al lector en las propiedades y características del óxido de cobalto, material de estudio de este trabajo. Seguidamente, se describen los equipos de reacción en los que se ha examinado el comportamiento de los catalizadores en las diferentes reacciones de oxidación catalítica de contaminantes gaseosos. En particular se detallan las condiciones de operación estudiadas y el sistema de análisis de reactivos y productos. Finalmente, se resumen los fundamentos teóricos, la metodología y la descripción de los equipos utilizados en la caracterización de los catalizadores sintetizados.

2.1. ÓXIDO DE COBALTO

El cobalto, Co, es un elemento químico de número atómico 27 que pertenece al grupo de los metales de transición en la tabla periódica de los elementos. Este elemento fue descubierto por George Brandt, y la fecha de su descubrimiento varía entre diversas fuentes entre 1730 y 1737. Este elemento se encuentra en la corteza terrestre en un 0,0025% en peso y es raramente encontrado de forma aislada ya que frecuentemente se encuentra asociado con minerales de níquel, plomo, cobre y hierro, de los que se obtiene como subproducto. Sus minerales más importantes son la cobaltina, la esmaltina y la eritrina. También puede ser encontrado en nódulos manganosos del fondo del mar y en meteoritos.

El cobalto se caracteriza por ser un metal plateado, duro, quebradizo y ferromagnético, muy parecido al hierro y al níquel, con un punto de Curie de 1115 °C. Su permeabilidad magnética es 2/3 la del hierro, mientras que su conductividad eléctrica es 1/4 la del cobre. El cobalto es estable en aire y en el agua a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando está en forma pulverulenta y puro puede autoinflamarse o arder al calentarlo. Asimismo, el cobalto reacciona fácilmente con los

halógenos y elementos del grupo del nitrógeno y se disuelve con facilidad en ácidos oxidantes diluidos mientras que los no oxidantes lo atacan lentamente. Además, los oxidantes concentrados dan lugar a una capa de pasivación sobre la superficie que lo protege. Es un oligoelemento esencial para los mamíferos en pequeñas cantidades. Por otro lado, el Co-60, un radioisótopo del cobalto, es un importante trazador y agente en el tratamiento del cáncer.

El cobalto metálico está comúnmente constituido por una mezcla de dos formas alotrópicas con estructuras cristalinas hexagonal y cúbica centrada en las caras, siendo la temperatura de transición entre ambas de 449 °C. El cobalto presenta estados de oxidación bajos. Los compuestos en los que los iones de cobalto tienen un estado de oxidación de +4 son poco comunes, ya que los estados de oxidación más frecuentes son los estados 2+ y 3+, aunque también existen complejos importantes donde el cobalto presenta un estado de oxidación de +1. Debido a la variedad de estados de oxidación que puede presentar, existe un abundante número de compuestos basados en el cobalto, entre los que destacan sus óxidos, como el monóxido de cobalto (II), el óxido de cobalto (III), y la espinela de cobalto (II,III).

El monóxido de cobalto (II), CoO, se obtiene a través de un fuerte calentamiento del metal en aire o vapor, o calentando el hidróxido, carbonato o nitrato en ausencia de aire. Este óxido tiene la estructura de la sal gema (halita) y por debajo de 25 °C es antiferromagnético. Este óxido es estable a temperatura ambiente o a partir de los 900 °C, pero en el intervalo de temperaturas 600-700 °C se convierte en el Co₃O₄, un óxido de color negro. El CoO se emplea para producir pigmentos cuando se hace reaccionar con sílices o alúminas.

El óxido de cobalto (III), Co₂O₃, es un material de color negro que se puede obtener por la adición de hipoclorito sódico a una disolución acuosa de nitrato de cobalto (II). Este compuesto tiene una estructura trigonal y un punto de fusión de 1900 °C.

Por último, la espinela de cobalto (II,III), Co_3O_4 , forma con los aniones de oxígeno una red cristalina cúbica centrada en las caras en la que los cationes Co^{2+} ocupan posiciones tetraédricas y los cationes Co^{3+} ocupan posiciones octaédricas. Esta disposición se puede observar en la Figura 2.1. El Co_3O_4 es un semiconductor tipo p [130] que recibe una atención especial debido a su uso potencial como sensores, catalizadores heterogéneos, pilas de ión-litio y el desarrollo de materiales magnéticos [131]. Además, este material se emplea como catalizador en multitud de procesos y aplicaciones, como son el proceso de síntesis Fischer-Tropsch, la purificación del aire, el control de emisiones gaseosas, la fabricación de aleaciones metálicas o la fabricación de pigmentos [132,133].

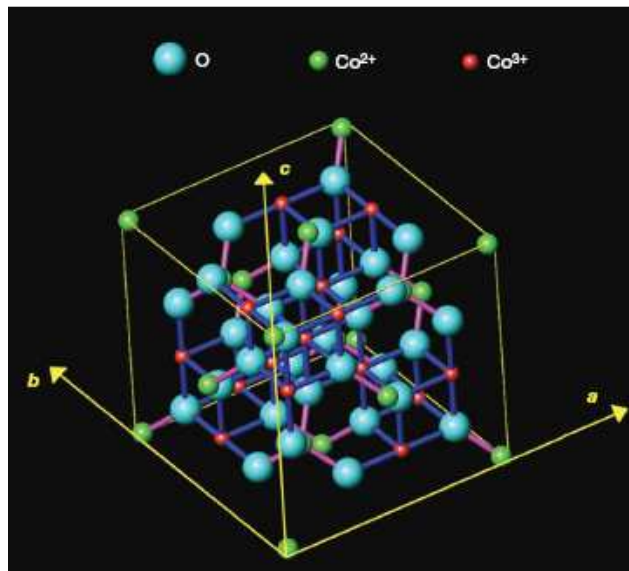
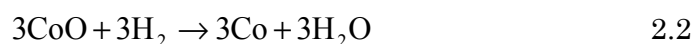
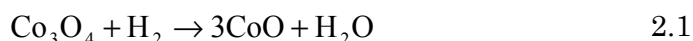


Figura 2.1. Estructura cristalina de óxido de cobalto (II,III), Co_3O_4 .

La razón por la que la espinela de cobalto recibe tanta atención como catalizador es debido a su fuerte sistema redox, ya que es un material fácilmente reducible hasta su forma metálica mediante dos etapas en su mecanismo de reducción, pero también es un gran captador de oxígeno, ya que se reoxida fácilmente en un ambiente rico en oxígeno. Esto hace del Co_3O_4 un material capaz de intercambiar fácilmente oxígeno con el

medio, lo que lo convierte en un material muy interesante para procesos de oxidación entre otros [56]. El mecanismo de reducción es el descrito por las ecuaciones 2.1 y 2.2 [134,135]:



Se han publicado muy numerosos y variados métodos para la síntesis de Co_3O_4 , incluyendo la calcinación directa de una sal precursora de cobalto a temperaturas de entre 350 y 700 °C, el método sol-gel, la precipitación, descomposición térmica e hidrotérmica, etc [136]. Recientemente se han implementado métodos de *nanocasting* o nanomoldeo, que precisamente han sido estudiados durante el desarrollo de este trabajo.

2.2. SISTEMA DE ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

2.2.1. Equipo de reacción

El análisis del comportamiento de los catalizadores estudiados se ha efectuado en dos equipos a escala de laboratorio MICROACTIVITY Reference modelo MAP2GL1M5, provistos con un reactor tubular de lecho fijo ubicado dentro de un horno. El primero de los equipos se ha empleado para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles clorados, que se alimentan en forma líquida, y el segundo se ha utilizado para la oxidación de metano. Dichos equipos permiten simular las condiciones de tratamiento de efluentes gaseosos reales, reduciendo al máximo las limitaciones de transferencia de masa y energía. El resultado ha sido unos equipos experimentales que funcionan con un gasto reducido de catalizador y reactivos, y que reduce al máximo el tiempo necesario para alcanzar estados estacionarios. En la Figura 2.2 se muestra a modo de ejemplo un esquema del equipo de reacción empleado para oxidación de

compuestos organoclorados, el cual se puede dividir en tres zonas: zona de alimentación de reactivos, zona de reacción y zona de análisis.

Zona de alimentación

La zona de alimentación se divide en una sección de alimentación de gases y otra sección de alimentación de líquidos (esta última no empleada en el equipo para la oxidación de metano). Así, por un lado se encuentran las líneas de entrada de los gases: nitrógeno, aire, oxígeno, monóxido de nitrógeno, hidrógeno y monóxido de carbono; y la línea de alimentación de hidrocarburos clorados de forma líquida en el primer equipo. En el segundo equipo solamente se alimentan reactivos de forma líquida mediante entradas de gases para nitrógeno, aire, monóxido de nitrógeno y metano. Cada línea dispone de una válvula de corte y un medidor-controlador de flujo másico EL-FLOW de la casa Bronkhorst High-Tech para la regulación del caudal. La corriente de aire es purificada por dos secadores de adsorción dispuestos en serie que permiten la eliminación de material particulado y humedad (punto de rocío de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Por otro lado, se dispone de dos líneas de entrada de líquidos. Cada línea dispone de un depósito presurizado con una capacidad de 50 ml y un medidor-controlador de flujo másico modelo μ -FLOW de la casa Bronkhorst High-Tech para la regulación del caudal.

Ambas líneas se mezclan y precalientan en el interior de la zona de reacción a una temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el objetivo de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema. Para ello, se dispone de un controlador de temperatura PID digital Toho modelo TTM-005, que valora la señal proporcionada por un termopar tipo K y actúa sobre un relé que regula la energía que le llega a la resistencia.

A continuación, en los casos que existe alimentación líquida, la mezcla de reacción se hace pasar por dos volúmenes en serie de 1 litro cada uno, con objeto de garantizar una adecuada homogeneización de la mezcla de reacción. Finalmente, la mezcla se dirige a una válvula de 6 vías modelo

AT36UWTY de la casa VICI VALCO, que permite dirigir la corriente gaseosa hacia el reactor o cortocircuitarlo (*bypass*).

Zona de reacción

El reactor de lecho fijo consiste en un tubo de cuarzo, de 12 mm de diámetro externo, 1 mm de espesor y 300 mm de longitud. A 130 mm de la base superior dispone de una placa porosa sobre la que se deposita el lecho catalítico. El reactor se encuentra situado en el interior de un horno, cuyo interior está provisto de una carcasa calentada mediante una resistencia eléctrica. La temperatura alcanzada en el interior del reactor se controla mediante un termopar situado sobre el lecho de catalizador. Un controlador PID digital Toho TTM-005 Series recibe la señal medida por el termopar y envía otra señal con el fin de regular la resistencia que proporciona el calor necesario para que se alcance la temperatura deseada de reacción.

2.2.2. Sistemas de análisis de la reacción

Se ha diseñado un sistema de análisis en línea con los reactores que permite la obtención rápida de datos experimentales con objeto de conocer el transcurso de la concentración de los reactivos y productos, a partir de los cuales se pueden analizar los valores de actividad y selectividad.

Los métodos de análisis utilizados para la determinación de las concentraciones de los reactivos y productos de reacción han sido: cromatografía gaseosa, potenciometría y volumetría; empleándose esas dos últimas técnicas solamente en los casos en los que exista alimentación de reactivos clorados. De este modo, la cromatografía gaseosa ha permitido determinar la concentración de todos los reactivos y productos generados, excepto el cloruro de hidrógeno y el cloro molecular que se han determinado mediante el empleo del análisis potenciométrico y volumétrico, respectivamente.

2.2.2.1. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica mediante la cual los componentes de una mezcla se separan según las diferentes velocidades con que se desplazan a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. Dicha técnica es especialmente adecuada para la separación de mezclas de sustancias gaseosas o fácilmente vaporizables. Una pequeña cantidad de muestra se inyecta en la corriente de gas inerte (fase móvil) que atraviesa una columna cromatográfica capaz de separar los elementos de la mezcla, los cuales emergen de la columna a intervalos discretos y pasan a través de un sistema de detección; es decir, las diferentes moléculas volátiles presentan características de retención únicas entre el sustrato de la columna y el gas portador, que permiten la separación de los componentes y su consiguiente detección, integrando el área de cada pico correspondiente a un único componente. Los resultados obtenidos en la resolución de una muestra compleja dependen principalmente de la elección de la columna y del detector [137,138].

Análisis de productos organoclorados

Para el análisis del seguimiento de los reactivos gaseosos y los productos de reacción provenientes de la combustión de COV clorados, excepto el HCl y Cl₂, se ha empleado un cromatógrafo de gases conectado en serie con el reactor: *Agilent Technologies 7890A GC System* equipado con 3 columnas y 2 detectores, dispuestas según se muestra en la Figura 2.3.

La línea 1 está formada por una columna capilar HP-VOC en la que se separan los reactivos y productos antes de llegar al detector de captura de electrones (ECD), adecuado para el análisis de productos orgánicos halogenados. La línea 2 está constituida por dos columnas capilares, HP-PLOT/Q y HP-MOLESIEVE, y de un detector de conductividad térmica (TCD), ya que la sensibilidad del ECD es insuficiente para detectar compuestos no halogenados. Los compuestos N₂, O₂, y CO

atravesan rápidamente la columna HP-PLOT/Q, a continuación se separan en el HP-MOLESIEVE y finalmente son detectados por el TCD. En ese instante la válvula 2 vuelve a la posición inicial de forma que resulta una disposición de líneas que permite que el CO₂ y demás compuestos ya fraccionados de la columna HP-PLOT/Q vayan directamente al detector TCD sin pasar por el HP-MOLESIEVE.

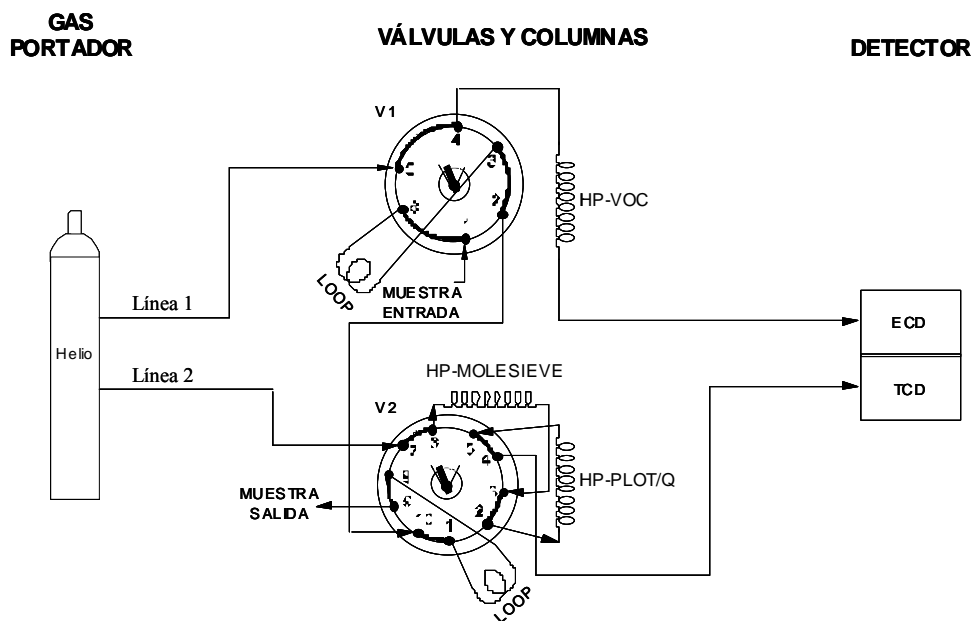


Figura 2.3. Diagrama de flujo del cromatógrafo de gases.

La columna HP-VOC es una columna capilar de diámetro interno de 200 μm , longitud de 30 m y espesor de la fase estacionaria de 1,11 μm . Está especialmente recomendada para el análisis de compuestos orgánicos volátiles incluidos en los métodos EPA 502.2, 524.2, 601, 602, 8024 y 8260 entre los que se encuentran los COV objeto de análisis en este trabajo investigador. La columna HP-PLOT/Q es una columna capilar de diámetro interno de 530 μm , longitud de 30 m y espesor de la fase estacionaria de 40 μm . Está rellena de copolímeros de divinilbenceno y poliestireno, que es un polímero poroso de alta

porosidad y está recomendado para separar CO₂, NH₃, H₂O y acetileno de otros hidrocarburos C₂. Finalmente, la columna HP-MOLESIEVE es una columna capilar de la marca Hewlett Packard de diámetro interno de 530 μm, longitud de 30 m y espesor de la fase estacionaria de 25 μm. Está rellena de aluminosilicato sódico que adsorbe permanentemente CO₂ y H₂O y moléculas mayores de 10 Å, por lo que es adecuada para la separación de moléculas pequeñas (H₂, O₂, N₂, CO y CH₄).

Análisis de productos de oxidación de metano

En este caso se ha empleado un microcromatógrafo de gases *Agilent MicroGC 3000A* dispuesto en serie con el reactor equipado con un inyector, válvulas de control de flujo, un detector de conductividad térmica y 4 columnas para la separación de productos. La muestra se introduce en una cámara precalentada y se dirige al inyector, para acto seguido dirigirse a la columna que separa la mezcla en los gases componentes para su análisis mediante el detector TCD.

Al igual que ocurre con el análisis de gases de reacción de compuestos organoclorados, esta mezcla gaseosa de reacción también atraviesa 2 canales para su análisis. El canal A está formado por una columna capilar PLOT de tamiz molecular de 5 Å de 10 m de longitud y 0,32 mm de diámetro. Este canal está configurado para el análisis de gases nobles y gases permanentes como O₂, N₂, H₂, CO y CH₄. Además, tal y como se muestra en la Figura 2.4, el canal A está constituido por un microinyector con reflujo o *backflush* automático con volumen de inyección variable que permite la programación de flujos así como la inversión de flujo en la columna para evitar la entrada en la misma de compuestos no deseados. El canal B está provisto de una columna capilar PLOT U de 8 m de longitud y 0,32 mm de diámetro. Este canal está configurado para el análisis de gases como el CO₂, hidrocarburos C₁-C₇ y agua.

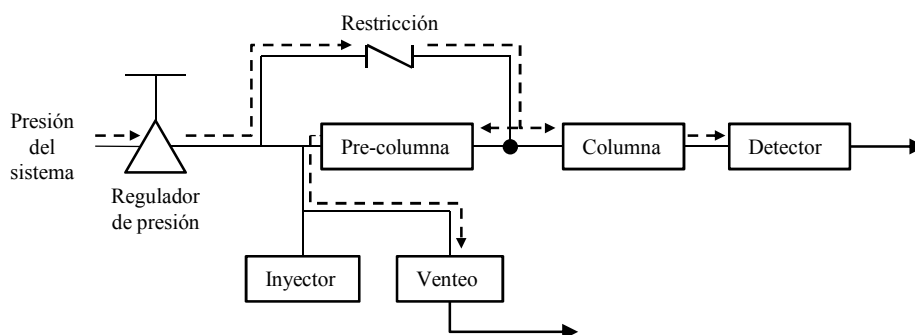


Figura 2.4. Sistema de *backflush* del MicroGC 3000A de Agilent.

Descripción de los detectores

El detector de captura de electrones (ECD) consta de una celda que contiene ^{63}Ni , un isótopo radiactivo que emite electrones de alta energía (partículas β), los cuales experimentan repetidas colisiones con las partículas del gas portador, produciendo cerca de 100 electrones secundarios por partícula β inicial. Nuevas colisiones reducen la energía de estos electrones y es entonces cuando son capturados por las moléculas muestra apropiadas, reduciendo la población de electrones en el interior de la celda. Los electrones no capturados son atraídos por los electrones de la célula, sobre los que se aplican pulsos de voltaje periódicos para mantener la corriente de la celda constante en relación a una de referencia. Por lo tanto, la frecuencia de pulso aumenta cuando un compuesto que captura electrones pasa por el interior de la celda de forma que dicha frecuencia es convertida en voltaje linealmente relacionado a la cantidad de compuesto. Por este motivo el ECD responde con alta sensibilidad a compuestos con gran afinidad a electrones, tales como los compuestos polihalogenados estudiados, pudiendo llegar a detectar concentraciones del orden de ppb. En cuanto a las condiciones de operación, el ECD requiere el aporte de un gas auxiliar para favorecer un rápido movimiento de los electrones en el interior de la celda [139,140]. El gas auxiliar utilizado ha sido nitrógeno.

El detector de conductividad térmica (TCD) consiste en un bloque metálico caliente (catarómetro) con cavidades por las cuales circula el gas. Los sensores del catarómetro, colocados en las cavidades, son filamentos de platino, oro o tungsteno, o un termistor semiconductor que se calienta a temperaturas por encima del bloque metálico, la pérdida de calor que experimente dicho bloque dependerá de la velocidad a la que circulen los gases. La resistencia eléctrica de los filamentos varía con la temperatura. Para convertir los cambios de resistencia en señal eléctrica, los filamentos están incorporados en un circuito sencillo de puente de Wheatstone. Dos pares de filamentos son utilizados, por uno de los pares pasa el efluente (muestra) de la columna y por el otro únicamente el gas portador (referencia). Cuando los cuatro filamentos se encuentran a la misma temperatura, el puente está en equilibrio y no hay señal. Si por el contrario, hay un cambio en la composición del gas, el puente se desequilibra y se genera una señal de salida. El gas portador utilizado ha sido helio.

Selección de las condiciones de análisis

La Tabla 2.1 y 2.2 muestran respectivamente las condiciones de operación de los cromatógrafos seleccionados para la separación y detección óptima de los productos de reacción. Entre éstas destacan el programa de temperatura, la presión de las columnas, el flujo de gas, la selección de división de flujo (relación *split*), el tiempo de muestreo y de inyección el *backflush* y el tiempo de análisis.

Se dispone de los *software* de análisis cromatográficos Chemstation HP 3365 Serie II y EZChrom SI que recogen el voltaje de salida de los detectores durante el análisis. A su término integran los datos y suministran un informe acompañado de un registro gráfico del cromatograma. Puede establecerse una relación entre el valor porcentual del área de pico integrado y la fracción molar de cada especie en la muestra. Tras una previa calibración se puede determinar la concentración de cada especie a la salida del medio de reacción en todo

momento y seguir el curso de la reacción. Estas calibraciones se han obtenido a partir del análisis de diferentes muestras patrón.

Tabla 2.1. Condiciones de operación del cromatógrafo *Agilent Technologies 7890A*.

Parámetros	Condiciones
Programa de temperatura	35 °C isoterma, 2,4 min
	5 °C min ⁻¹ hasta 70 °C
	70 °C isoterma, 10 min
	20 °C min ⁻¹ hasta 175 °C
Programa de actuación de las válvulas	175 °C isoterma, 5 min
	V ₂ t = 0,17 min Posic.1
	V ₁ t = 0,17 min Posic.1
	V ₁ t = 0,36 min Posic.2
	V ₂ t = 2,56 min Posic.2
Temperatura del detector ECD, °C	280
Temperatura del detector TCD, °C	280
Temperatura de los inyectores, °C	250
Temperatura de las válvulas, °C	225
Presión en la cabeza de columna HP-VOC, kPa	97
Relación de <i>split</i>	100:1
Flujo de columna, ml min ⁻¹	1,5
Presión en la cabeza de columna HP-PLOT/Q, kPa	250
Flujo de columna, ml min ⁻¹	5,7
Gas portador	He
Gas auxiliar (ECD)	N ₂

Tabla 2.2. Condiciones de operación del cromatógrafo *Agilent MicroGC 3000A*.

Parámetros	Canal A	Canal B
T entrada muestra, °C	100	100
T inyector, °C	100	100
T columna, °C	100	70
t inyección, ms	0	50
t <i>backflush</i> , s	11	-
t muestreo, s	240	240
P columna, kPa	138	103
P postmuestreo, kPa	138	138

2.2.2.2. Potenciometría

El objeto de una medida potenciométrica es obtener información de la composición de una disolución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos. En este sentido, los electrodos selectivos permiten conocer la concentración de una sustancia de interés en una disolución acuosa en presencia de otras sustancias disueltas. La técnica se basa en el establecimiento de un flujo momentáneo de iones a través de la interfase entre la membrana selectiva de iones del electrodo y la disolución cuando el electrodo se introduce en una disolución. Tras alcanzarse rápidamente el equilibrio termodinámico, se produce una diferencia de potencial entre el electrodo selectivo y el electrodo de referencia proporcional a la concentración del ión de interés.

El potencial medido es la suma de todos los potenciales individuales [141-143]. Cuando todos los potenciales, excepto el que depende del nivel de sustancia a medir, son constantes el potencial medido está directamente relacionado con la actividad iónica del ión particular en disolución mediante la ecuación de Nerst (ecuación 2.3):

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{n_e F} \log a_i \quad 2.3$$

La actividad iónica a_i , es directamente proporcional a la concentración mediante la ecuación 2.4:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad 2.4$$

donde el coeficiente de actividad γ , depende de un número de parámetros tales como la cantidad, tamaño, carga y número de hidratación de iones presentes, la temperatura y el disolvente [144]. Los parámetros cantidad (C_i) y carga (Z_i) de los iones se combina en un término que se denomina la fuerza iónica. Puede establecerse que disoluciones con igual fuerza iónica, idéntica composición de los iones mayoritarios, misma temperatura y disolvente tiene igual coeficiente de actividad. Como normalmente interesa operar con concentraciones y no con actividades, este razonamiento puede usarse para obtener coeficientes de actividad iguales en patrones y muestras, añadiendo una sal concentrada no interferente, que en definitiva es un tampón de ajuste de fuerza iónica, que se conoce como solución ISA (*Ionic Strength Adjustor*). Se ha utilizado un electrodo selectivo de cloruros junto a un electrodo de referencia Ag/AgCl, ambas de la casa Crison. El electrodo selectivo de cloruros es un electrodo de membrana sólida de AgCl/Ag₂S que es un conductor de iones Ag⁺. El potencial desarrollado es sensible a los cambios de la actividad de plata en la disolución, que a su vez depende del nivel de cloruros en la muestra, tal y como lo predice el producto de solubilidad del AgCl (ecuación 2.5).

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \quad 2.5$$

Procedimiento experimental de análisis

Se hace circular el flujo de gas procedente del reactor a través de un borboteador con difusor de fibra de vidrio que contiene 500 ml de una disolución de NaOH 0,125 M durante 12 minutos. Se recogen 200 ml de

la disolución borboteada en un vaso de precipitados al que se le añaden 1,2 ml de H_3PO_4 10% para ajustar el pH hasta 7; 4 ml de NaNO_3 2 M como ajustador de fuerza iónica (disolución ISA) y un agitador magnético de teflón para mantener una agitación vigorosa. Las muestras se guardan a temperatura ambiente y posteriormente se analizan conjuntamente.

Antes de comenzar el análisis se procede al calibrado del equipo. Se preparan tres patrones en el intervalo concentración-senal lineal del electrodo disolviendo la cantidad correspondiente de NaCl , previamente secado durante al menos 2 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$, en 1 litro de una disolución 0,00125 N de NaOH . Asimismo, se añaden las disoluciones ajustadoras de pH y fuerza iónica. Se establece la curva de calibrado con los patrones y a continuación se realiza la medida de la concentración de cloruro de las muestras a temperatura ambiente manteniendo constante el nivel de agitación.

2.2.2.3. Volumetría

El cloro aplicado al agua en su forma molecular sufre una hidrólisis inicial para producir cloro libre consistente en cloro molecular acuoso, ácido hipocloroso e ión hipoclorito. La proporción relativa de estas formas de cloro libre depende del pH y la temperatura. A temperatura ambiente y pH básico (> 10) el cloro se encuentra predominantemente en forma de ión hipoclorito, mientras que a pH relativamente neutro ($6 < \text{pH} < 8$) predominan el ácido hipocloroso y el ión hipoclorito. Sin embargo, una pequeña parte del cloro disuelto puede oxidarse para dar lugar a dióxido de cloro (ClO_2).

El cloro libre acuoso, en cualquiera de sus formas, reacciona instantáneamente con el indicador N,N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD) dando lugar a un color rosáceo característico en la muestra. El método se basa en determinar el volumen de una disolución de sulfato ferroso amónico (FAS) necesario para destruir el complejo cloro-DPD con la consecuente desaparición del color rosáceo [145,146]. De este modo,

puede determinarse el contenido de cloro molecular presente en la muestra de análisis.

Procedimiento experimental de análisis

Se recogen 100 ml de muestra borboteada en un erlenmeyer de 250 ml, al que se le añaden 0,6 ml de H_3PO_4 10% para reducir el pH, 5 ml de una disolución tampón de fosfatos (KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , EDTA y HgCl_2) y 5 ml de disolución de DPD. La aparición del color rosa es inmediata, por lo que se valora al instante con una disolución de FAS hasta decoloración; seguidamente se añade al mismo erlenmeyer aproximadamente 1 g de yoduro potásico (KI), se agita para disolver y se vuelve a valorar hasta decoloración, de forma que el volumen total de FAS consumido es proporcional a la cantidad de cloro en la disolución. El ión yoduro actúa provocando la aparición del color rosa debido a los óxidos de cloro formados en la disolución del oxígeno atmosférico. Previamente, y dado que la disolución de FAS es un patrón secundario, ésta debe ser valorada con una disolución patrón de dicromato potásico 0,1 M.

2.2.3. Procedimiento de reacción

En primer lugar, cabe destacar que en una experimentación previa se comprobó de forma teórica y experimental la ausencia de control difusional por parte de la transferencia de materia y calor en el sistema de reacción (del fluido a la superficie de la partícula y en el interior de la partícula de catalizador). Así se establece que operando con una velocidad lineal de paso de gas superior a $0,05 \text{ m s}^{-1}$ y con un diámetro de partícula inferior a 0,7 mm no existe control difusional ni interno ni externo. Por otra parte, también se verificó en las condiciones de operación la existencia de gradientes de temperatura despreciables en el interior de la misma. A la vista de los resultados, se ha fijado una velocidad lineal de paso del gas de $0,08 \text{ m s}^{-1}$ y un diámetro de partícula establecido comprendido entre 0,3 y 0,5 mm.

El catalizador en forma de pequeños gránulos (0,3-0,5 mm), previamente pesado (0,85 g) y enrasado su volumen con cuarzo hasta 1 cm³, se coloca en el interior del reactor de cuarzo junto con el termopar de tipo K introducido por la parte inferior, tras lo cual se cierra. Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo haciendo circular un flujo de 500 cm³ min⁻¹ de aire seco, que contiene una concentración nominal de DCE de 1.000 ppm, a través del lecho de catalizador. Teniendo en cuenta que el volumen del lecho es de 1 cm³, la velocidad espacial (GHSV) resultante es de 30.000 h⁻¹.

A continuación, se pone en marcha el programa de reacción, que comienza con la estabilización tanto de la corriente de aire medida por un controlador másico de gases como de la temperatura del reactor y del interior de la zona de reacción (150 °C). Una vez estabilizada dicha alimentación, el programa pasa a la siguiente sesión caracterizada por la introducción del reactivo líquido, medido mediante un controlador másico para alcanzar la concentración deseada. Seguidamente, una vez estabilizada la alimentación de reactivo, la reacción se lleva a cabo a temperatura programada desde 150 hasta 550 °C. Del efluente, se toma una muestra a intervalos de 50 °C para su análisis cromatográfico mediante inyección por válvulas y posteriormente se hace borbotear el efluente sobre la disolución captadora de NaOH durante 12 minutos, tiempo suficiente para obtener una medida precisa de HCl y Cl₂. Inmediatamente después de finalizar la captación se determina su concentración siguiendo los métodos descritos en las secciones 2.2.2.2 y 2.2.2.3, y se carga una nueva disolución captadora para el análisis correspondiente a la siguiente temperatura de reacción.

La evolución de la conversión alcanzada se ha calculado en función de la siguiente ecuación 2.6:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{F_{\text{ent}} - F_{\text{sal}}}{F_{\text{ent}}} \times 100 \quad 2.6$$

donde F_{ent} y F_{sal} son el número de moles de compuesto clorado que entran y salen del reactor por unidad de tiempo, respectivamente.

Finalmente, el análisis de selectividad hacia CO, CO₂, HCl y Cl₂ se ha determinado a partir de las ecuaciones 2.7, 2.8, 2.9 y 2.10:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{\sum_i^n x \cdot [\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z]_i + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \times 100 \quad 2.7$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]}{\sum_i^n x \cdot [\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z]_i + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \times 100 \quad 2.8$$

$$S_{\text{HCl}} = \frac{[\text{HCl}]}{\sum_i^n z \cdot [\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z]_i + [\text{HCl}] + 2[\text{Cl}_2]} \times 100 \quad 2.9$$

$$S_{\text{Cl}_2} = \frac{[\text{Cl}_2]}{\sum_i^n z \cdot [\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z]_i + [\text{HCl}] + 2[\text{Cl}_2]} \times 100 \quad 2.10$$

donde $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ se refiere a cualquier subproducto carbonado producido en la reacción de degradación oxidativa y n es el número total de subproductos generados.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La determinación de las propiedades físico-químicas de los catalizadores sólidos resulta crucial para poder establecer las características claves que condicionan el comportamiento en una determinada reacción de estudio. Este conocimiento, además, permite reorientar la metodología de preparación para mejorar el rendimiento del sistema catalítico investigado. Por otra parte, el análisis de las muestras catalíticas usadas contribuye al estudio de los distintos fenómenos de desactivación que pueden afectar el funcionamiento del catalizador.

2.3.1. Espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo

La espectroscopía de emisión atómica de acoplamiento inductivo (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-AES) es una técnica analítica para la determinación de elementos, basada en la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación, mientras que la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica, es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra [147,148].

Procedimiento experimental

El equipo utilizado en los análisis por ICP-AES es un espectrómetro Horiba modelo Yobin Yvon Activa. El equipo está controlado mediante un ordenador de control con *software* Activa Analyst 5.4. De todas las posibles líneas a diferentes longitudes de onda se seleccionan aquellas que originan una intensidad relativa con respecto al *background* de 10 para una concentración de 10 ppm. Dichas líneas se sitúan a 229,888 y 217,039 nm para el cobalto y el silicio respectivamente. Para ambos casos las líneas se originan a partir de estados de ionización independientes. Además, no existen posibles interferencias entre dichos elementos.

El resultado del análisis de un material mediante espectroscopía de emisión atómica depende considerablemente de la preparación de la muestra. Las determinaciones sólo serán posibles si los elementos a medir se encuentran en disolución o en la forma adecuada para ser transportados al plasma donde se romperán los enlaces quedando como átomos libres. Por lo tanto, las diferentes muestras sólidas se han disgregado en medio ácido y con aporte de calor, añadiendo en procedimiento de disgregación HCl y HNO₃ en relación 1:3 a 0,01 g de muestra. Seguidamente, se colocan las muestras sobre un baño de arena a una temperatura de 90 °C. Si transcurrido un tiempo se siguen

observando partículas no disgregadas, se añade HF gota a gota hasta la total disgregación. Finalmente, con objeto de no procesar las muestras diluidas en HF, se lavan tres veces con HNO₃.

Una vez disgregadas las muestras, se procede a cuantificar el contenido metálico. El análisis se ha llevado a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda

La espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitudes de onda (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*, WDXRF) es una técnica analítica empleada fundamentalmente para la determinación y cuantificación de los elementos presentes de muestras sólidas [149,150]. Esta técnica utiliza los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico para identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Los rayos X se generan como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética. Cuando los átomos vuelven a su estado fundamental emiten la radiación X característica. La detección de estos rayos X se realiza mediante espectrómetros de dispersión de longitudes de onda o mediante espectrómetros de dispersión de energías.

Los espectrómetros de dispersión de longitudes de onda están basados en la selección de la longitud de onda característica al difractar la radiación incidente en un cristal monocromador de espaciado adecuado, y su posterior detección por un contador proporcional que mide la intensidad de los rayos X difractados. En la Figura 2.5 se muestran los componentes principales de este equipo. Básicamente, consta de una cámara cilíndrica llena de gas con una ventana por la que pueden penetrar los fotones de rayos X, donde en el eje tiene un filamento metálico que se mantiene a un determinado potencial negativo con

respecto a la pared de la cámara. El fotón de rayos X provoca la ionización positiva de los átomos del gas siendo atraídos por el filamento central. Al chocar con él se produce su neutralización y como consecuencia un impulso de corriente.

Si la intensidad de la radiación electromagnética se representa frente a su longitud de onda (o energía), se obtiene el espectro de rayos X (Figura 2.6). Este espectro está constituido por una serie de picos, designados indistintamente como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos. Estas líneas se denominan en función de la capa a la que pertenezca el electrón arrancado (familias K, L, M) y el electrón proporcionado a esta capa (líneas α , β y γ). Los rayos X ocupan un pequeño intervalo de longitudes de onda en el espectro general de radiaciones electromagnéticas, entre 10^{-8} y 10^{-12} m, que corresponden al intervalo de energía entre 10^{-1} - 10^3 keV.



Figura 2.5. Diagrama del espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda.

La longitud de onda, λ , la frecuencia, ν , y la energía, E , de cualquier radiación, están relacionadas por la ecuación (2.11).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.11$$

en la que h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. La energía se expresa generalmente en estos procesos como eV. De esta manera, los rayos X pueden describirse en unidades de longitud de onda (generalmente, \AA o nm) o de energía (eV). El análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra es la operación que va a permitir conocer su composición. Dicho análisis consiste en medir la longitud de onda o la energía de los fotones producidos, previa transformación de su energía electromagnética en señal eléctrica. Análogamente, el mismo análisis se puede realizar mediante el seguimiento de la energía de fotones producidos. Sin embargo, la resolución espectral de los espectrómetros de longitud de onda frente a los de dispersión de energías es superior comparativamente, lo que implica más altas relaciones pico/fondo. Esto significa que los límites mínimos detectables y la posibilidad de superposición de picos serán notablemente inferiores en los espectrómetros de longitud de onda.

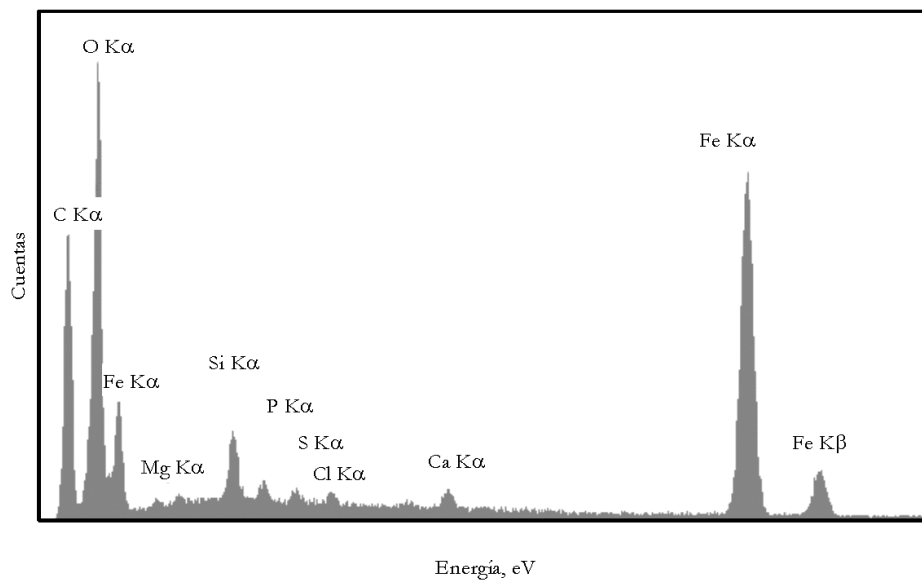


Figura 2.6. Espectro típico obtenido mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía.

Procedimiento experimental

Los análisis químicos se han realizado empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda de la marca PANalytical, modelo AXIOS, dotado con un tubo de rodio, tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe) y una potencia máxima de 4 kW. El análisis de las muestras se ha realizado sobre una perla de vidrio en atmósfera de vacío. La perla se ha preparado por fusión en un microhorno de inducción mezclando el fundente, Spectromelt A12 (cuya fórmula química es 66% tetraborato de dilitio/34% metaborato de litio de la casa Merck), con la muestra seca y molida (tamaño inferior a las 40 μm) en proporciones aproximadas de 20:1. De esta manera, se obtiene una superficie lisa, un tamaño de partícula homogéneo y se eliminan en parte los efectos de matriz garantizando la reproducibilidad de la medida.

Para la confección de las rectas de calibrado se han utilizado patrones internacionales bien caracterizados de rocas y minerales. Además, se han empleado cinco “muestras-patrón”, correspondientes a las mezclas pesadas de distintos porcentajes conocidos de Co_3O_4 (1%, 5%, 10%, 30% y 50%) con sílice, y cuyas perlas se han preparado siguiendo el mismo procedimiento que las muestras problema. Los análisis han sido realizados en el Servicio General del Departamento de Mineralogía y Petrología (SGIker-Unidad de Análisis de Rocas y Minerales) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.3. Adsorción física de gases

La adsorción física o fisisorción de gases es la técnica más empleada para el estudio de las propiedades texturales de sólidos. Esta proporciona información relativa al área superficial y a la estructura de los poros (volumen y distribución de tamaño) [151]. La adsorción física de gases tiene su fundamento en las interacciones débiles que tienen lugar entre el gas adsorbato y la superficie del sólido a estudiar. Este

fenómeno está caracterizado por fuerzas de bajo contenido energético (fuerzas de *Van der Waals*), independientemente del material sólido que se analice y su reversibilidad. Se trata de un método estático en el que la muestra sólida sometida a una presión de adsorbato alcanza el equilibrio [152].

A bajas temperaturas las moléculas de gas adsorbato tienden a formar una monocapa sobre la superficie del sólido, que depende exclusivamente del tamaño de la molécula. Las moléculas se agrupan tan próximas como les permita su tamaño. El adsorbato utilizado más frecuentemente para la determinación de áreas es el nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura del nitrógeno líquido. El área de la sección transversal del nitrógeno puede calcularse a partir de la densidad del nitrógeno líquido ($0,81\text{ g cm}^{-3}$) sobre la base de un modelo de esferas de empaquetamiento compacto. El valor medio más aceptado para la molécula de nitrógeno en las condiciones de operación es de $0,162\text{ nm}^2$. De este modo, conociéndose el área ocupada por una molécula de adsorbato, la medida del área superficial del sólido puede calcularse en función del número de moléculas de gas adsorbidas necesarias para formar una monocapa determinando por métodos volumétricos o gravimétricos.

La adsorción de un gas en un sólido se caracteriza normalmente mediante una isoterma que representa la cantidad de gas adsorbida en el sólido en el equilibrio en función de la presión a una temperatura dada. Mediante la representación del volumen total adsorbido y desorbido para cada una de las distintas presiones de equilibrio, se obtienen las correspondientes curvas de adsorción y desorción, que forma la isoterma completa.

Estas curvas son características de cada tipo de sólido. Brunauer, Emmett y Teller [153] propusieron cinco modelos diferentes de isoterma, a los que posteriormente Sing [154] añadió un último modelo. La isoterma tipo I es típica de sólidos microporosos, mientras que la isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

Las isothermas tipo III y V se producen cuando la interacción de adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo VI se produce en sólidos con una superficie no porosa y muy uniforme mientras que las de tipo IV son características de sólidos mesoporosos. Este último tipo de isoterma presenta un ciclo de histéresis entre la adsorción y la desorción, debido a la condensación capilar en el interior de los poros. La forma de la histéresis depende de la forma y tamaño de los poros. Según la IUPAC existen cuatro tipos de histéresis dependiendo de si los poros son cilíndricos uniformes (H1), cuello de botella (H2) y rejillas uniformes (H4) o no (H3) [155].

El ajuste a la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller, conocida como ecuación BET (ec. 2.12), es el método más extendido para el cálculo del área superficial. Sin embargo, para sólidos mesoporosos puede aplicarse la ecuación BET linealizada. La ecuación 2.13 corresponde a la ecuación BET linealizada y simplificada:

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{CP/P_s}{1 - P/P_s} \frac{1 - (n+1)(P/P_s)^n + n(P/P_s)^{n+1}}{1 + (C-1)(P/P_s) - C(P/P_s)^{n+1}} \quad 2.12$$

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_s} \quad 2.13$$

donde V_{ads} es el volumen adsorbido por unidad de masa de sólido a una presión relativa P/P_s , V_m es el volumen de adsorbato necesario para formar una monocapa y C es un parámetro asociado con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato.

El ajuste de los datos de la isoterma a presiones relativas de entre 0,05 y 0,21 permite el cálculo de los parámetros V_m y C a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la ecuación linealizada. La ecuación 2.14 es la expresión general para el cálculo de la superficie de un sólido, S_{BET} :

$$S_g = \frac{V_m N_A A_m}{V_{\text{mol}}} \quad 2.14$$

donde N_A es el número de Avogadro, V_m es el volumen de la monocapa, V_{mol} es el volumen molar del gas y A_m es el área de la sección transversal del adsorbato.

En lo que concierne a la determinación del volumen de poros, V_p , y de la distribución de tamaño de poro para el caso de sólidos mesoporosos uno de los métodos comúnmente empleados es el propuesto por Barrer, Joyner y Halenda, conocido como el método BJH [156]. Su modelo se basa en la ecuación de Kelvin (ec 2.15) para la condensación capilar que se aplica al análisis de la rama de desorción de la isoterma:

$$r_p = \frac{2\sigma V_{ads} \cos \nu}{RT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} \times 10^3 + t \quad 2.15$$

siendo r_p el radio de poro, σ la tensión superficial del adsorbato, ν el ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del sólido, T la temperatura, R la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y t el espesor de la capa adsorbida.

Procedimiento experimental

La determinación de la superficie específica y el volumen y distribución de tamaño de poros de los distintos catalizadores preparados se ha llevado a cabo a partir de las isotermas de adsorción desorción de nitrógeno a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Para ello se ha empleado un equipo Micromeritics modelo TriStar II 3020, que consta de un sistema de vacío, un sistema de distribución y almacenamiento de gases, tres zona de muestra y un sistema de medida de presiones.

Previo a la obtención de la isoterma, las muestras se has sometido a un proceso de limpieza superficial *in situ* consistente en una desgasificación en flujo continuo de N_2 a presión atmosférica y temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h para eliminar la humedad, moléculas adsorbidas y posibles condensados susceptibles de interferir en la medida. Después, la toma de medidas es automática, obteniéndose la isoterma de

adsorción tras añadir sucesivos volúmenes conocidos de N₂ a la muestra y registrar los valores de presión de equilibrio.

2.3.4. Difracción de rayos X

Los rayos X sufren una serie de interacciones al atravesar la materia. Mientras parte de la energía es transmitida a través del medio, otra parte se transforma en calor, otra es re-irradiada y la restante es dispersada. La radiación dispersada de forma coherente, sin variar su longitud de onda, es la empleada por la técnica de difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD). Esta técnica permite estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos. [157-159].

La aplicación de la técnica XRD para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas está bien establecido [160]. En la materia cristalina, los átomos están dispuestos de una manera ordenada y periódica en el espacio, formando planos cristalinos. Los planos cristalinos de una misma familia están separados entre si en un valor constante, d , denominado espaciado, que resulta del mismo orden de magnitud que la longitud de onda, λ , de los rayos X (0,1-10 Å). Por ello, los rayos X pueden difractarse por las redes cristalinas de acuerdo con la ley de Bragg (ec. 2.16). Para una radiación X monocromática, es decir, de λ conocida, el haz es difractado en la dirección θ si la diferencia de camino de los trenes de onda es un múltiplo entero de la longitud de onda, $n\lambda$. Así, las diferentes familias de planos reticulares difractarán cada una a un ángulo de incidencia θ concreto.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.16$$

El método de análisis más extendido es el de muestras en polvo. Al estar la muestra en forma de partículas muy finas orientadas al azar, todas las orientaciones posibles quedan representadas en su superficie, y por tanto expuestas al haz de rayos X. Según gira la muestra, el ángulo de incidencia θ varía mientras el detector, a la vez, gira un ángulo doble (2θ), recogiendo un fondo continuo de radiación con una serie de máximos que corresponden a los rayos X difractados. Se obtiene un

espectro llamado difractograma, cuyas posiciones 2θ e intensidades son características de cada fase cristalina. La comparación del difractograma experimental con los propios de cada fase cristalina, que están recogidos en una base de datos PDF (*Powder Diffraction File*) establecida por el ICDD (*International Centre of Diffraction Data*), que permite la identificación de las fases presentes en la muestra. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espacios reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material y las condiciones en las que se ha llevado a cabo la medición. Actualmente el ICDD recoge más de 300.000 espectros de difracción de diferentes materiales cristalinos. La Figura 2.7 muestra como ejemplo la dicha PDF del Co_3O_4 :

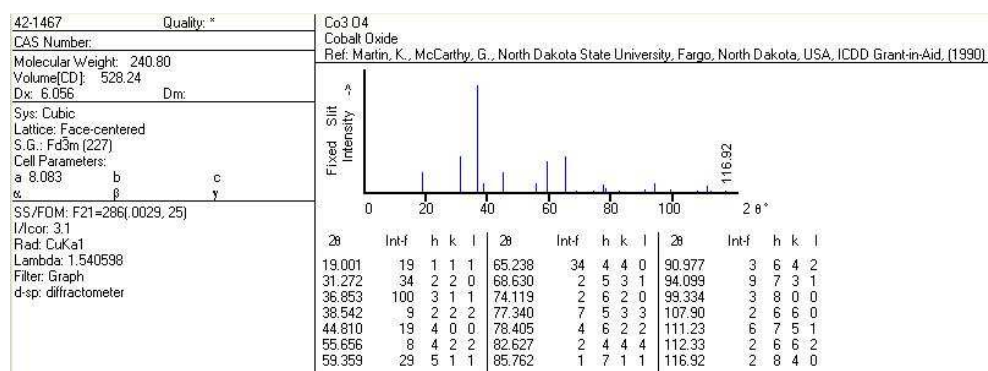


Figura 2.7. Ficha PDF correspondiente al óxido de cobalto (II,III).

Por otro lado, a partir del difractograma de rayos X se puede cuantificar el tamaño de cristal a partir de la relación existente entre la anchura y la intensidad de los picos. Una ecuación ampliamente empleada para la determinación de las dimensiones de cristal, d (nm), es la fórmula de Scherrer [161,162]:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.17$$

donde λ es la correspondiente longitud de onda, θ es el ángulo de difracción del pico considerado, K es el factor de forma y β es la anchura

del pico a altura media expresada en radianes que se calcula de la siguiente forma:

$$\beta = B - b \quad 2.18$$

siendo B la anchura experimental del pico a mitad de altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) y b una corrección debida al aparato. El valor de b está relacionado con la anchura mínima de pico atribuible al equipo de difracción empleado. La determinación de la anchura a media altura se ha obtenido mediante la simulación de los difractogramas con el software WinPLOTR

Procedimiento experimental

Las medidas de difracción de rayos X en una muestra policristalina se ha llevado a cabo en un difractómetro automático modelo X'Pert PRO de la casa PANalytical, con geometría Bragg-Bretano. El sistema dispone de un monocromador secundario de grafito ajustado a una radiación K_{α} (1,541874 Å) del cobre. El generador se ha fijado a 40 kV y 40 mA; y el detector PIXcel de estado sólido se ha ajustado a una longitud activa en 2θ de 3,347°. Las condiciones de medida se han optimizado a un barrido angular entre 10 y 80° en 2θ con un tamaño de paso de 0,026° y un tiempo por paso de 400 s a temperatura ambiente.

El equipo está controlado por el software X'Pert Data Collector. Para el tratamiento informático de las medidas de difracción obtenidas y la identificación de las fases presentes se ha utilizado el software específico WinPLOTR y X'Pert HighScore en combinación con la base de datos PDF del ICDD, respectivamente. Los ensayos han sido realizados en el Servicio General de Rayos X (SGIker-Unidad de Análisis de Rocas y Minerales) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación [163].

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman [164].

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado u al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} .

Procedimiento experimental

Se ha utilizado un microscopio confocal InVia Raman de la marca Renishaw compuesto por un espectrómetro y dos láseres acoplados a un

microscopio óptico Leica. Las longitudes de onda de excitación de los láseres son 514 nm (verde) y 785 nm (*Near Infrared*, NIR) lo que permite realizar los análisis con dos diferentes energías, multiplicándose las opciones de éxito del análisis y permitiendo evitar posibles fenómenos de fluorescencia. El espectrómetro cuenta con dos ópticas modulares diferentes en función del láser empleado. En todos los casos se alcanza una resolución espectral de 1 cm^{-1} con una buena relación señal ruido.

Por su parte el microscopio Leica incorpora objetivos de 5x20x50 permitiendo obtener el máximo rendimiento de los fotones del láser para incrementar la sensibilidad del equipo incrementando el efecto Raman. La confocalidad permite además obtener la máxima resolución lateral del microscopio. El microscopio lleva incorporado una pletina motorizada en XY para mayor comodidad y poder realizar análisis por Imagen Raman. Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Dicho principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto la citada energía de ligadura (Figura 2.8) [165]. Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear el balance de energía como:

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad 2.19$$

donde E_c es la energía cinética, E_L es la energía de ligadura y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro. Por tanto, la medida de la energía

cinética de un fotoelectrón permite determinar su energía de ligadura que junto con el valor de las intensidades de los picos de fotoemisión permiten conocer el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales.



Figura 2.8. Esquema del efecto fotoeléctrico.

Procedimiento experimental

Para el análisis mediante XPS, las muestras en forma de polvo han sido depositadas sobre una pastilla de KBr. Los análisis se han llevado a cabo en un equipo de la casa SPECS equipado con analizador Phoibos 150 1D-DLD y fuente radiación monocromática Al K_{α} (1486,6 eV). Se ha utilizado *flood gun* para compensar el efecto de carga. Tras un análisis inicial para la identificación de los elementos presentes (*survey scan*, energía de paso de 40 eV), se han realizado los análisis de alta resolución de las regiones de los elementos detectados (energía de paso de 20 eV), con un ángulo de salida de electrones de 90°. Las regiones registradas han sido: C 1s, O 1s y Co 2p.

Los espectros obtenidos han sido corregidos con el pico del carbono adventicio C 1s, cuya energía de ligadura ha sido fijada en 284,6 eV. Los espectros han sido ajustados mediante el software CasaXPS 2.3.16, que modeliza las contribuciones Gaussiana-Lorentziana, después de una substracción del fondo tipo Shirley [166]. Estas medidas han sido realizadas en el Servicio General de Rayos X (SGIker-Unidad de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, XPS) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.7. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) proporciona información relativa a las propiedades texturales y estructurales y a la constitución química de los materiales, resultando una importante herramienta de caracterización de los mismos [167-169]. La principal ventaja de este método reside en la posibilidad de enfocar el haz de electrones en áreas muy reducidas de muestra. La TEM se basa en la irradiación de la muestra con un haz de electrones. Dichos electrones son emitidos por un filamento y acelerados por una diferencia de potencial. Los electrones se enfocan a través de unas lentes condensadoras para formar un haz paralelo que incide sobre la muestra. Cuando los electrones atraviesan la muestra, éstos se dispersan y son enfocados con una lente objetivo. A continuación se amplifican con una lente amplificadora y finalmente forman la imagen deseada [170].

Las imágenes obtenidas por TEM permiten la visualización directa de las partículas metálicas del catalizador, por lo que esta técnica es muy útil en la caracterización estructural de sólidos metálicos soportados, concretamente en la morfología y el cálculo de distribución de tamaño de partícula, dispersión y estimación de la superficie metálica. Las grandes posibilidades para revelar los detalles de la estructura local tanto de las partículas metálicas como de los soportes hacen de esta técnica una gran fuente de información. De esta forma, se puede visionar directamente el efecto que tiene en la nanoestructura del catalizador factores como el precursor metálico, el tipo de activación térmica o las condiciones de reacción. Estos resultados pueden ser a su vez relacionados con las propiedades catalíticas del material.

Procedimiento experimental

Previo al análisis, las muestras en polvo se han molido en mortero de ágata y una pequeña cantidad se ha suspendido en etanol, manteniéndose en baño de ultrasonidos durante al menos 1 hora, con

objeto de disgregar las partículas en suspensión. Posteriormente, con una pipeta Pasteur se depositan dos gotas de la suspensión sobre el portamuestras, una rejilla circular de cobre recubierta por una capa de carbón amorfo, y se deja evaporar el disolvente en aire

Las imágenes TEM de los catalizadores se han obtenido mediante un microscopio electrónico de transmisión de la casa Philips modelo CM200, equipado con un cañón LaB₆ como fuente de electrones a 200 kV. Las imágenes se han obtenido con una cámara CCD de alta resolución, de la casa Gatan modelo 696. Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.8. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) utiliza un haz de electrones de alta energía para crear una imagen de muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones con los electrones muestra revelan información acerca de la muestra, incluyendo la morfología externa (textura), la composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra, y se genera una imagen de 2 dimensiones que muestra las variaciones espaciales en estas propiedades [171].

Procedimiento experimental

Las imágenes SEM se han obtenido en un microscopio electrónico de barrido Schottky JEOL JSM-7000F. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo de forma similar a la preparación para el análisis TEM. Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

2.3.9. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental de una muestra y es una de las variantes de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Dicha técnica utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDX es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía.

Procedimiento experimental

Las medidas EDX se han realizado en un microscopio electrónico Carl Zeiss EVO 40, que lleva acoplado un equipo de microanálisis X-Max de Oxford Instruments. Las muestras se fijan en un portamuestras de aluminio mediante adhesivo de doble capa de grafito conductor y se colocan en el interior del microscopio a alto vacío. Para la medida de los espectros EDX se ha operado a 30 kV, una corriente de 180 pA, a una distancia de trabajo de 8,5 mm y un tiempo de absorción de rayos X de 250 s. Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Facultad de Ciencia y tecnología de la Universidad del País Vasco.

2.3.10. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (*infrared spectroscopy*, IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0,7 y 1000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano.

La espectroscopía infrarroja IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula (CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, OH ,...). La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la posición (numero de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra [172]. La técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se puede construir un gráfico.

Las moléculas sonda más comúnmente utilizadas en el análisis de las propiedades ácido-base de sólidos son la piridina y amoniaco. Asimismo, se encuentra que el CO es una molécula sonda importante en la caracterización de metales soportados sobre sólidos. La Figura 2.9 muestra las bandas asociadas a la adsorción de CO sobre centros ácidos de naturaleza Lewis ($(\text{CO})_{\text{L}}$) y Brønsted ($(\text{CO})_{\text{B}}$) en el espectro infrarrojo [173].

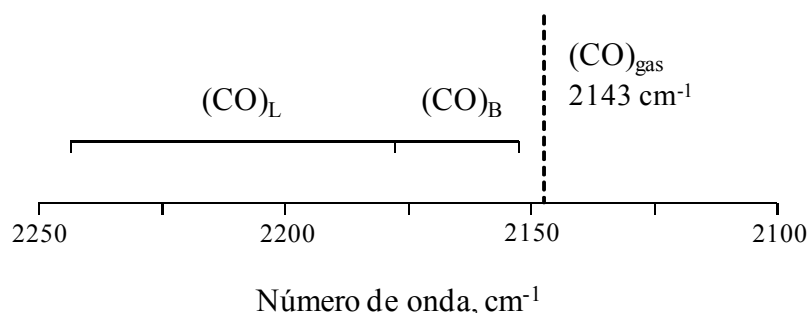


Figura 2.9. Espectro de la adsorción de CO sobre centros ácidos de naturaleza Lewis, $(CO)_L$, y Brønsted, $(CO)_B$.

Preparación de la muestra

Para el análisis estructural de las muestras, éstas se preparan mezclando una cierta cantidad de muestra (~ 20 mg) con una sal altamente purificada grado IR, por lo general bromuro de potasio (~ 800 mg). Esta mezcla se tritura en un mortero de ágata y se prensa para formar una pastilla delgada por la que pueda pasar la luz. La pastilla necesita ser prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida. El bromuro de potasio no absorbe la radiación infrarroja, por lo que las únicas líneas espectrales provendrán del analito. En cuanto a la adsorción de diferentes moléculas sonda, esta se realiza sobre muestras puras autosoportadas, para asegurarse que la adsorción únicamente se ha dado en el material de estudio. La preparación de los discos de las muestras autosoportadas se realiza de la misma forma que las muestras soportadas sobre KBr.

Las medidas estructurales de las muestras se han medido en un equipo Nicolet 380. Por otro lado, el análisis superficial de la adsorción-desorción de las diferentes moléculas sonda se ha realizado en un equipo ThermoNicolet Nexus equipado con ventanas de KBr promediando 100 medidas con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Además, el equipo está provisto de un soporte que permite la movilidad la muestra hacia donde incide el haz de infrarrojo para la medida o hacia el horno para el tratamiento térmico. La celda

está conectada a vacío para el tratamiento de limpieza. Los resultados se analizaron con la ayuda del *software* OMNIC.

Antes de la adsorción de las diferentes moléculas sonda, las muestras han sido activadas mediante desgasificación a 500 °C durante 1 hora en vacío (10^{-2} Pa) para eliminar la humedad u otros compuestos adsorbidos. El proceso de adsorción consiste en el contacto entre las muestras activadas y los vapores de las moléculas sonda empleadas a 2 kPa. La adsorción de piridina se ha llevado a cabo a temperatura ambiente, mientras que la de CO se ha llevado a cabo a -140 °C. El proceso de desorción se ha realizado manteniendo las muestras a vacío en etapas de creciente temperatura.

También se han llevado a cabo ensayos de adsorción y reactividad con 1,2-dicloropropano (DCP) como molécula modelo de un COV clorado. Esta molécula de dos átomos de cloro en átomos adyacentes de carbono ha sido elegida por su similitud estructural con el 1,2-dicloroetano (DCE) y con el objetivo de evitar la posible formación de cloruro de vinilo como subproducto durante la realización de los experimentos FTIR. Estas medidas han sido realizadas en el Departamento de Ingeniería Civil, Química y Medioambiental de la Universidad de Génova.

2.3.11. Espectroscopía de reflectancia difusa de ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible (*Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*, UV-vis-DRS,) es una técnica muy útil para el análisis cualitativo y la determinación estructural de especies, así como una técnica cada vez más extendida para el análisis cuantitativo. Además, las medidas de reflectancia difusa de materiales catalíticos permite conocer el estado de coordinación de las especies implicadas [174]. Para ello, se hace incidir un haz de radiación sobre una superficie rugosa y éste se ve reflejado difusamente. Esta radiación reflejada se detecta a través de una célula fotosensible y comparando esta

intensidad con la de un patrón de referencia, se obtiene el porcentaje de reflectancia.

Procedimiento experimental

Los experimentos han sido realizados en un espectrofotómetro UV-vis-NIR modelo Jasco V-570. Se ha operado en un intervalo comprendido entre 2300 y 200 nm, con un tiempo de medida de 0,1 s y una velocidad de 600 nm min⁻¹ manteniendo la energía del haz constante tanto en el intervalo de UV-vis (*Ultraviolet-Visible*) como en el intervalo NIR. Los espectros han sido obtenidos en modo reflectancia y posteriormente transformados matemáticamente a absorbancia mediante el tratamiento de Kubelka-Munk. Estas medidas han sido realizadas en el Departamento de Ingeniería Civil, Química y Medioambiental de la Universidad de Génova.

2.3.12. Desorción a temperatura programada

La desorción a temperatura programada (*Temperature Programmed Desorption*, TPD) está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura [175]. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas los más utilizados.

La técnica TPD es un método muy empleado en la determinación de la acidez de los catalizadores debido a su coste relativamente bajo y simplicidad del equipamiento necesario [176,177]. Se pueden utilizar diferentes moléculas sonda, siendo el amoníaco de las más empleadas. Este compuesto constituye una molécula básica idónea porque es virtualmente accesible a los centros ácidos con su diámetro cinético de 2,6 Å, se adsorbe fuertemente sobre los centros de diferente fuerza ácida, y es una molécula estable no susceptible a la descomposición incluso a temperaturas elevadas.

En la superficie de los sólidos los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son generalmente todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto, la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. De este modo, midiendo de forma cuantitativa la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción, se puede obtener información sobre el número total de centros ácidos y su fortaleza. Sin embargo, el experimento de TPD no ofrece información concerniente al tipo o naturaleza (Lewis o Brønsted) de los centros ácidos.

Para el análisis de los gases desprendidos durante la desorción se ha empleado la espectrometría de masas (*Mass Spectrometry*, MS). Esta técnica es de gran interés para identificar y cuantificar prácticamente cualquier tipo de muestra, sea orgánica o inorgánica. Además, esta técnica resulta especialmente adecuada para el seguimiento a tiempo real de multitud de procesos, puesto que, además de ser detectores genéricos, presentan un tiempo de respuesta muy corto. Este hecho ha dado lugar al desarrollo de diversas técnicas conjugadas, en las que se combina un método que permite estudiar determinadas propiedades de un compuesto, o discriminar entre los constituyentes de una mezcla con la capacidad de detección de la espectrometría de masas.

El fundamento teórico de esta técnica se basa en que los iones obtenidos de una sustancia se separan según su relación de masa a carga iónica (m/z) dando lugar al espectro de masas característico de la muestra. El espectrómetro de masas es un instrumento analítico de enorme sensibilidad ya que puede detectar una señal de menos de treinta iones, lo que correspondería a 10^{-20} gramos. En la Figura 2.10 se detalla el esquema general del espectrómetro de masas que consta esencialmente de seis partes: entrada de la muestra (1), cámara de ionización (2), filtro cuádruplo de masas (3), detector (4), sistema de recogida de datos e identificación (5), y sistema de vacío (6).

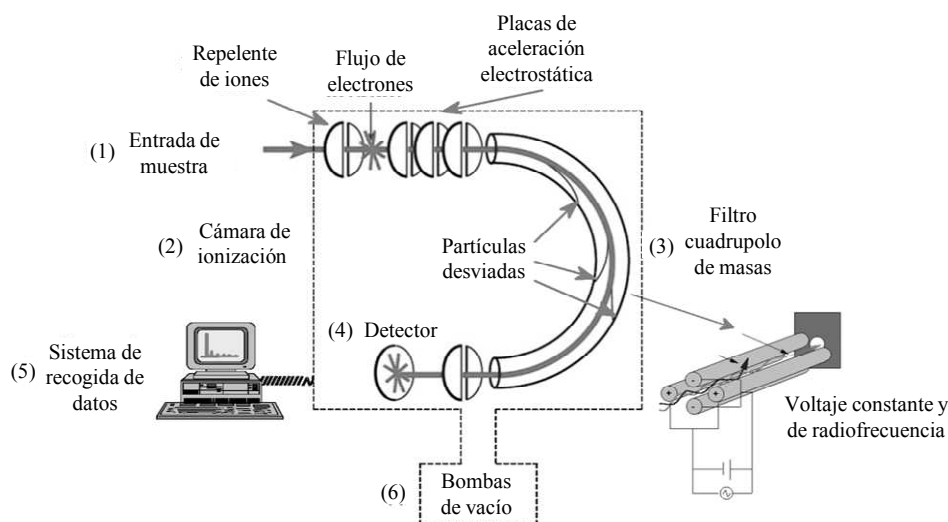


Figura 2.10. Esquema de los componentes de un detector de espectrometría de masas.

Para que una sustancia pueda ser analizada por espectrometría de masa es preciso introducirla en el equipo de forma gaseosa. Debido a la alta sensibilidad de la técnica, y a la necesidad de mantener un vacío elevado en el sistema, la cantidad de la muestra introducida en el detector es muy reducida. La siguiente etapa consiste en la ionización de la muestra, que generalmente se lleva a cabo por medio de un impacto electrónico. Las moléculas constituyentes de la muestra se transformarán inicialmente en los correspondientes iones moleculares $M^{\bullet+}$. Estas especies poseen un electrón desapareado, es decir son radicales como indica el símbolo “•”, y refleja el exceso de energía que hayan podido recibir, descomponiéndose en iones fragmento. La presencia de una carga positiva en estos fragmentos moleculares permite acelerarlos por medio de un campo eléctrico, que los transfiere al elemento separador o analizador de masas del espectrómetro.

El separador de iones más ampliamente utilizado es el filtro cuádruplo. Este filtro consiste en un cuádruplo formado por cuatro varillas cilíndricas paralelas conectadas dos a dos en diagonal. Estas varillas

están sometidas a un campo eléctrico, que es la suma de dos potenciales: un potencial constante y un potencial de radiofrecuencia. Cuando el haz de partículas atraviesa el cuádruplo, la trayectoria de las partículas ionizadas se ve afectada por la variación del campo eléctrico aplicado. Esta variación se produce por las rápidas oscilaciones del potencial de radiofrecuencia, de manera que las partículas son transportadas y chocan con el detector, o son desviadas y colisionan con las varillas del cuádruplo, o se escapan a través de ellas. Los resultados se visualizan como un espectro de masas en el que la cantidad relativa de cada ion de masa m se representa gráficamente en función de sus valores respectivos m/z [178]. Esta técnica se ha utilizado como técnica de caracterización complementaria, principalmente para el seguimiento de compuestos gaseosos desprendidos en los ensayos de caracterización de TPD.

Procedimiento experimental

Los experimentos de desorción a temperatura programada se han realizado en una termobalanza Setaram Setsys Evolution equipado con un horno cilíndrico de grafito y control PID de temperatura integrado. A su vez, la termobalanza se encuentra acoplada a un espectrómetro de masas a Pfeiffer Vacuum DUO 2.5. Previamente a la adsorción, se debe realizar la limpieza y el acondicionamiento de la superficie del sólido. La limpieza se basa en pasar una corriente de 5% de O_2/He a $500\text{ }^\circ C$ durante una hora. A continuación, se enfría hasta $100\text{ }^\circ C$ en una corriente de helio ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). La etapa de adsorción se realiza introduciendo pequeños pulsos de amoníaco en helio ($10\% NH_3/He$) a $100\text{ }^\circ C$ hasta saturación.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sólido, las demás capas se encuentran fisisorbidas, y por tanto débilmente enlazadas. Esto supone que, antes de realizar un experimento de desorción, se deben eliminar todas las capas fisisorbidas. Por ello, se expone a la muestra a un flujo de helio ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) durante 2 horas a $100\text{ }^\circ C$, con el fin de eliminar el

amoníaco fisisorbido en la superficie. Finalmente, la desorción se realiza elevando la temperatura desde 100 a 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en una corriente de helio (50 cm³ min⁻¹). Esta temperatura se mantiene durante 1 hora para desorber completamente el amoníaco residual.

2.3.13. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (*Temperature Programmed Reduction*, TPR) es una técnica ampliamente utilizada en catálisis, cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Los principios en los que se basa esta técnica son muy similares a los del TPD, ya que se basa en la detección de los gases desprendidos durante el proceso de reducción. Mediante esta técnica se puede determinar la capacidad de reducción del catalizador así como la temperatura necesaria para alcanzar un determinado grado de reducción [179,180].

En este tipo de análisis, a medida que la temperatura aumenta, el sólido es reducido por una mezcla gaseosa, generalmente hidrogeno diluido en argón, o cualquier otro gas inerte. El proceso puede seguirse midiendo la concentración en la fase gaseosa mediante distintos analizadores TCD y detectores de espectrometría de masas, o bien midiendo la pérdida de peso por termogravimetría. Así, a medida que el proceso va avanzando se observan uno o varios consumos de hidrogeno a determinadas temperaturas, característicos de las distintas especies presentes en la superficie.

Procedimiento experimental

El análisis de los ensayos de TPR se han realizado en un equipo Autochem 2920 de Micromeritics dotado de un TCD para la recogida de los datos. En primer lugar se realiza una limpieza de la muestra,

durante la cual la muestra se trata con una corriente de 5% O₂/He a 500 °C, durante una hora. Posteriormente, se hace fluir 50 cm³ min⁻¹ de una mezcla de 5% H₂/Ar a través de un lecho de 25 mg de catalizador, situado en un reactor de cuarzo en forma de U, desde una temperatura de -20 hasta 950 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, y una vez alcanzada esta temperatura de 950 °C se mantiene durante media hora.

Chapter 3

SOFT-TEMPLATED Co_3O_4 CATALYSTS

Este capítulo aborda el diseño de catalizadores de Co_3O_4 másicos con control de la morfología a través de rutas de síntesis con plantillas de carácter orgánico. Por tanto, se ha intentado obtener catalizadores con morfología tipo bastón (1D), placa (2D) y cubo (3D). Conjugando los resultados de actividad en la oxidación de 1,2-dicloroetano, compuesto tóxico de elevada toxicidad y estabilidad química, y los resultados de una exhaustiva caracterización físico-química, se propondrán correlaciones entre las propiedades catalíticas clave, su dependencia con la morfología de las muestras y la actividad observada. En la parte final del capítulo también se realizan un estudio de la cinética de reacción y un análisis de la reactividad de la superficie mediante FTIR, junto con una evaluación de la estabilidad catalítica durante largos periodos de operación.

3. SOFT-TEMPLATED Co_3O_4 CATALYSTS

It is known that the properties of inorganic nanomaterials depend not only on the chemical composition but also on the morphologies and sizes of the materials. Therefore, synthesis and fabrication of inorganic nanomaterials with controlled size and shape have become the research hot spot. Hence, controlling the morphology of inorganic materials such as cobalt oxide, through appropriate synthesis methods plays a key role in obtaining nanomaterials with novel properties [181]. It is known that the morphology is strongly dependent on the experimental conditions, reaction temperature, and nature of the precipitation agents. So far, well-defined Co_3O_4 nanostructures with various morphologies including tube [182,183], cube [184,185], wire [186,187], wall [188], sphere [189,190], sheet [191,192] and flower-like [193,194] nanostructures have been successfully synthesised by various strategies, such as thermal decomposition of cobalt precursors, chemical vapour deposition, pulsed laser deposition, combustion method, biotemplating technique, sonochemical method, co-precipitation method, microwave-assisted route, and traditional sol-gel method. Nevertheless, these protocols all possess their own disadvantages such as using high calcination temperature and toxic reagents, long reaction time, low production yields, multistep synthesis, and requirement of external additives during the reaction which limits the purity of the products. From a practical and environmental viewpoint, it is of importance to develop a simple, low temperature, and low cost synthesis route to prepare inorganic nanomaterials. Therefore, there is still enough room for exploiting a facile, convenient and additive free method to synthesise Co_3O_4 with nanosized structure. Hydrothermal synthesis has emerged as an appropriate and efficient route for the preparation of such metal oxides due to its simplicity, low-cost and diverse morphologies of products. Nanosized Co_3O_4 with different morphologies have been successfully prepared by a hydrothermal or solvothermal processes. The nanostructured Co_3O_4 is usually obtained via a two step approach. The Co-based precursors, cobalt carbonate, cobalt hydroxide, cobalt

carbonate-hydroxide among others are first prepared and then the precursors are thermally converted to Co_3O_4 by high temperature annealing. Thus, the morphology of the Co_3O_4 nanomaterials is largely dependent on the structure of Co-based precursors. In this chapter soft template hydrothermal methods to prepare Co_3O_4 with different morphologies are employed. Therefore, various synthesis procedures that allow the control of the crystallite shape and crystallite orientation plane has been used to obtain cobalt oxides with three different desired morphologies: nanorods (crystals which grow in one direction preferently); nanosheets, which grow in two directions; and nanocubes (three dimensional structures).

3.1. CATALYSTS PREPARATION

A number of one, two and three dimension shaped cobalt oxide samples have been prepared by an organic soft template using a hydrothermal treatment. Different number of samples has been synthesised depending on the desired final morphology and the directions that the samples have to grow during the formation of the crystals. Particularly two different methods were examined for each selected morphology (rods, sheets and cubes).

Samples with rod-like morphology (R samples - 1D shaped catalysts): The Co-R1 sample has been prepared mixing cobalt (II) chloride (Sigma-Aldrich, 98%), urea (Fluka, 99.5%) and deionised water with a molar ratio of 1/0.27/300. The mixture has been kept for 12 h at 110 °C in an autoclave [195]. The Co-R2 catalyst has been obtained by dissolving cobalt acetate (Sigma-Aldrich, 98%) 0.45 M with the desired amount of polyethyleneglycol (PEG 10,000, Merck) as surfactant (9/0.1 molar ratio). Then the resulting homogeneous solution has been precipitated adding dropwise an urea solution 0.9 M until a molar ratio cobalt acetate/urea of 1/2 is attained. The mixture has been then transferred to an autoclave and subsequently heated at 100 °C for 6 h [196].

Samples with sheet-like morphology (S samples - 2D shaped catalysts): The Co-S1 sample has been prepared by dissolving cobalt (II) nitrate (Sigma-Aldrich, 98%) and polyvinylpyrrolidone (PVP40, Sigma-Aldrich) (1/0.01 molar ratio) in a mixture of 50% v/v of formaldehyde (Sigma-Aldrich, 37%) and deionised water, with a Co/H₂O molar ratio of 1/65. Then, 0.4 M NaOH (Panreac, 99%) (Co/NaOH 1/0.2) has been slowly added to the solution. Finally, the mixture has been heated at 120 °C for 12 h [197]. For synthesising the Co-S2 sample, cobalt (II) nitrate (Sigma-Aldrich, 98%) has been dissolved in deionised water (with a molar ratio of 1/1000). Triethylamine (TEA, Panreac, 99.5%) has been added to attain a Co/TEA of 1/0.366 molar ratio. The mixture has been maintained at 140 °C for 12 h [198].

Samples with cube-like morphology (C samples - 3D shaped catalysts): The Co-C1 sample has been synthesised from a mixture of cobalt (II) acetate tetrahydrate (Sigma-Aldrich, 98%), PVP and deionised water with a molar ratio of 1/0.02/445. Once the mixture is heated at 90 °C an ammonia solution (Panreac, 25%) is added dropwise until the pH reaches 8.5. Finally, 1.35% of hydrogen peroxide solution (Sigma-Aldrich, 30%) has been added while maintaining a Co/H₂O₂ molar ratio of 1/0.05. The final solution has been kept at 90 °C for 5 hours [199]. The Co-C2 sample has been prepared from cobalt(II) acetate, using polyethyleneglycol (PEG 20,000, Merck) as template (1/0.04 molar ratio) and a mixture of 50% v/v of formaldehyde and deionised water, with a Co/H₂O molar ratio of 1/275. Then, the mixture has been precipitated by adding KOH (Panreac, 85%) until the pH reaches 8.5. Finally, a hydrogen peroxide solution (Sigma-Aldrich, 30%) has been added with a Co/H₂O₂ molar ratio of 1/8. The final solution was kept at 90 °C for 5 hours [200]. Table 3.1 summarises the preparation conditions of soft-templated samples.

All the mixtures have been cooled down to room temperature after the hydrothermal treatment. The resulting precipitates have been filtered and washed with deionised water. The samples have been then dried in an oven at 110 °C overnight followed by a calcination step in static air

with a heating ramp of $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and held for 4 h at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Next, catalyst pellets with a 0.3-0.5 mm diameter have been prepared by a process of compressing the oxide powders into flakes in a hydraulic press (Specac), crushing and sieving.

Table 3.1. Summary of the synthesis conditions for soft-templated Co_3O_4 samples.

Sample	Co precursor	Organic template	Precipitant	T, $^{\circ}\text{C}$	t, h
Co-R1	CoCl_2	urea	-	110	12
Co-R2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	CTAB ethanol	-	160	24
Co-S1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	PVP formaldehyde	NaOH	120	12
Co-S2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	TEA	-	140	12
Co-C1	CoAc	PVP	NH_3	90	5
Co-C2	CoAc	PEG formaldehyde	KOH	90	5

3.2. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION OF THE CATALYSTS

The reported procedures have provided a family of pure calcined cobalt oxide catalysts. The textural properties in terms of BET surface area and pore volume are shown in Table 3.2. The surface area is between 16 and $19\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, except for the Co-R1 sample, which exhibits a remarkably lower value ($6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), and the Co-C1 sample ($33\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), which, in contrast, shows by far the largest surface area. The pore volume follows a consistent trend with respect to the surface area. Hence the largest pore volume ($0.21\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) is found for the Co-C1 sample, whereas the lowest pore volume ($0.06\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) is found for the Co-R1 sample. The pore size distribution in Figure 3.1 shows a heterogeneous distribution and a wide diameter in this type of oxide. The average pore diameter is

around 345-470 Å for soft-templated samples except for the Co-C1 sample (225 Å), which shows a greater pore volume and narrower average pore diameter than the other samples, while the Co-R1 sample probably has a lower surface due to the almost absence of pores. Thus, the measured BET surface area corresponds to an external surface area.

Table 3.2. Textural and structural properties of soft-templated Co₃O₄ samples.

Catalyst	BET surface, m ² g ⁻¹	Pore volume, cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter, Å	Crystallite size, nm
Co-R1	6	0.06	470	63
Co-R2	15	0.16	435	43
Co-S1	16	0.16	345	42
Co-S2	19	0.18	345	37
Co-C1	33	0.21	225	23
Co-C2	16	0.16	365	41

The structural properties are characterised by XRD using the JCPDS files as a reference. Figure 3.2 shows the XRD patterns of the six samples calcined at 500 °C. For every catalyst all the reflection peaks, located at 2θ 19°, 31.3°, 36.8°, 44.8°, 59.3°, and 65.2°, can be assigned to a pure cubic phase of cobalt (II,III) oxide spinel (JCPDS 42-1467), irrespectively of the followed synthesis route. No diffraction peaks related to a CoO phase are detected. The average crystallite size, estimated from the full width half maximum of the characteristic diffraction peaks by applying the Scherrer equation (Table 3.2), is between 23-62 nm. Hence, on the basis of these values the set of samples can be classified into three groups: Co-C1 (23 nm), Co-C2, Co-S1, Co-S2 and Co-R2 (with a relatively similar size in the 37-43 nm range) and Co-R1 (63 nm). It is noticed that a clear inverse relationship between the surface area and the crystallite size exists, since the crystallite size decreases with the available surface area (Figure 3.7).

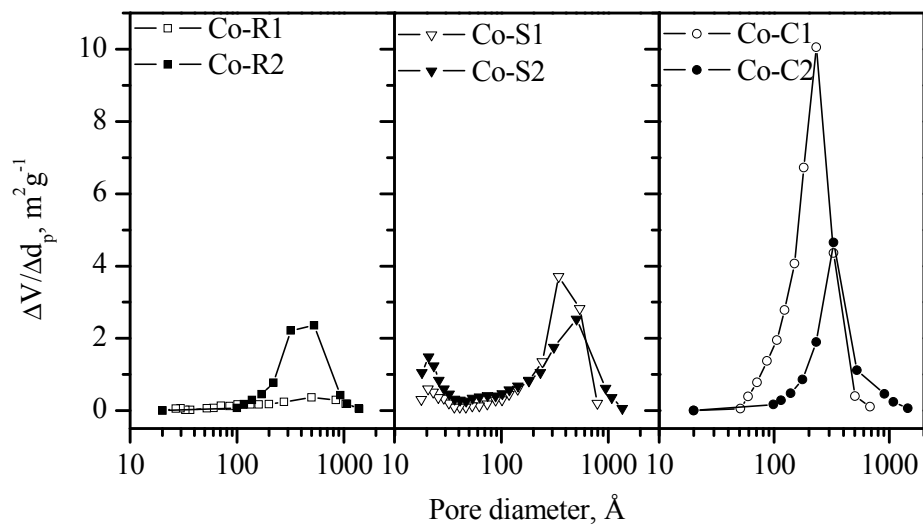


Figure 3.1. Pore size distribution of soft-templated Co_3O_4 samples.

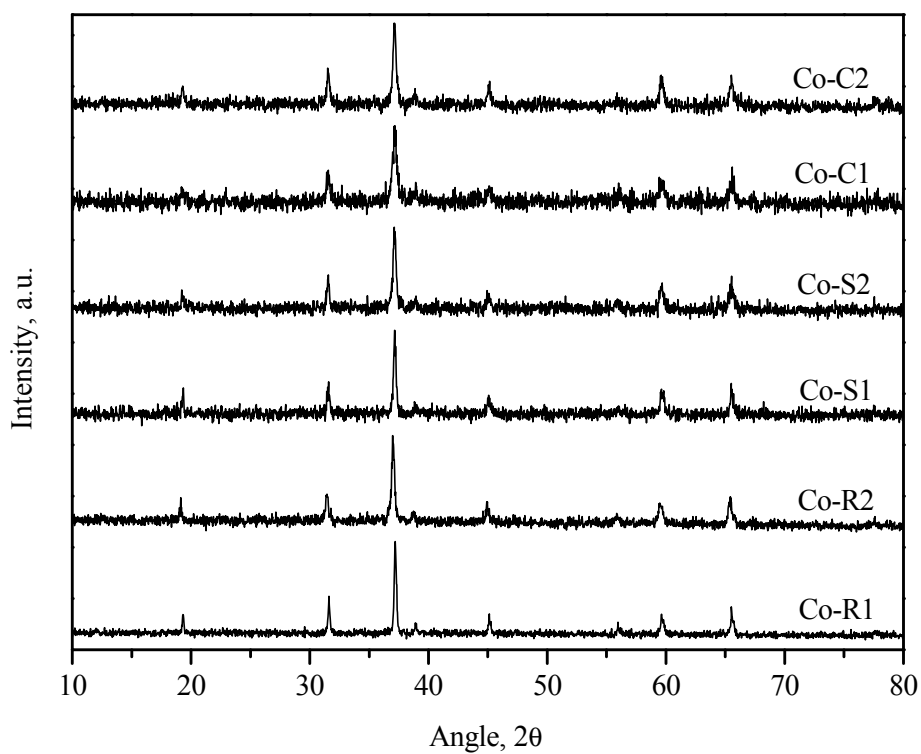


Figure 3.2. XRD patterns of soft-templated Co_3O_4 samples.

The skeletal IR spectra (Figure 3.3) of rod, sheet and cube-like samples were characterised by two bands at 565 and 661 cm^{-1} , thus evidencing the existence of the cobalt (II,III) oxide due to its cobalt-oxygen vibrational modes. The band at 565 cm^{-1} (with a shoulder at lower frequency) was associated with the OB_3 vibration in the spinel lattice, where B denotes Co^{3+} in an octahedral position. The second band at 661 cm^{-1} (with a shoulder at 670 cm^{-1}) was attributed to the ABO_3 vibration, where A denotes the Co^{2+} in a tetrahedral position. Both regions were characterised by the appearance of a complex peak, with two or more contributions. These bands are consistent with the formation of a Co_3O_4 spinel phase. On the other hand, DR-UV-vis spectra of the samples (Figure 3.4) present two broad bands at 420 and 730 nm , and these are related to the spinel Co_3O_4 structure with the Co ions in tetrahedral and octahedral coordination, respectively [201].

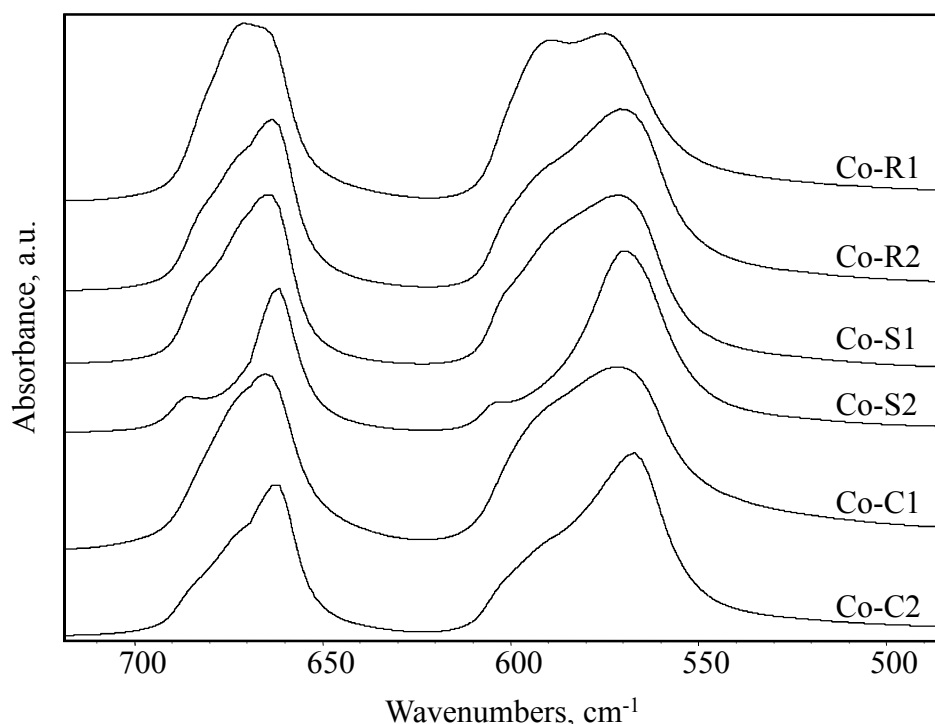


Figure 3.3. Skeletal IR spectra of soft-templated Co_3O_4 samples.

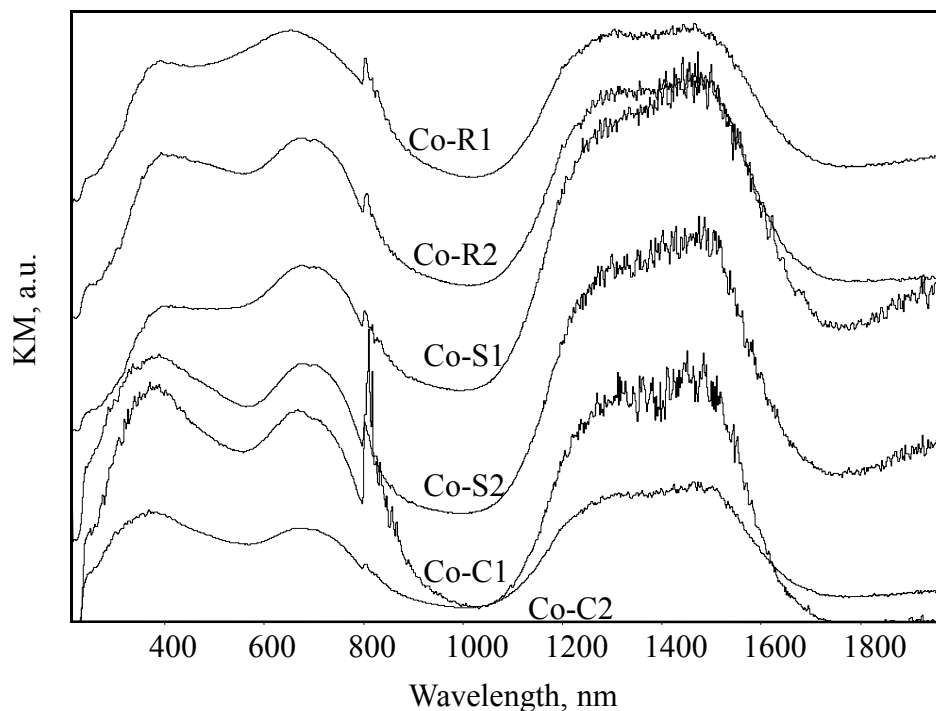


Figure 3.4. DR-UV-vis spectra of soft-templated Co_3O_4 samples.

In addition to giving a supplementary evidence for the formation of Co_3O_4 in all the samples, Raman spectroscopy is helpful in providing insights into the lattice distortion of the spinel catalysts. Hence, the spectra include five Raman bands ($A_{1g}+E_g+3F_{2g}$) visible in the 100-800 cm^{-1} range, at 198, 484, 522, 622 and 694 cm^{-1} (Figure 3.5) [202]. No additional bands corresponding to other phases, such as CoO , have been found in line with XRD results. However, a significant shift of the Raman bands towards lower frequencies, along with a slight increase in the full width at half-maximum of the peaks, is detected. These observations are associated with the formation of a highly defective structure [203]. The extent of the lattice distortion is thus larger for Co-C1, Co-S1 and Co-C2 samples in comparison with Co-S2, Co-R1 and Co-R2 samples.

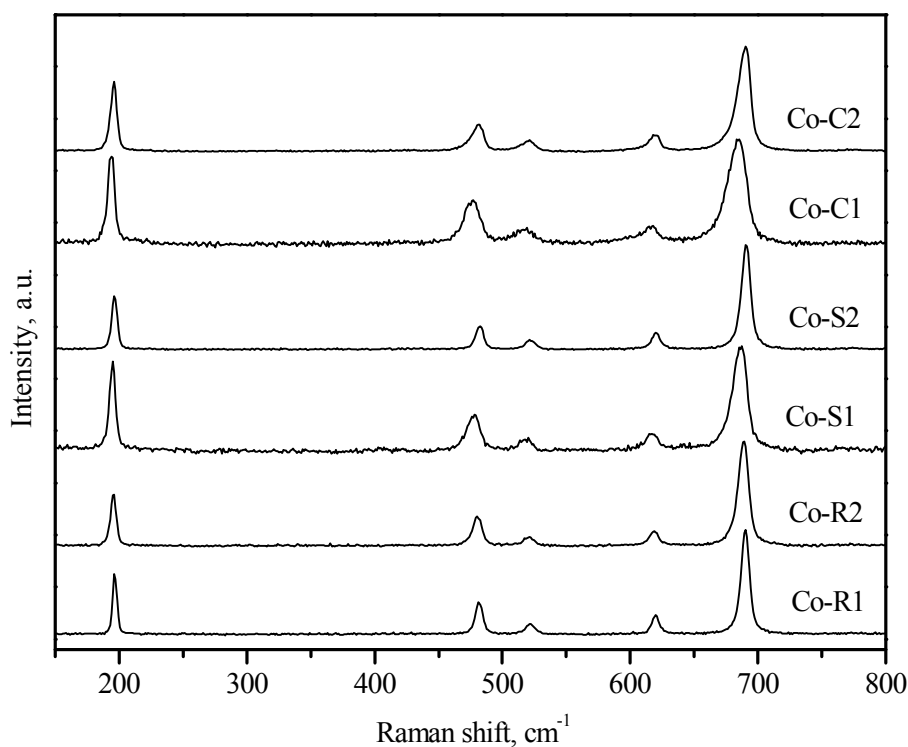


Figure 3.5. Raman spectra of soft-templated Co_3O_4 samples.

Figure 3.6 includes the SEM images of the six samples before (Figures 3.6A-3.6F) and after the calcination step at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Figures 3.6G-3.6L). Before calcination the Co-R1 sample (Figure 3.6A) presents the desired rod-like morphology while this is not successfully attained in the case of the Co-R2 sample (Figure 3.6B). Unfortunately, the rod-like structure seems not to be stable with temperature since it transforms into irregular particles without any defined shape (Figures 3.6G and 3.6H).

As for S samples, cobalt crystals grow mainly in two directions (Figures 3.6C and 3.6D). After calcination this morphology is essentially preserved although the vertexes are not so well defined and the sheets look more irregular (Figures 3.6I and 3.6J) with respect to their counterparts before calcination. Particularly, in the case of the calcined

Co-S2 sample some holes appear on the surface of the nanosheets which are supposed to be formed during the calcination of the organic surfactant. Also a substantial number of nanoparticles along with the nanosheets are visible. Finally the micrographs of the cube-like samples (C samples) before (Figures 3.6E and 3.6F) and after calcination (Figures 3.6K and 3.6L) are shown. For the Co-C1 sample the 3D structure is homogeneous and thermally stable. Nevertheless, although the cube structure is extensively attained for the Co-C2 sample, large sheets are clearly formed as well after calcination. Moreover, some cube-shaped crystals lose their regular morphology due to a strong sinterisation. It can be therefore concluded that after calcination of the various cobalt precursors only the desired thermally stable, homogeneous morphology (nanocubes) is achieved in the case of Co-C1 sample. As for Co-C2, Co-S1 and Co-S2 samples a mixture of cubes and sheets (Co-C2 sample) and a mixture of sheets and irregular discrete particles are obtained (Co-S1 and Co-S2 samples). On the other hand, both Co-R1 and Co-R2 samples should be considered catalysts with a poor morphological stability characterised by an ill-defined (amorphous) structure upon calcination, similar to that obtained when using a simple synthesis route such as calcination of a cobalt precursor salt [56].

The irregular morphologies of the obtained samples are in agreement with the appearance of the complex IR spectra. Moreover, in the Co-S2 sample, the different contributions, which are apparently much more clearly observed than in the other samples, could be assigned to the longitudinal and transversal absorptions of the infrared energy.

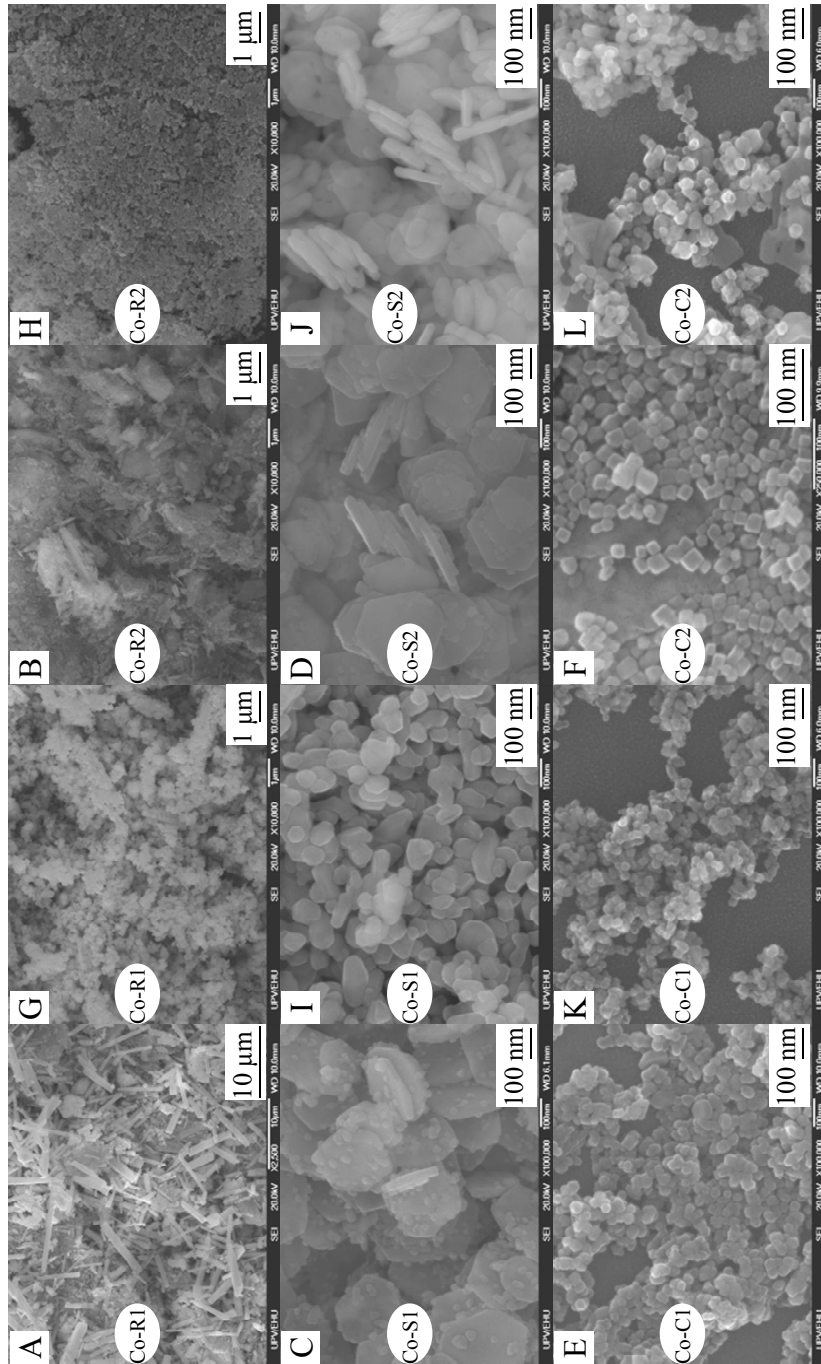


Figure 3.6. SEM images of soft-templated Co_3O_4 samples before (A-F) and after calcination at 500 °C (G-L).

XPS analysis has been employed to gain further insight into the composition and chemical state on the surface of the prepared bulk oxides. As shown in Figure 3.7, a broad peak is identified in the O 1s spectra of all samples, thereby indicating the existence of several types of surface oxygen species with varying chemical states. Hence, this asymmetrical band has been decomposed into two components at 529.8 and 530.9 eV. The former is attributed to surface lattice oxygen (O_{latt}) species, whereas the latter corresponds to surface adsorbed oxygen (O_{ads}) species [204,205].

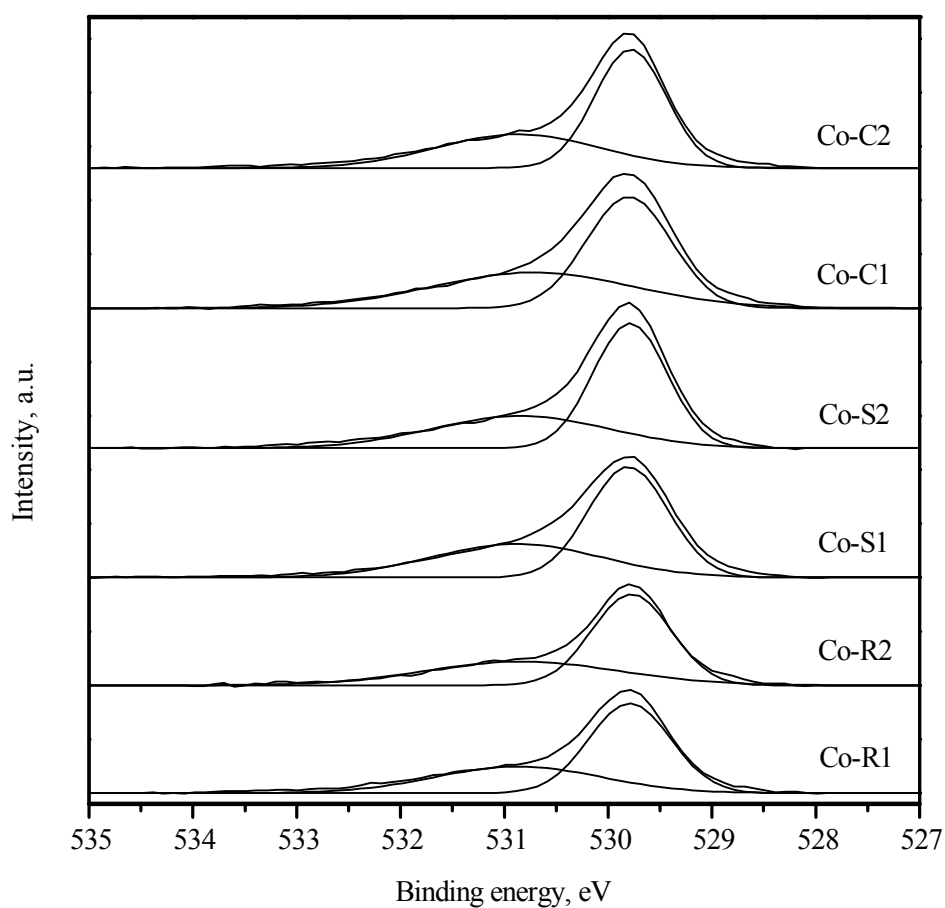


Figure 3.7. O 1s spectra of soft-templated Co_3O_4 samples.

Data listed in Table 3.3 reveal that the $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ molar ratio is significantly higher in the case of the Co-C1 sample (0.76). In contrast the sample Co-R1 exhibits the lowest value (0.53). As for Co-C2, Co-S1, Co-S2 and Co-R2 samples the ratio is relatively similar, in the 0.61-0.67 range, which is in agreement with their comparable surface area and crystallite size (Figure 3.8). In sum, this difference in $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ molar ratios suggests that the selected synthesis route has an important influence on the relative amount of surface oxygen vacancies.

Table 3.3. XPS surface and H₂-TPR bulk relationships of soft-templated Co₃O₄ samples.

Catalyst	$O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ (XPS)	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (XPS)	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (H ₂ -TPR)
Co-R1	0.53	0.51	0.58
Co-R2	0.63	0.69	0.53
Co-S1	0.67	0.79	0.50
Co-S2	0.61	0.61	0.52
Co-C1	0.76	0.89	0.45
Co-C2	0.67	0.76	0.48

On the other hand, Co 2p spectra display two intense bands at 780.7 and 796.1 eV, which are related to the Co 2p_{3/2} and Co 2p_{1/2} spin-orbital peaks of Co₃O₄ spinel. The energy difference between these two features is found to be around 15.4 eV. This value fairly agrees with those reported in the literature, and suggested that the existence of Co(II) and Co(III) on the surface of the samples [206-208]. Since the analysis of 2p_{1/2} and 2p_{3/2} components provides the same chemical information, only the 2p_{3/2} spectra have been deconvoluted with a non-linear least squares fitting programme using Gaussian component curves after background subtraction according to Shirley (Figure 3.9).

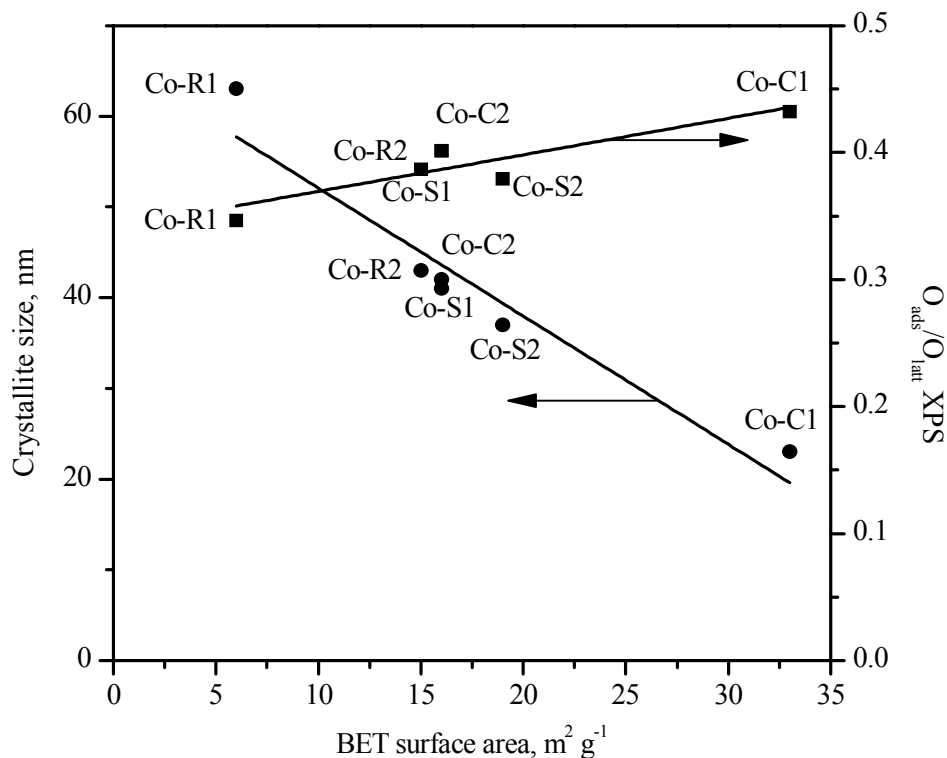


Figure 3.8. Relationship among the surface $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ ratio, BET surface area and crystallite size for soft-templated Co_3O_4 samples.

The features have been thus fitted into two peaks located at 794.6 and 797.1 eV corresponding to Co^{3+} and Co^{2+} , respectively. It must be pointed out that a certain amount of CoO was observed on the surface of all the cobalt catalysts, as revealed by the XPS signal at 783 eV [207]. The contribution of this species was estimated to be roughly similar on the samples and lower than 10% of the total amount of cobalt. Table 3.3 lists the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratios deduced from the relative areas of each band. Since the population of adsorbed oxygen species on the surface of the spinels is governed by a higher concentration of Co^{2+} [209], that is, by a larger difference in the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ molar ratio with respect to the theoretical value (0.5), a high value of this parameter can be taken as

an indication of a higher amount of oxygen defects, which are compensated by adsorbed oxygen species close to the surface. As shown in Figure 3.10, a good agreement between $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ and $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lattice}}$ exists. Judging from these results the Co-C1 sample with a cube-shaped morphology is the spinel with a higher surface concentration of Co^{2+} and oxygen species, while the Co-R1 sample presents the opposite behaviour.

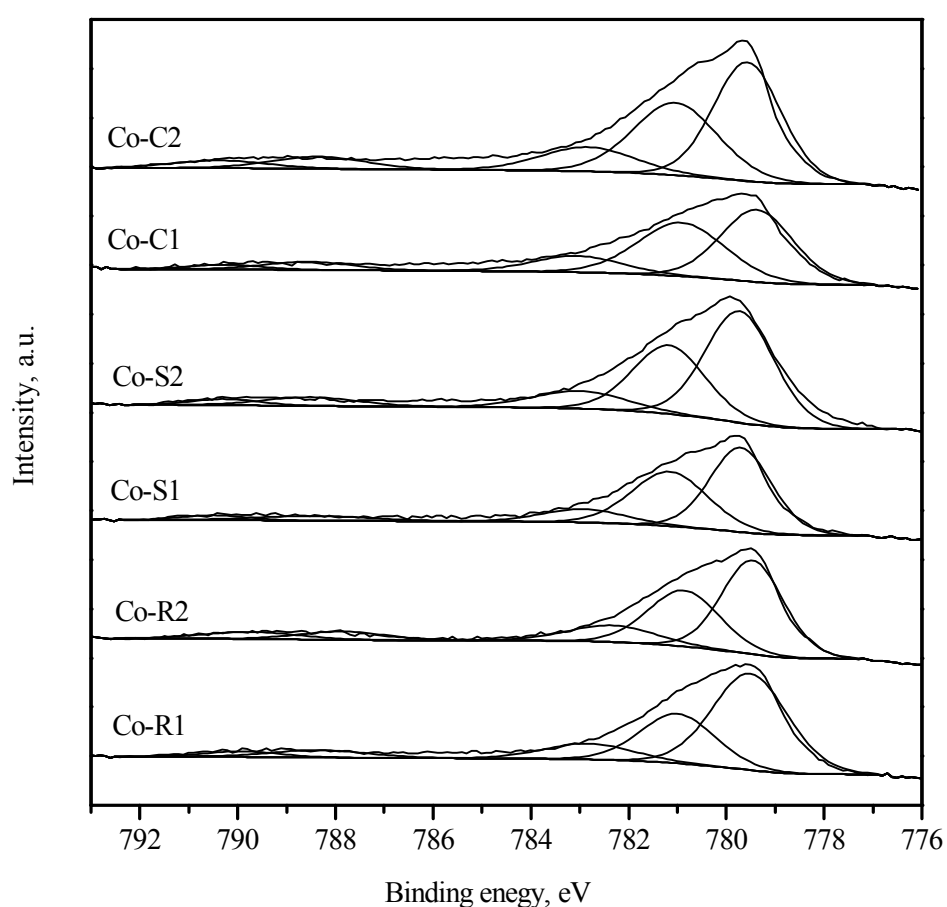


Figure 3.9. Co $2p_{3/2}$ XPS spectra of soft-templated Co_3O_4 samples.

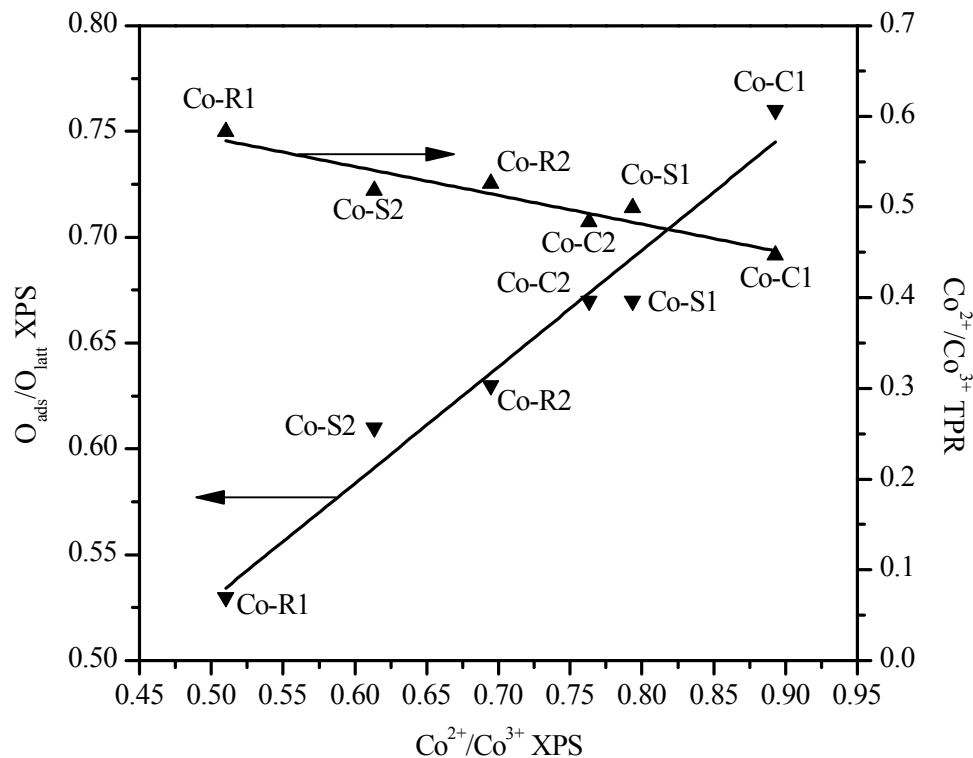


Figure 3.10. Relationship between surface and bulk $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, bulk $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratios and surface $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ for the soft-templated Co_3O_4 samples.

The amount of oxygen defects is closely connected with a favoured oxygen mobility within the lattice. In other words, a good relationship should exist between the $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ ratio and the low-temperature reducibility of the samples. This latter property has been characterised by H_2 -TPR (Figure 3.11). The reduction profiles essentially present two peaks corresponding to a two-step reduction process [203,209]. In the case of the Co-R1 sample the definition of these two bands is less evident, probably due its largest particle size and smallest surface area [198]. The first feature is associated with the reduction of Co^{3+} ions to Co^{2+} that involves the formation of CoO , while the second peak is attributed to the subsequent reduction of CoO to metallic cobalt. Ideally the H_2 uptake of these two steps is 1:3. A quantitative evaluation of the

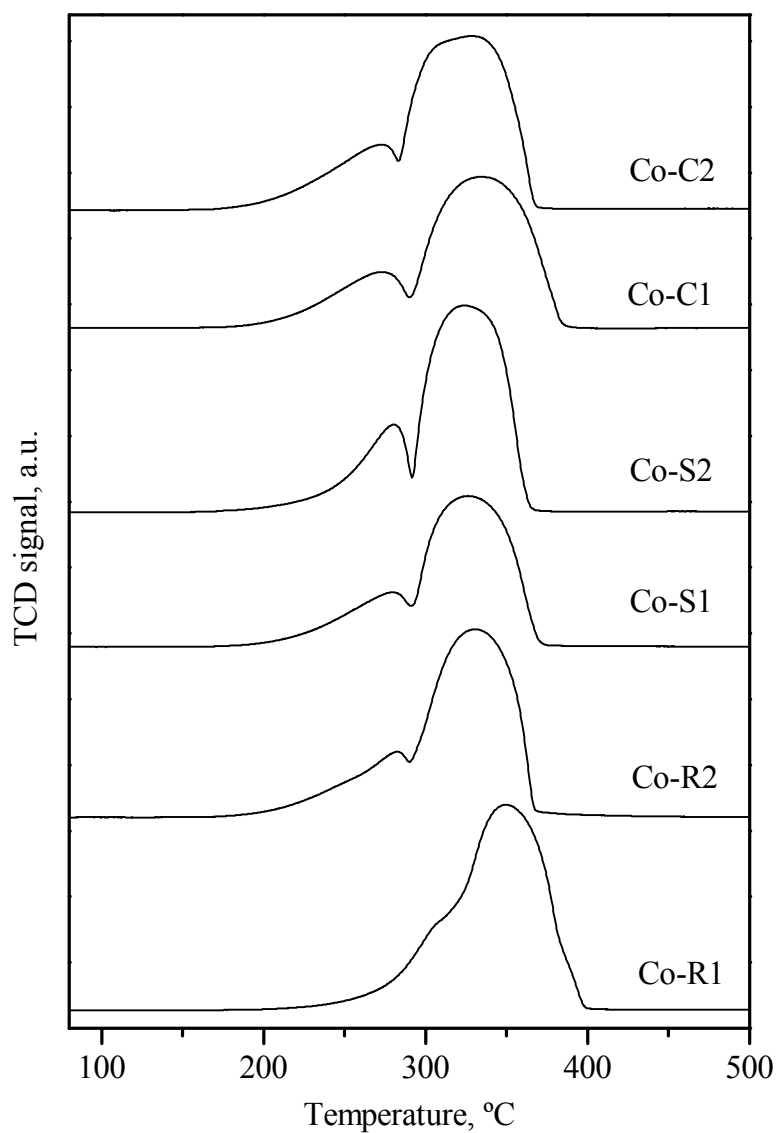


Figure 3.11. H₂-TPR profiles of soft-templated Co_3O_4 samples.

amounts of hydrogen consumed during reduction (about $16.6 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$) reveal that in all cases Co_3O_4 is reduced completely into metallic cobalt at 400 °C. The reduction of C samples starts at lower temperatures ($<175 \text{ °C}$) and its low-temperature reduction peak is about

270 °C. The S samples and Co-R2 sample are characterised by a slightly higher peak temperature (280-285 °C) while the Co-R1 sample requires substantially higher temperatures (310 °C). After integration of the profiles the relative H₂ uptake between the two reduction bands has been estimated. A higher ratio (0.35-0.37) is found for C samples while it is in the 0.29-0.33 range for the rest of the samples. This ratio has been useful to evaluate the bulk Co²⁺/Co³⁺ ratio of the catalysts, which varied from 0.58 for Co-R1 sample to 0.44 for Co-C1 sample (Table 3.3). Figure 3.10 shows that the existence of a higher amount of oxygen defects (evidenced by a high surface Co²⁺/Co³⁺ ratio) enhances the oxygen mobility in the lattice as revealed by the promoted reduction at low temperatures and lower bulk Co²⁺/Co³⁺ ratio.

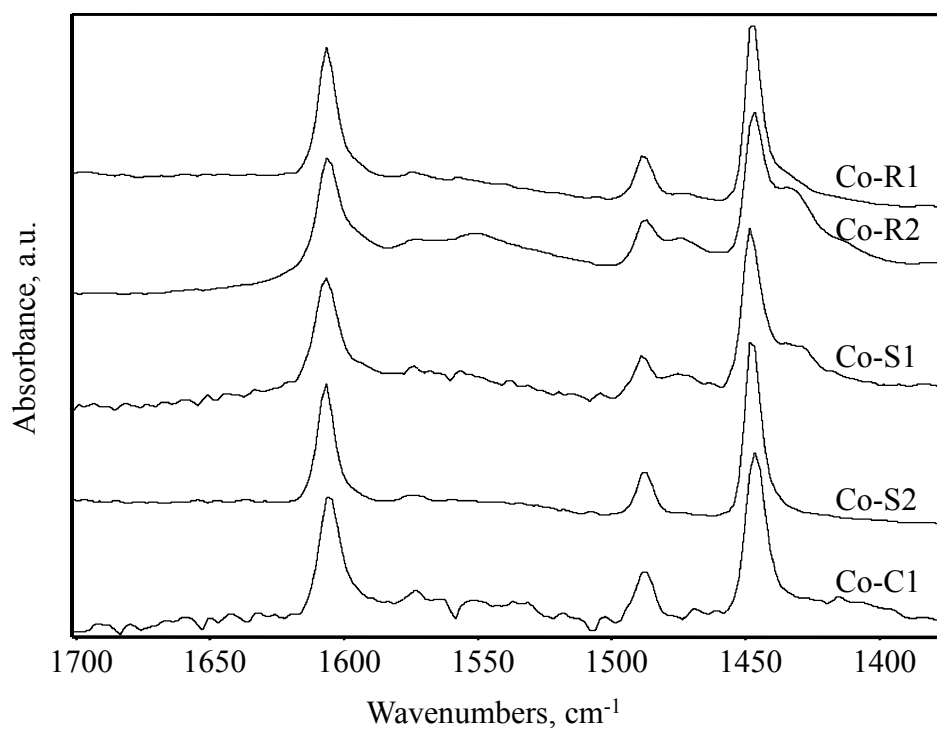


Figure 3.12. FTIR subtraction spectra of surface species arising from pyridine adsorption and desorption over soft-templated Co₃O₄ samples at room temperature.

The acidic properties of the cobalt oxide samples were characterised by the adsorption of pyridine followed by IR and the adsorption of ammonia followed by MS-coupled thermogravimetry. Firstly, the results from the spectroscopic study will be discussed. The spectra arising from pyridine adsorption over cobalt oxide samples at room temperature and in vacuum are reported in Figure 3.12. Stretching vibrations appear at 1606, 1488 and 1447 cm⁻¹ due to pyridine adsorption. The absorption band at 1606 cm⁻¹ (8a ring mode) reveals Lewis acid sites related to lattice cobalt ions. Besides some additional bands at 1472 and 1434 cm⁻¹ were noticed on some of the samples. This was related to the oxidation of the probe molecule even at such a low temperature (room temperature). These peaks only appear in two of the samples, although when the temperature grows (150 °C), they also appear in the rest of the samples (Figure 3.13). The results pointed out the notable oxidation power of the cobalt oxide samples.

Particularly, the adsorption of pyridine and progressive desorption/oxidation was monitored in the 25-300 °C temperature range for the Co-C1 sample. Results are shown in Table 3.4. Hence, as the signals 1488 and 1447 cm⁻¹ disappear, two peaks caused by the pyridine oxidation were more noticeable with the temperature. Moreover as the pyridine gets oxidised, the band at 1604 cm⁻¹ moves to values around 1608 cm⁻¹ (Table 3.4). This shift suggests that stronger Lewis acid sites are exposed possibly due to the increasing outgassing temperature and decreasing pyridine coverage.

The overall acidity of the samples was estimated by NH₃ desorption following the net weight gain. The corresponding results are included in Table 3.5. The Co-C1 sample was the catalyst with the largest acidity (226 μmol g⁻¹) whereas the Co-R1 catalyst showed the lowest value (31 μmol g⁻¹). Nevertheless, when the overall acidity is expressed in terms of surface area, the behaviour of the cobalt oxides was relatively similar, between 6.5 and 7.5 μmol m⁻² (except for Co-R1 catalyst). Thus, it seemed that total acidity essentially depends on the available surface

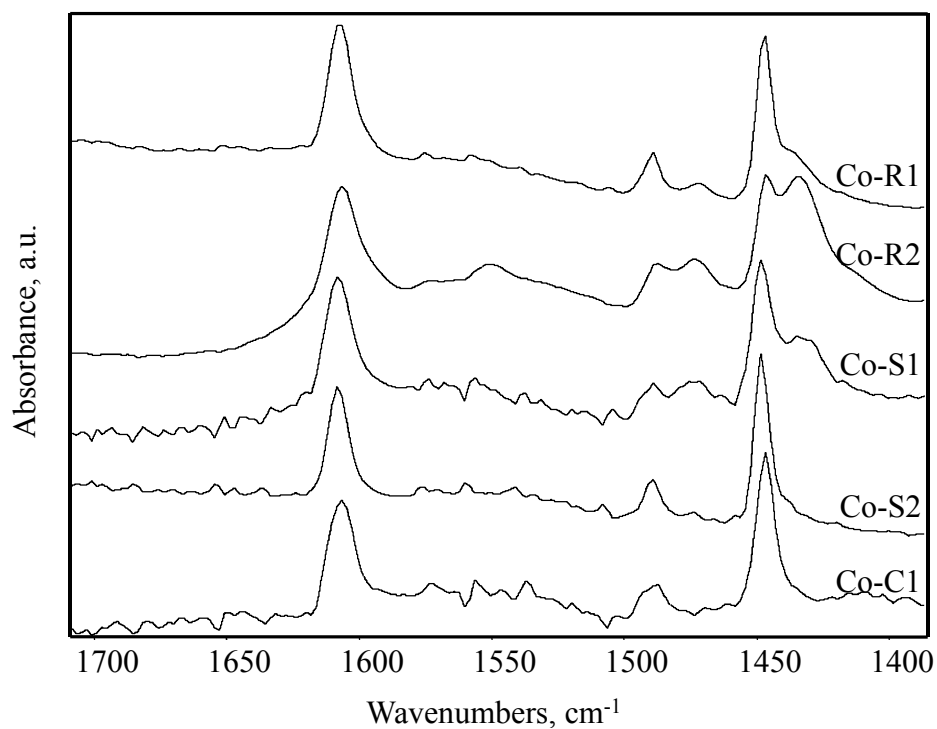


Figure 3.13. FTIR subtraction spectra of surface species arising from pyridine adsorption and desorption over soft-templated Co_3O_4 samples at $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Table 3.4. Pyridine adsorption bands on Co-C1 sample before and after outgassing at increasing temperatures.

	wavenumbers, cm^{-1}				
RT	1604	1485		1444	
vac. RT	1605	1488		1446	
vac. $150\text{ }^\circ\text{C}$	1606	1488		1446	
vac. $200\text{ }^\circ\text{C}$	1608	1489		1446	
vac. $250\text{ }^\circ\text{C}$	1608		1472	1448	1435
vac. $300\text{ }^\circ\text{C}$	1607		1472	1448	1434

area. A further analysis of the desorption step in the 100-500 °C temperature range revealed that the net weight loss was significantly higher than the corresponding weight gain recorded in the adsorption step. This suggested that oxygen species from the catalysts were consumed. In fact, in addition to ammonia ($m/z=15$), the exit streams contains H₂O ($m/z=18$), NO ($m/z=30$), N₂O ($m/z=44$) and NO₂ ($m/z=46$), as determined by mass spectrometry. These results were in line with those previously described about the oxidation of pyridine over the catalysts.

Table 3.5. Acidic properties of soft-templated Co₃O₄ samples.

Catalyst	NH ₃ adsorption, μmol g ⁻¹	NH ₃ adsorption, μmol m ⁻²
Co-R1	31	5.5
Co-R2	98	6.5
Co-S1	103	6.4
Co-S2	130	6.9
Co-C1	226	6.8
Co-C2	120	7.5

3.3. CATALYTIC PERFORMANCE OF THE CATALYSTS

The light-off curves are plotted in Figure 3.14, whilst the T₅₀ and T₉₀ values (temperature needed to attain 50 and 90% conversion, respectively) are listed in Table 3.6. It must be pointed out that DCE conversion in the absence of any catalyst does not occur below 350 °C and reaches only 20% conversion at 500 °C. In contrast, the use of Co₃O₄ as catalyst significantly accelerates the desired reaction, and in all cases the chlorinated compound is completely (> 95% conversion) abated above 450 °C.

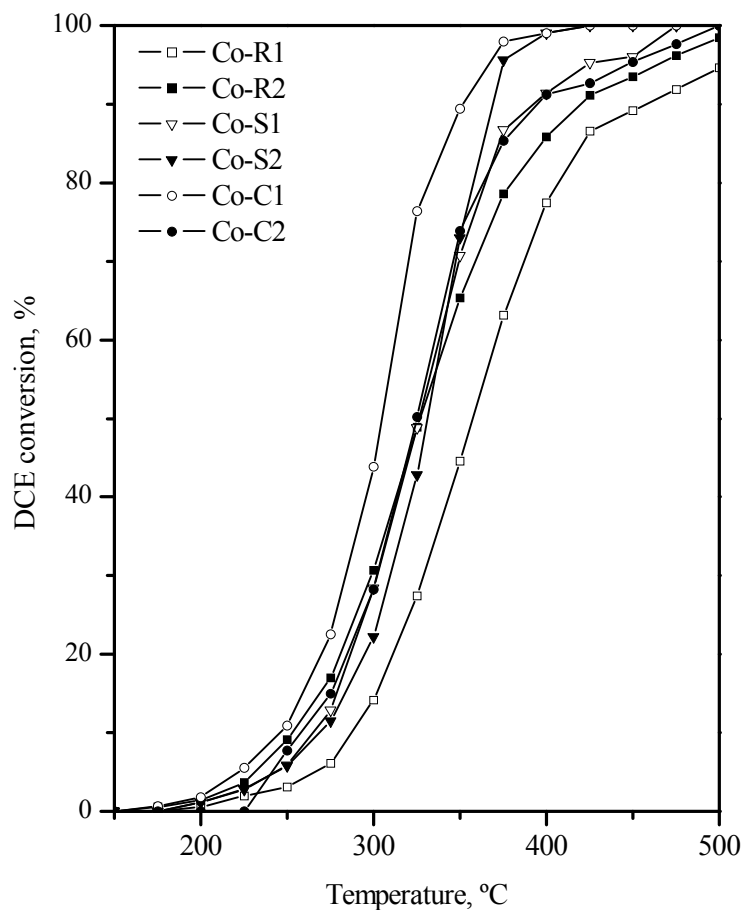


Figure 3.14. Light-off curves of DCE oxidation over soft-templated Co_3O_4 samples.

Table 3.6. Catalytic performance of soft-templated Co_3O_4 samples.

Catalyst	T_{50} , °C	T_{90} , °C
Co-R1	340	420
Co-R2	310	390
Co-S1	305	360
Co-S2	315	360
Co-C1	290	340
Co-C2	305	370

Nevertheless, substantial differences are clearly evident depending on the nanostructure of the sample, thus revealing that the preparation method is a key factor for obtaining a highly active Co_3O_4 catalyst. Hence, the temperature range at which the 50% conversion is achieved varies between 290 and 340 °C, whereas the temperature for complete removal (90% conversion) is in the 340-420 °C range. The best behaviour is displayed by the Co-C1 sample with a cube-shaped morphology. On the basis of T_{50} values the catalytic activity follows this trend: Co-C1 > Co-C2 \approx Co-S1 > Co-S2 \approx Co-R2 > Co-R1. Therefore, it can be established that nanocubes are more efficient than samples with a mixed morphology consisting of nanosheets and nanoparticles (S samples) and nanoparticles without a well-defined nanostructure (R samples).

Based on the characterisation results and catalytic data it is postulated that the oxidation of DCE is controlled by oxygen mobility in the lattice. This mobility is favoured by low $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ bulk ratios. In other words the mass catalytic activity is higher for samples containing a larger population of easily reducible Co^{3+} to Co^{2+} by the VOC at lower temperatures (Figure 3.15). It is widely reported that this favoured mobility is catalytically relevant when using Co_3O_4 catalysts for the oxidation of relatively recalcitrant hydrocarbons such as *o*-xylene [210], 1,2-dichlorobenzene [121], toluene [211] and methane [123]. Note that in view of the observed temperature range required for oxidation of DCE (>300 °C), this VOC could fall into the category of stable hydrocarbons (where methane is the main representative compound).

Simultaneously it has been found that the relationship existing between $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ at the bulk and at the surface is inverse. This varying (heterogeneous) distribution of cobalt ions along the catalyst particle results in a highly defective structure with a greater number of oxygen vacancies, and therefore leads to more active Co_3O_4 catalysts. Ultimately the generation of active oxygen species is dependent on the surface area and the crystallite size of the spinel. It seems clear that these properties are optimised for the cube-shaped catalysts (particularly, for the Co-C1 sample). For the oxidation of DCE, which

requires relatively high temperatures and consequently a previous proper thermal activation to avoid structural changes during reaction, the 3D morphology is thermally more stable than 2D one. In this regard no clear conclusions can be extracted from the suitability of nanorods since the synthesis route employed in this work have failed to attain this desired morphology.

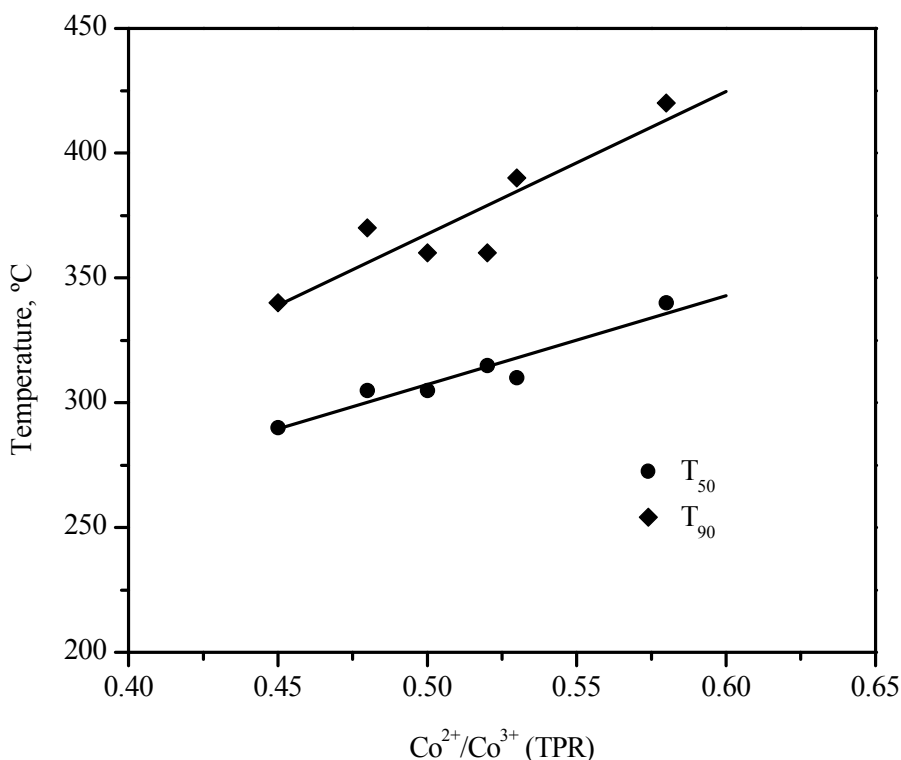


Figure 3.15. Dependence of T_{50} and T_{90} values with $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ bulk ratio for the soft-templated Co_3O_4 samples.

Activity data have been kinetically analysed considering pseudo-first kinetics in DCE and zero order for oxygen. This power-law dependence is coherent with a simplified Mars-van Krevelen reaction rate equation under excess of O_2 conditions. The following linearised equation has been used to estimate the kinetic parameters for the integral fixed-bed reactor,

$$\ln[\ln(1-X)] = \ln\left[k_0 P_{\text{DCE}_0} \left(\frac{W}{P_{\text{DCE}_0}}\right)\right] - E_a/RT \quad 3.1$$

where X is the fractional conversion of DCE, k_0 is the pre-exponential factor of the Arrhenius equation, E_a is the apparent activation energy, W is the catalyst mass and F_{DCE_0} is the inlet DCE molar flow. The activation energies derived from the plots in Figure 3.16 are relatively similar (53-60 kJ mol⁻¹) within the experimental error for all the samples, and close to the reported values in the literature for the oxidation of chlorinated alkanes over transition metal oxides [212-214]. This suggested that the reaction mechanism is essentially the same irrespective of the examined Co₃O₄ catalyst. The values of the pre-exponential factor and the apparent activation energy for the six cobalt oxide samples, as well as the regression coefficients, are included in Table 3.7.

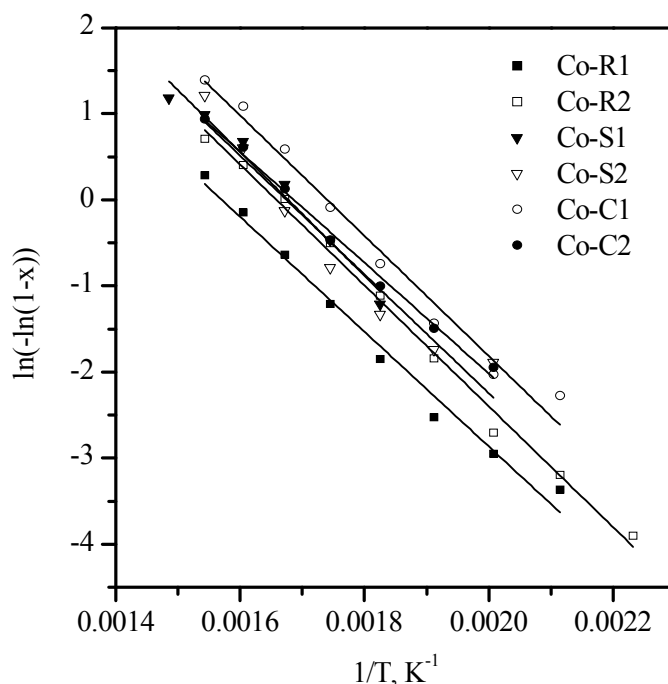


Figure 3.16. Pseudo-first order fit for the experimental data obtained over the soft-templated Co₃O₄ samples.

Table 3.7. Catalytic performance of soft-templated Co_3O_4 samples

Catalyst	E_a , kJ mol^{-1}	$\ln[k_o(W/F_{A0})P_{A0}]$	r^2
Co-R1	55.5 ± 2.7	10.5 ± 0.6	0.99
Co-R2	58.4 ± 1.6	11.6 ± 0.4	0.99
Co-S1	59.8 ± 4.8	12.1 ± 0.9	0.97
Co-S2	59.9 ± 4.2	12.1 ± 0.9	0.97
Co-C1	58.1 ± 3.2	12.2 ± 0.7	0.98
Co-C2	53.5 ± 1.9	10.9 ± 0.4	0.99

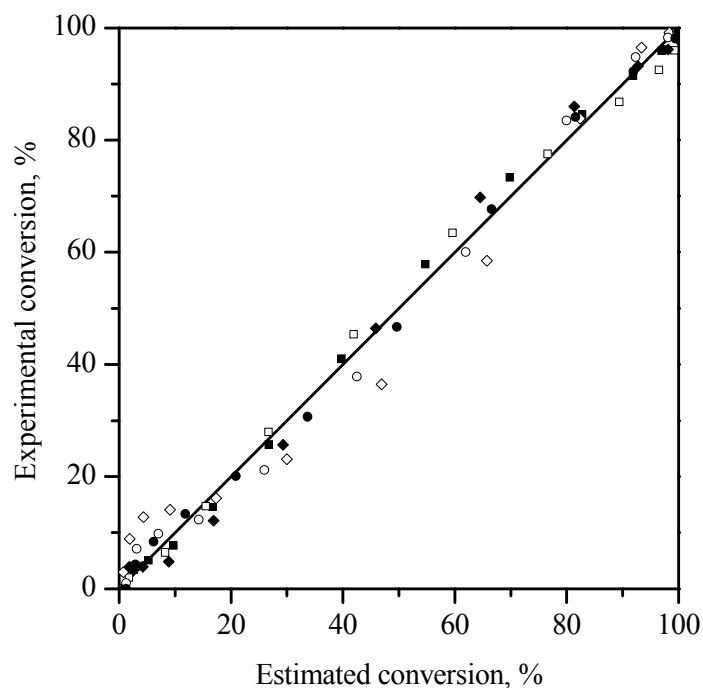
**Figure 3.17.** Comparison of experimental data (symbols) and computed values (solid line; power-law model) from conversions of the rate equation at different temperatures.

Figure 3.17 shows the relationship between the experimental conversion values and the conversion values dictated by the kinetic

model (solid line). The results presented in this figure demonstrate that the proposed kinetic rate expression provides a reasonably accurate data correlation over the wide range of temperatures investigated (150-500 °C). Only the data obtained for the Co-S2 sample shows a significant deviation consistently with the poorer fit of the experimental data.

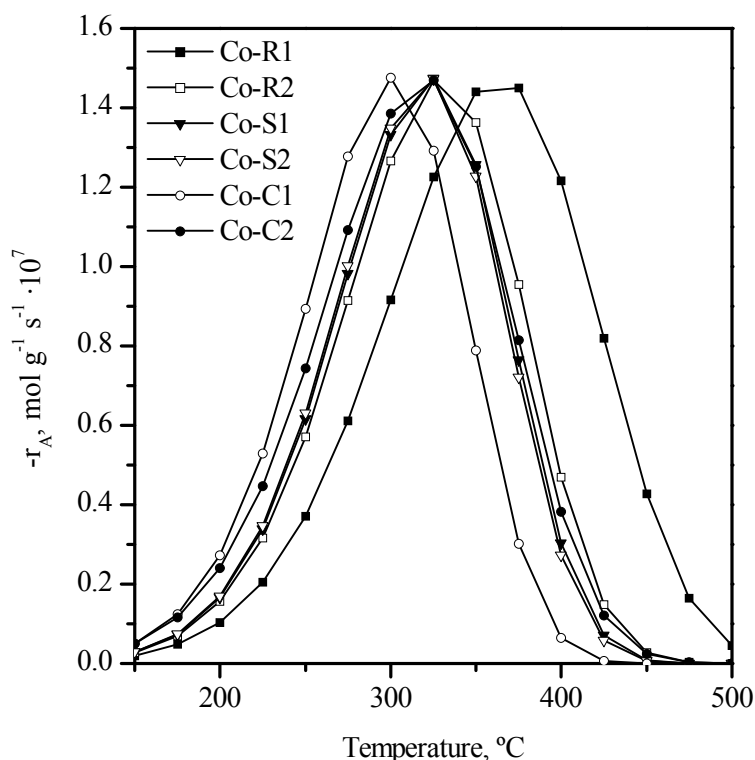


Figure 3.18. Evolution of reaction rate as a function of temperature over the soft-templated Co_3O_4 samples.

Figure 3.18 includes the evolution of the reaction rate calculated from the deduced kinetic parameters with temperature. In the 150-300 °C temperature range it is undoubtedly observed that the C samples exhibit the highest reaction rates followed by S and R samples. It is also noticed that the maximum reaction rate is achieved at the lowest temperature (300 °C) for the Co-C1 catalyst. For Co-C2, Co-S1, Co-S2

and Co-R2 samples this is attained at 325 °C while the Co-R1 sample requires about 375-400 °C.

This activity trend deduced from estimated reaction rate data is further confirmed by analysing the dependence of the reaction rate at relatively low temperatures (< 275 °C) on the relative abundance of Co²⁺/Co³⁺ in the bulk in each synthesised cobalt catalyst. Consistently the superiority of Co-C1 ($1.3 \cdot 10^{-7}$ mol g⁻¹ s⁻¹ at 275 °C) and the poor behaviour of Co-R1 ($0.6 \cdot 10^{-7}$ mol g⁻¹ s⁻¹ at 275 °C) are evidenced. Moreover it is noticed that samples with a similar Co²⁺/Co³⁺ ratios (Co-R2, Co-S1, Co-S2 and Co-C2) give similar rates (in the $0.9\text{-}1.1 \cdot 10^{-7}$ mol g⁻¹ s⁻¹ range).

In addition of a high conversion at the lowest temperatures the goodness/suitability of a catalyst for chlorinated VOC removal is also influenced by a limited or ideally negligible ability to yield by-products coming from an incomplete conversion of the feed. In other words, the catalyst must show a complete selectivity to carbon dioxide in the temperature window at which conversion is higher than, at least, 95%. Hence, the product distribution of the most active cobalt catalyst (Co-C1 sample) at 400 °C (with a conversion close to 100%) has been analysed. Interestingly selectivity to CO₂ was complete and no traces of CO or chlorinated by-products were observed. These results are in stark contrast with those obtained with other metal oxides catalysts, such as Mn₂O₃ and CeO₂. Hence, under identical reaction conditions at 400 °C CO selectivity over CeO₂ is as high as 50% while CO₂ selectivity was about 70-90% over Mn₂O₃ [111,215]. When compared with supported noble metals such as Pd/Al₂O₃ or Pt/Al₂O₃, only platinum catalysts show a comparable excellent selectivity to CO₂ (100%) while significant amounts of CO are detected in the case of the palladium catalyst [216]. At lower reaction temperatures, although no CO was noticed, significant amounts of vinyl chloride, carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene or dichloroethylene were detected.

The absence of chlorinated by-products in the product stream of the Co-C1 catalyst operated at 400 °C is consistent with the only presence of HCl and Cl₂ as deep oxidation products. Although DCE has a H/Cl ratio larger than 1, which in principle should be enough to give HCl exclusively, the generation of large amounts of molecular chlorine is associated with the appreciable activity of Co₃O₄ at 400 °C in the Deacon reaction ($2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$). In fact, about 50% of the fed chlorine atoms are converted into Cl₂. The relative abundance of HCl/Cl₂ in the exit stream decreases with temperature (from 400 to 500 °C) due to the increased rate of the Deacon reaction.

3.4. IN SITU SURFACE REACTIVITY AND STABILITY

With the aim of determining some key steps in the reaction mechanisms, a study on surface reactivity by in situ infrared spectroscopy was carried out. Instead of DCE, a chemically analogous compound was used, namely, 1,2-dichloropropane (DCP). Infrared spectra of surface and gas phase species were collected in static conditions after adsorption of 6 torr of 1,2-dichloropropane with 200 torr of air over Co-C1 sample. At room temperature the main IR bands detected in the spectrum of the surface species are due to molecularly adsorbed DCP (Figure 3.19). The interaction with the surface was very weak due to the low Lewis acidity of cobalt oxide.

When heating at 200-300 °C a decrease in intensity of the main bands occurred. The components between 1600 and 1300 cm⁻¹ significantly weakened, whereas no adsorptions were seen on in the surface. As the reaction temperature increased, at 400 and 500 °C, almost no adsorbed species could be detected, as the hydrocarbon decomposed and the sample surface became clean. Only two weak bands centred above 1400 and 1605 cm⁻¹ were visible. These bands were consistent with the formation of carboxylate/carbonate species from the fragmentation and oxidation of the DCP molecule [121].

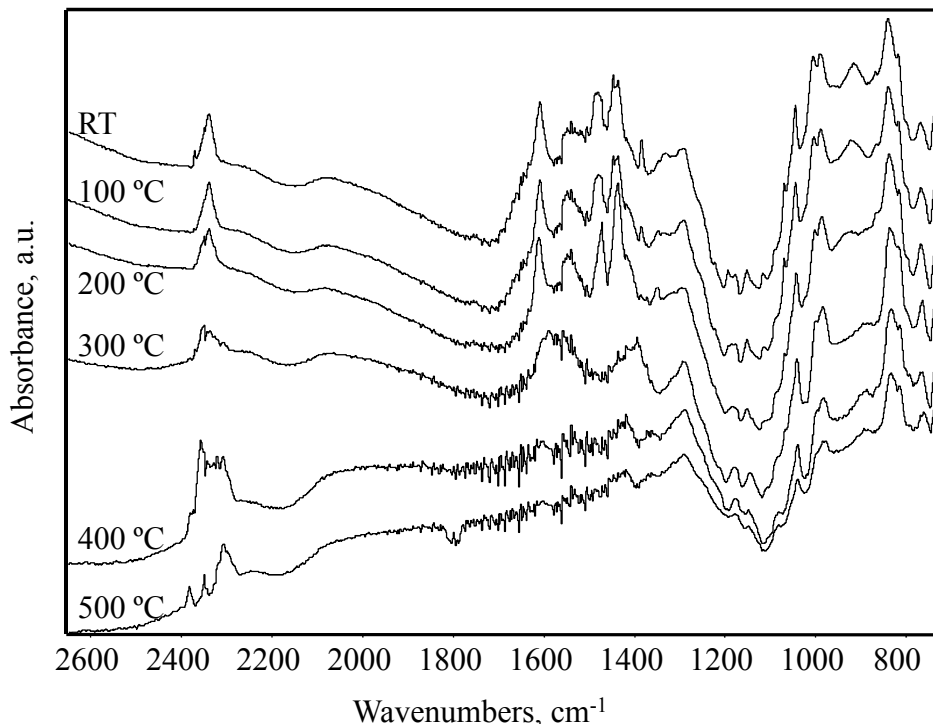


Figure 3.19. FTIR subtraction spectra of surface species arising from DCP adsorption over Co-C1 sample at increasing temperatures.

In the gas phase new bands corresponding to reaction products were detected in the range 300-500 °C (Figure 3.20). The elimination reaction mainly took place between 400 and 500 °C. At this temperature the formation of HCl characterised by the sharp roto-vibrational bands in the 2900-2600 cm⁻¹ region could be assessed. Features due to unsaturated organic compounds were detected at about 3090 cm⁻¹ (=CH stretching), at 1645 cm⁻¹ (C=C stretching) and 800 cm⁻¹ (=CCl stretching) related to chloropropenes. At 400 °C a carbonyl compound (ν C=O at 1740 cm⁻¹) was also formed, which should be an intermediate in the oxidation process and this was the first oxygenate organic product to be detected. In the presence of air in the IR cell, heating at 400 °C also resulted in the formation of reaction products such as CO₂

(2350 cm^{-1}) while bands due to DCP strongly decreased in intensity. In particular, at this temperature the C-Cl bond broke, as indicated by the disappearance of bands at 700 and 680 cm^{-1} , associated with the formation of gaseous HCl. At $500\text{ }^\circ\text{C}$, no bands due to organic species were detected anymore. CO_2 and HCl were the main reaction products detected by IR. Water vapour was also formed, as pointed out by the rotovibrational bands in the region $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ and at around 1650 cm^{-1} .

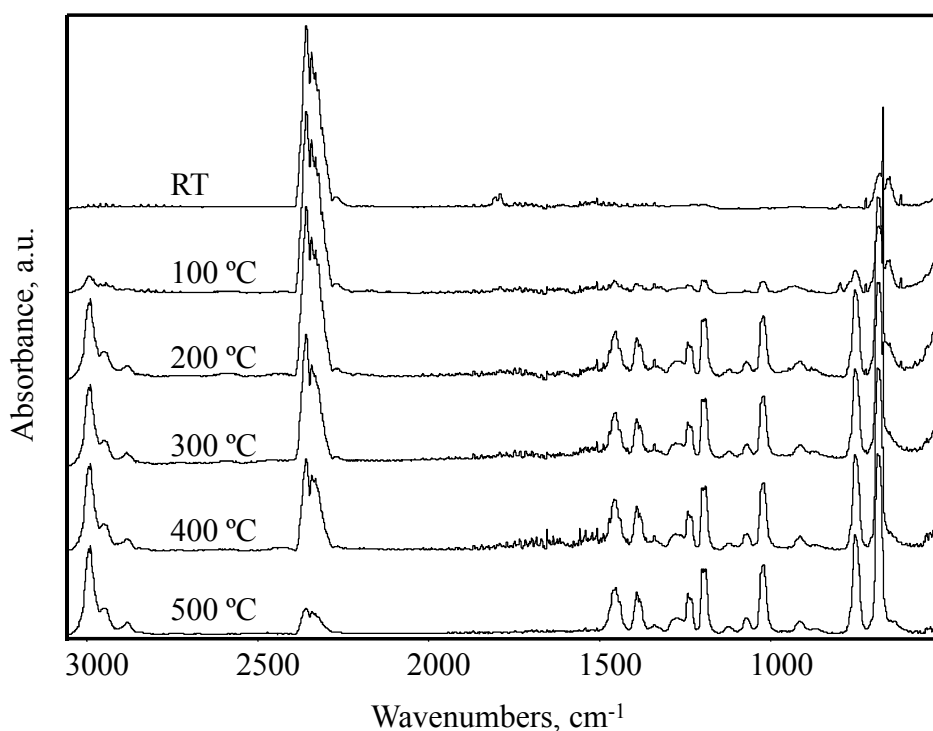


Figure 3.20. FTIR spectra of gas species arising from DCP adsorption over Co-C1 at increasing temperatures.

From these data it was evident that between 400 and $500\text{ }^\circ\text{C}$ the prevailing reaction was the oxidation, giving rise to combustion products (CO_2 , H_2O and HCl). CO_2 production grows as the reaction temperature grows when air was used, and the organic compound was completely decomposed at $500\text{ }^\circ\text{C}$.

In view of the results, the following reaction path was tentatively proposed [217,218]. DCP was molecularly adsorbed at the catalyst surface, interacting with surface Lewis acid sites. Adsorbed DCP rapidly reacted through dehydrochlorination, forming preferentially 1-chloropropene isomers. This implied the formation of the most stable secondary carbenium ion as transition state. At high temperature oxidation took place, possibly through the formation of carbonyl compounds into CO_2 , involving O_2^- species of the cobalt oxide (nano)particles.

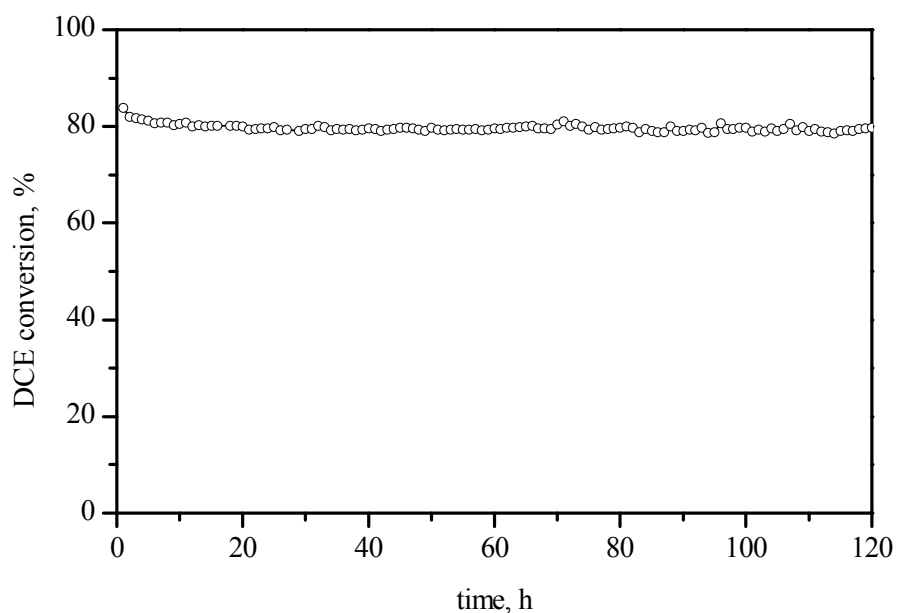


Figure 3.21. Stability in DCE oxidation at 325 C over Co-C1 sample for 120 h.

Finally, attention has been paid to examining the stability of the Co-C1 sample when operating at constant temperature during a relatively prolonged time on stream (120 h). An operation temperature of 325 °C (with a conversion well below 100%) has been selected which is suitable for observing eventual changes of the catalyst performance. Results

shown in Figure 3.21 revealed a relatively stable conversion (about 80%) and 100% selectivity to CO_2 .

The used catalyst has been characterised by BET measurements, XRD and SEM-EDX. The BET surface area has decreased by 15%, whilst Co_3O_4 crystallite size remains virtually unaltered (24 nm vs 23 nm for the fresh sample). On the other hand, SEM analysis has revealed that the cube morphology is preserved. Moreover, no evidence of the formation of CoO , with an expected lower catalytic activity, is noted. Finally, EDX analysis indicates the presence of small amounts of chlorine on the sample, about 0.6%. Expectedly these minor changes do not seem to strongly influence the performance of the catalyst.

3.5. GLOBAL VIEW AND CONCLUSIONS

The synthesis of bulk Co_3O_4 with different morphologies namely, nanorods, nanosheets and nanocubes, has been attempted with the aim to obtain highly active, selective and stable catalysts for the oxidation of 1,2-dichloroethane. Only in the case of cube-shaped samples (C samples) the desired nanostructure has been successfully achieved. Besides, these samples are thermally stable after calcination at 550 °C. As for the approaches devoted to the preparation of nanosheets (S samples), these ones have led to this morphology although in mixture with discrete nanoparticles. Contrastingly, the methodologies used for the synthesis of nanorods (R samples) have not given satisfactory results as nanoparticles with an ill-defined structure were obtained after catalyst calcination.

The cube-shaped samples, particularly those prepared with polyvinylpyrrolidone as organic template, exhibit the highest surface area and the smallest crystallite size. In addition, this catalyst is characterised by a highly defective structure that involves a high concentration of oxygen vacancies at the surface in agreement with a favoured presence of Co^{2+} species. These all properties have a beneficial impact on reducibility at low temperatures and, in turn, on the catalytic

activity for chlorinated VOC oxidation, thereby showing a morphology-dependent effect. These oxygen vacancies act as active sites since its replenishment is achieved by highly mobile oxygen species coming from the surface that ultimately oxidise the chlorinated hydrocarbons following a Mars-van Krevelen mechanism. As a consequence, nanocubes show the best catalytic performance in the investigated oxidation reaction.

Activity data reasonably correlate with a simplified Mars-van Krevelen equation reaction rate in excess of oxygen. Similar activation energy (53-60 kJ mol⁻¹) is deduced for all the synthesised samples. Looking at the product distribution it must be pointed out that most of Co₃O₄ catalysts are highly selective to CO₂. At 400 °C no oxidation by-products are detected only CO₂, HCl and Cl₂ are produced. Finally it is worth noting that this optimised sample (with a nanocube morphology) is stable with time on stream (120 h) and no relevant physico-chemical changes are observed.

The study of these samples suggests that the promotion of adsorbed surface oxygen species with low temperature reducibility are the main properties to reach a catalyst with an optimised behaviour in Cl-VOC oxidation. However, these properties may be limited by a low available surface area due to a large crystallite size. On the other hand, rod-like morphologies were not really tested, as the precursor was not stable during the calcination step. In this way, the synthesis of metal oxide samples over a support is an effective technique to enhance the dispersion of the samples and increase the surface area. Moreover, in the last years, materials as silica have been used not only as support itself, but also as ordered mesoporous materials which enable the nanocasting of metal oxides in their pores. These kind of materials are susceptible to be used to design materials with high surface area with a rod-like nanostructure.

Chapter 4

SBA-15 SUPPORTED Co₃O₄ CATALYSTS

Debido a la limitación de las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores previamente obtenidos, en este capítulo se analiza la inserción del óxido de cobalto en una sílice mesoporosa SBA-15, que no sólo aumenta la superficie de los catalizadores, sino que permite el nanomoldeo del óxido que queda retenido en el interior de los poros del soporte. Además de una completa caracterización físico-química de las muestras, se ha hecho énfasis en el análisis de la superficie de las muestras mediante espectroscopía infrarroja y se ha estudiado la interacción entre la sílice y el óxido de cobalto y su efecto en la acidez. Por otro lado, se ha optimizado el contenido de la espinela sobre la oxidación de 1,2-dicloroetano. En la parte final del capítulo se ha examinado la reactividad de las muestras mediante IR, estudiando el mecanismo de reacción y el rol de las especies de oxígeno del óxido evaluando el efecto de la desactivación por cloro.

4. SBA-15 SUPPORTED Co_3O_4 CATALYSTS

The nanocube and nanosheet morphologies have been analysed in detail in the above chapter. Unfortunately, the nanorod morphology, in spite of being reached for the precursor of the Co-R1 sample, was destroyed during the high temperature calcination step. In this chapter, the nanorod structure has been attempted to synthesise with the help of a hard template. The aim of this route is to introduce the cobalt precursor in a highly ordered mesoporous structure and then to achieve the nanorod desired morphology after the calcination step at high temperature. In this work SBA-15 silica has been chosen as hard template. SBA-15 silica has a wide number of potential advantages as a support [219]. Thus, the growth of oxide particles inside the mesoporous channels can be controlled, avoiding the undesirable sintering. Consequently, smaller particle size can be formed and the redox properties can be tuned. On the other hand, the acidic character of the support is relatively weak. Therefore, eventual dehydrochlorination reactions activated by acid sites (that can lead to toxic reaction intermediates) are not favoured. Finally, the chemical stability of silica in the presence of chlorine atoms is higher than that of alumina or zeolites. Hence, a series of Co_3O_4 /SBA-15 catalysts with varying metal oxide contents (in the 10–50wt% range) has been prepared.

4.1. CATALYSTS PREPARATION

High surface area cobalt oxide has been prepared by wet impregnation of cobalt precursor using mesoporous SBA-15 silica as a support. Below the details of the preparation of the silica and the impregnation step of the oxide are shown.

4.1.1. Synthesis of the mesoporous silica (SBA-15 silica)

SBA-15 is a mesoporous silica template with three-dimensional Ia3d cubic arrangement of pores, and this has been used as a support for Co-based catalysts in this work. Such a pore structure leads to mesoporous

morphologies, with highly crystalline walls and good thermal stability for the supported cobalt oxide. SBA-15 has been synthesised in acidic conditions using a mixture of Pluronic P123 triblock copolymer (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich) as template. Thus, 6 g of P123 have been added to a solution of 220 g of distilled water and 11.35 g of concentrated HCl (37%). The mixture has been stirred for 2 h at 40 °C. Finally, 12.48 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Aldrich) have been added and stirred for 24 h at the same temperature. The mixture has been then transferred into a glass autoclave and aged heating for 96 h at 90 °C, under static conditions for hydrothermal treatment. Finally, the white solids have been recovered by filtration, washed with deionised water and dried for 24 h in an oven. Thereafter, the products have been calcined in air at 550 °C for 6 h (10 °C min⁻¹) [220].

4.1.2. Preparation of mesoporous cobalt oxide with SBA-15 silica

Co₃O₄ supported on SBA-15 catalysts have been prepared by wet impregnation method under reduced pressure using a rotary evaporator. For the impregnation of the silica, an aqueous solution (100 cm³) of cobalt (II) nitrate (98%, Aldrich) has been used. Five samples have been obtained varying Co₃O₄ loading (10, 20, 30, 40 and 50wt%, Table 4.1). The resulting samples have been then dried at 110 °C overnight followed by calcination in static air by heating at 10 °C min⁻¹ and held for 4 h at 500 °C. Next, catalyst pellets with a 0.3-0.5 mm diameter have been prepared by a process of compressing the oxide powders into flakes in a hydraulic press (Specac), crushing and sieving. The supported catalysts have been denoted as xCo/SBA, where x is the %Co₃O₄ content. All the obtained samples have been characterised using several analytical techniques.

4.2. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION OF THE CATALYSTS

The reported procedure allowed us to obtain a family of cobalt-containing catalysts. The real cobalt oxide content has been measured both by ICP-AES and WDXRF. As shown in Table 4.1, analysis of these samples has revealed a relatively good agreement between the nominal Co₃O₄ loading and the actual Co₃O₄ content.

Table 4.1. Co₃O₄ content of Co/SBA samples.

Sample	Co ₃ O ₄ nominal content, %	Co ₃ O ₄ real content (ICP-AES), %	Co ₃ O ₄ real content (WDXRF), %
SBA-15	0	0	0
10Co/SBA	10	9.8	8.9
20Co/SBA	20	19.5	19.1
30Co/SBA	30	31.3	27.2
40Co/SBA	40	41.2	37.2
50Co/SBA	50	52.4	47.0

The textural properties of the cobalt oxide catalysts in terms of specific surface area and pore volume are summarised in Table 4.2. The SBA-15 support presented a type IV isotherm and a H1 hysteresis loop. This was associated with the presence of cylindrical pores of quite constant cross-section. The isotherms of the cobalt-containing samples were quite similar to those of siliceous support, suggesting that the mesoporous structure is mostly retained upon cobalt impregnation. However, cobalt deposition on the SBA-15 support leads to a noticeable decrease in the surface area, which is more relevant as the cobalt content was higher. Hence, the surface area decreased from 743 to 319 m² g⁻¹. This decrease should be mainly attributed to the dilution effect of the support caused by the presence of the supported cobalt oxide phase, consistently with the reduction in the pore volume [220,221]. Nevertheless, the decrease of surface area is slightly larger than that forecast for pure dilution

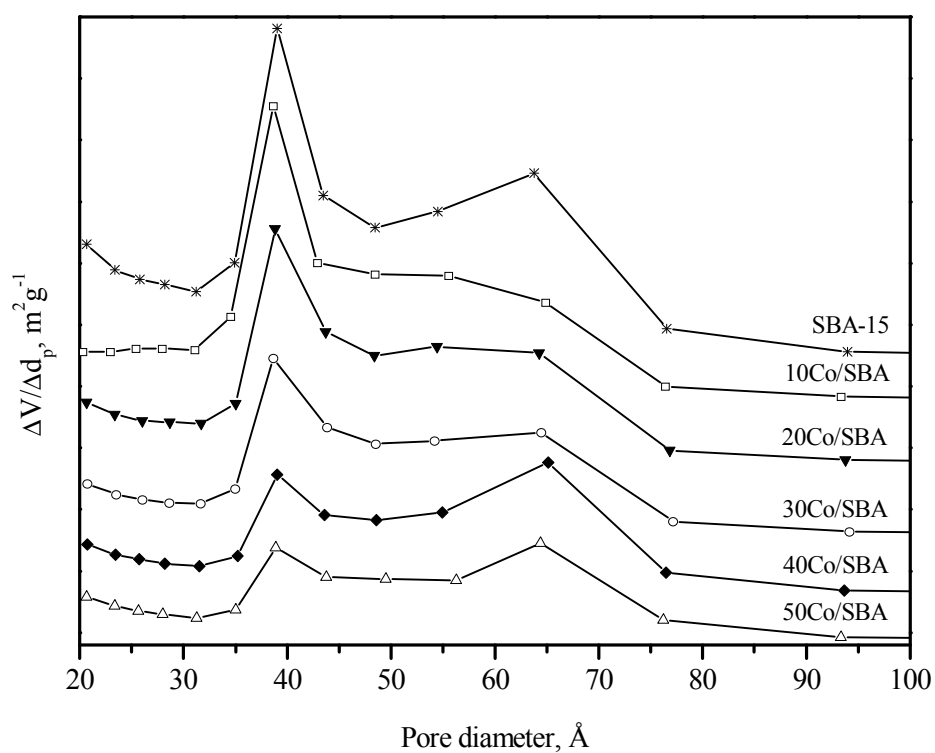
effect. This can be thus taken as an evidence of the fact that partial blockage of the support pores occurs after cobalt incorporation. In this sense, Khodakov et al. [222] remarked that at low cobalt loading the observed decrease in surface area after catalyst impregnation was primarily attributed to clogging support pores by cobalt species that made them inaccessible for nitrogen adsorption.

Besides, the SBA-15 BJH pore sizes distribution curves (Figure 4.1) showed a bimodal mesoporous distribution. It is also necessary to highlight that the smaller feature, at around 4 nm, is the result of a physical phenomenon known as the tensile strength effect [223]. Nevertheless, it is well known in the literature that the SBA-15 material also presents microporosity. Additionally, compared to other mesoporous silica, this material showed a uniform and narrower pore size distribution. Although the pores were filled with cobalt oxide, the bimodal pore distribution of the silica template, with pores of 4 and 6.2 nm still remain after the deposition. Conversely, this pore distribution suffers different modifications in relation with the cobalt oxide loading. Hence, the profile of the samples with higher cobalt content, i.e. 40Co/SBA and 50Co/SBA, shows the same profile corresponding to the bare SBA although the intensity of the peaks decreases in the cobalt samples. A larger decrease is found for the smaller pores, suggesting that cobalt oxide particles are deposited preferentially on them. In contrast, the sample with the lowest loading of cobalt exhibited a remarkable decrease of the larger pores.

The XRD patterns for the different cobalt oxide catalysts supported on mesoporous silica are presented in Figure 4.2. Five sharp peaks characteristic of Co_3O_4 spinel (PDF 42-1467) can be observed while no diffraction peaks related to CoO phase have been detected, irrespective of the cobalt content. Besides one broad signal located at 23° is noted

Table 4.2. Textural and structural properties of Co/SBA samples.

Sample	Surface area, m ² g ⁻¹	Pore volume, cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter, Å	Co ₃ O ₄ crystallite size, nm
SBA-15	743	0.88	52	-
10Co/SBA	473	0.69	53	10
20Co/SBA	491	0.64	56	14
30Co/SBA	440	0.59	58	14
40Co/SBA	382	0.52	59	14
50Co/SBA	319	0.44	61	16

**Figure 4.1.** Pore distribution of Co/SBA catalysts.

mainly for the samples with the lowest cobalt oxide content, i.e. 10 and 20wt%. This peak is typical of siliceous materials and has been attributed to diffuse dispersion caused by the lack of long-range order of Si atoms located on the walls of the channels in the materials based on silica [220]. From the linewidth of the most intense reflection peaks, using the Scherrer equation, the average Co_3O_4 crystallite diameters have been calculated and their values are listed in Table 2. The found values varied among 10 and 16 nm.

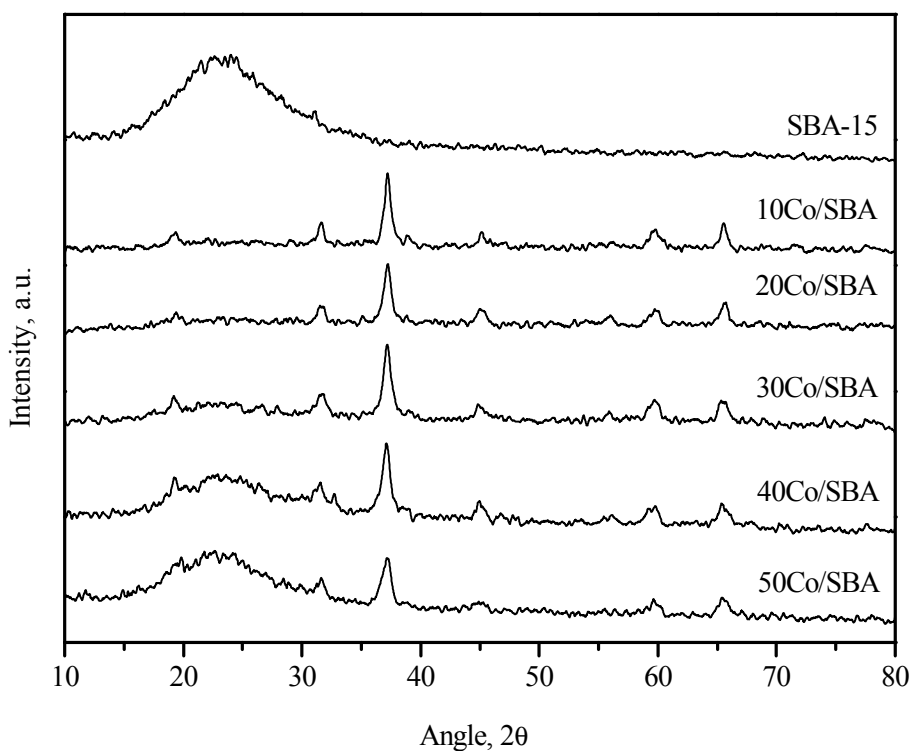


Figure 4.2. XRD patterns of prepared Co/SBA samples.

It is noticeable that in line with the XRD results above mentioned, in all cases, the Co_3O_4 crystallite size values exceed the average pore diameter value calculated for its corresponding support. The formation of these cobalt oxide crystallites may locally modify the pore size distribution

causing an increase in the pore diameter observed for the resultant catalysts. Moreover, this fact can also suggest that a portion of larger Co_3O_4 particles can be located on the external surface of the support while another portion (smallest ones) may be encapsulated inside the mesoporous channels [224].

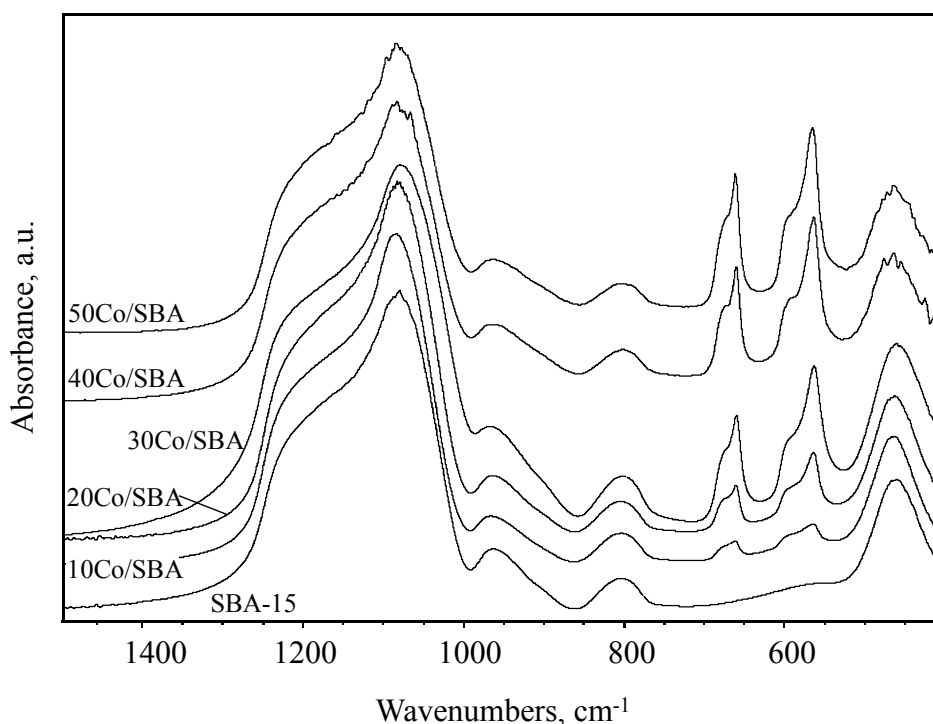


Figure 4.3. FTIR skeletal spectra of the SBA-15 support and of the Co/SBA catalysts.

To better study the structural properties of synthesised samples different spectroscopic measurements have been conducted. The skeletal IR spectra of these samples are characterised by four bands centred at 1080, strong and complex, 963, 803, and 460 cm^{-1} , associated with the silica support (Figure 4.3). These bands, common to all silica materials, are typically assigned to Si-O-Si asymmetric stretching mode (ν_1), Si-(OH) stretching mode, Si-O-Si symmetric stretching in-plane

bending mode (v2) and Si-O-Si out-of-plane bending (v3) modes [225,226]. Other features detected in the spectra are clearly due to cobalt-oxygen vibrational modes of cobalt oxide species. The bands at 565 and 661 cm^{-1} (with shoulders at higher frequencies) are typical of Co_3O_4 spinel phase [201,227,228], and are usually assigned roughly to vibrations of tetrahedral Co^{3+} and octahedral Co^{2+} , respectively, in the spinel structure. The presence of the well defined shoulders at higher frequencies could be due to the presence of two different particle morphologies, associated with the TO/LO splitting of such vibrational modes.

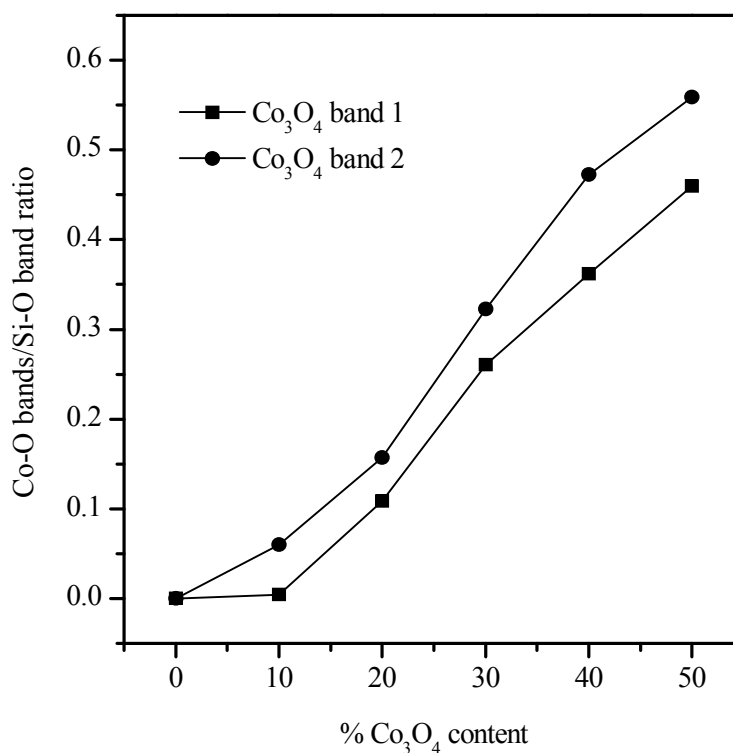


Figure 4.4. Ratio I_{565}/I_{1089} , and I_{661}/I_{1089} at increasing cobalt oxide contents (arbitrary units) (Co-O bands/Si-O band ratio).

On the other hand, as the content of supported cobalt oxide increases, the relative intensity of the signal of these species is higher as well. Remarkably, the ratio Co-O bands/Si-O band (for instance bands at 565 and 661 cm^{-1} vs. band at 1080 cm^{-1}) grows almost linearly with the loading of deposited cobalt oxide, as an evidence that the surface composition reflects the nominal composition of these catalysts (Figure 4.4). As for the skeletal bands of the silica support, they do not undergo significant changes. Only the band at 960 cm^{-1} , already assigned to Si-(OH) stretching modes, is slightly reduced in intensity at the lowest cobalt oxide contents (10 and 20wt% Co_3O_4).

Diffuse Reflectance NIR-UV-vis spectra of the samples are shown in Figure 4.5. In the UV-vis region spectra two broad and strong absorptions are centred at 420 and 730 nm, whereas two complex absorptions in the NIR region are located at 1300 and 1400 nm. These features are completely consistent with results reported for pure CoO_x samples. For instance, the main absorptions are the same of bulk Co_3O_4 clusters, therefore confirming IR data [201,228]. In the same figure the spectrum of pure SBA-15 support is also included. As expected, no significant UV-Vis absorptions are detected. A small absorption at 1930 nm, tailing towards higher wavelengths in the NIR region, corresponds to the combination mode of surface OHs vibrations (i.e. stretching + bending modes). The intensity of this band is reduced in the catalysts spectra as the content on cobalt oxide increases. In the samples with 10-30wt% of cobalt oxide content the contribution of the hydroxyl groups can still be seen, but this contribution is not detectable for amounts of impregnated Co_3O_4 above 30wt%. Therefore, we have the evidence that deposited cobalt oxide interacts, at least partially, with the hydroxyl groups of the silica, possibly acting as grafting points for oxide deposition. IR studies on pure powders spectra reported below provide a further confirmation of this of interaction.

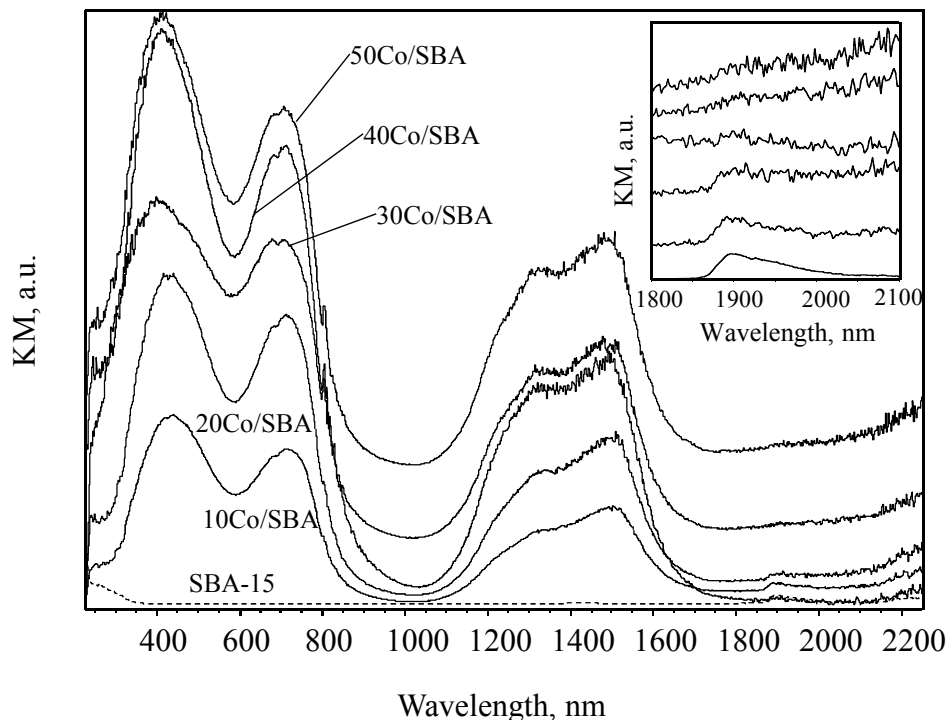


Figure 4.5. Diffuse reflectance UV-Vis NIR spectra of SBA-15 support and Co/SBA catalysts. Inset: OH overtones and combination region.

To better visualise the dispersion and morphology of cobalt oxide particles on the silica support, TEM images of these samples were obtained (Figure 4.6). In these micrographs the highly ordered arrangement of the channels of the silica support can be clearly distinguished. Indeed the SBA-15 structure has been preserved after cobalt impregnation step and the following calcination in air. The cobalt species are evidenced by a different dark contrast in the images. Two different types of dark contrast due to cobalt oxide particles were found: small dark points inside the silica pores and dark areas associated with cobalt particles on the external surface. This also agrees with the splitting of the IR fundamental vibrational modes shown above. Therefore, the large crystallite size of the cobalt oxide particles obtained

by XRD, whose dimensions are higher than the pore diameter of SBA-15, can be due the presence of large cobalt oxide particles on the external surface of silica support. From the different images it can be noticed that the cobalt species are not well dispersed, mainly agglomerated in same regions of the silica. This effect was relevant for the sample with the lowest amount of cobalt oxide (10Co/SBA). In this case large amounts of the cobalt species were agglomerated over certain regions of the silica support (Figure 4.6b). The samples with higher cobalt content, however, present noticeable amounts of cobalt species inside the pores of the silica lattice, suggesting that the penetration into the pores is driven by the concentration of cobalt in the impregnating solution.

The influence of the cobalt oxide content on the reduction behaviour for the different Co/SBA samples has been examined by temperature programmed reduction with hydrogen (Figure 4.7). As widely reported in literature, the reduction profiles of catalysts with Co_3O_4 species are defined by either one or two peaks [229], since the Co_3O_4 phase was first reduced to CoO and then to Co^0 [56,63]. These two uptakes are more clearly noticeable as the cobalt oxide loading is higher. In addition, the temperature maxima of these peaks are shifted to slightly higher values as the cobalt content increased. Besides these two main peaks, two broad reduction peaks at temperatures higher than 400 °C are also found, suggesting the presence of cobalt species with different degrees of interaction with the silica support (may be external and internal to the pores). The interaction extent of these cobalt species with the support is supposed to be directly proportional to the temperature increase [55,230]. The reduction degree of the different supported cobalt catalysts has been calculated on the basis of the actual amount of hydrogen consumed (estimated by the area under the TCD profile) and the theoretical amount of hydrogen required. As shown in Table 4.3 the reduction degree is complete for all samples.

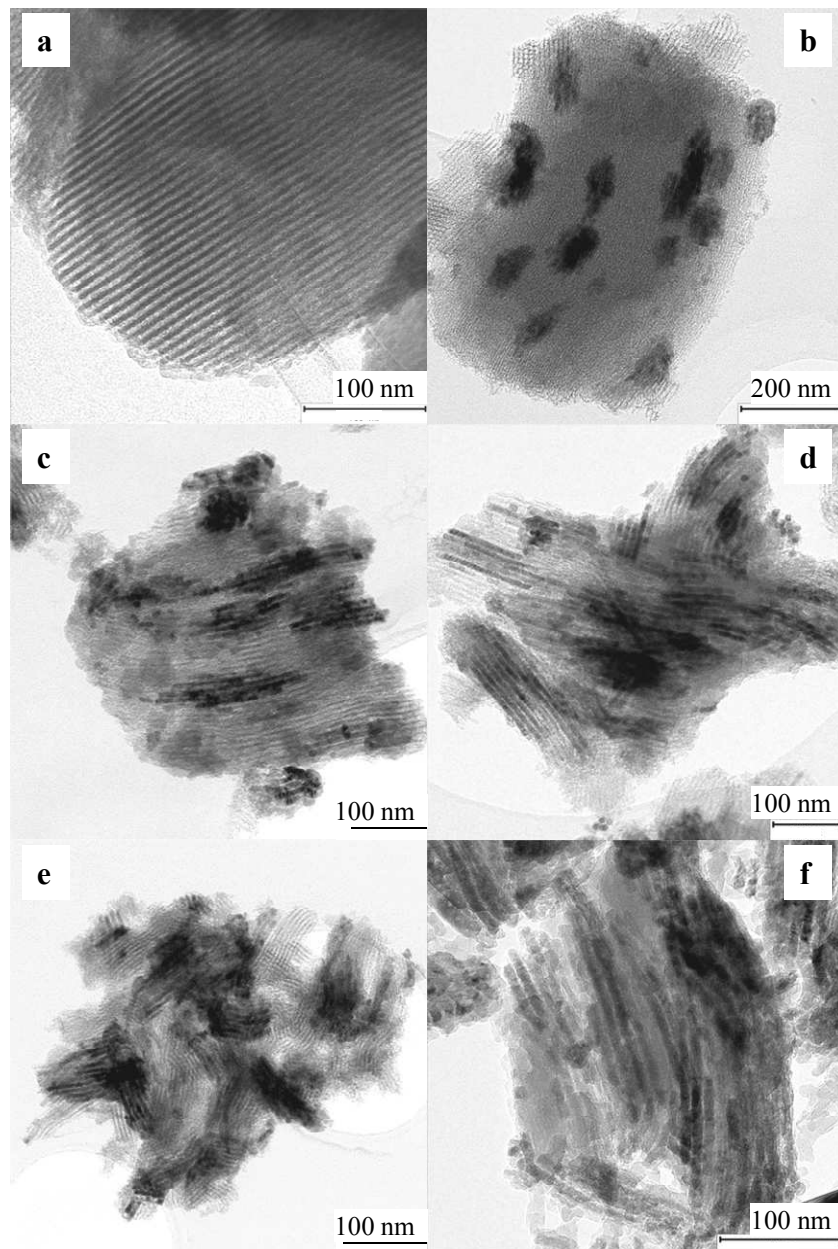


Figure 4.6. TEM images of a) SBA-15, b) 10Co/SBA, c) 20Co/SBA, d) 30Co/SBA e) 40Co/SBA, f) 50Co/SBA catalysts.

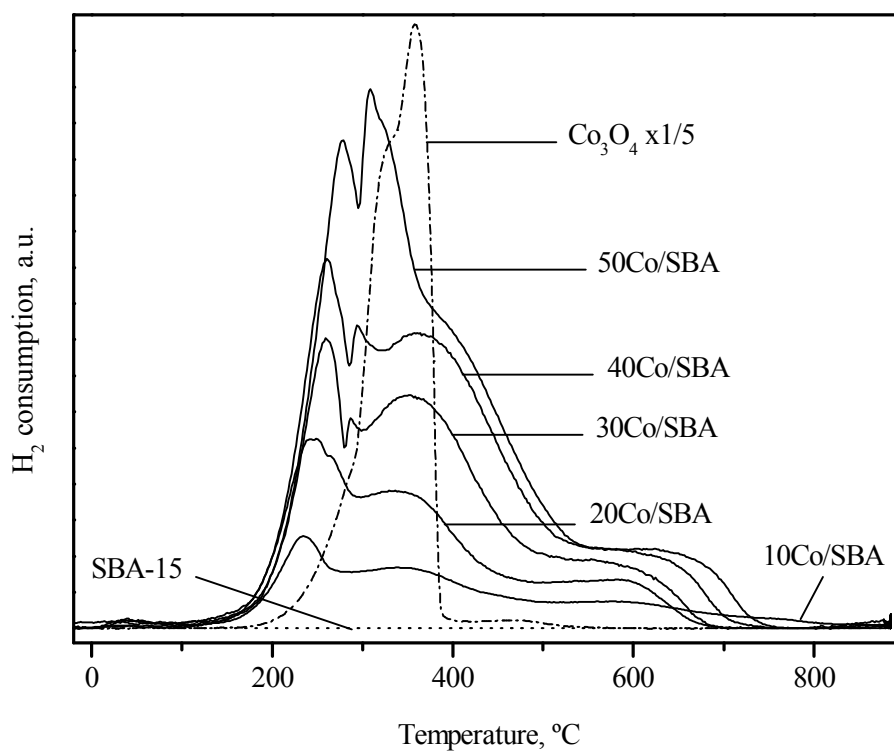


Figure 4.7. TPR profiles of Co/SBA samples.

Table 4.3. Redox properties of Co/SBA samples.

Catalyst	H_2 consumption, mmol g^{-1}	% Co_3O_4
SBA-15	0.0	0
10Co/SBA	1.78	10.7
20Co/SBA	3.27	19.7
30Co/SBA	4.95	29.8
40Co/SBA	6.75	40.7
50Co/SBA	8.15	49.1

Judging from the characterisation results obtained by BET measurements, TEM and H₂-TPR it can be summarised that cobalt is preferential deposited on the larger pores of the SBA-15 silica when the metal loading of the catalyst is low. When the Co₃O₄ content is higher (more concentrated solutions of the precursor salt are used) the metal is capable of filling the smaller pores and consequently be fixed at these positions after calcination. However, TEM analysis has revealed that not only Co₃O₄ crystallites are located in the mesopores of the support but also on its external surface. This is the reason why the average particle size obtained by XRD is significantly larger than 4-6 nm (pore size of the SBA). Apparently the interaction of cobalt species with the siliceous walls of the mesoporous channels can partially prevent the migration of the metal avoiding the formation of excessively large Co₃O₄ particles (> 16 nm) on the external surface. On the other hand, it is worth pointing out that the increase in particle size from 10 to 16 nm is coherent with a less favoured reducibility of the samples with a higher metal loading.

4.3. CATALYST SURFACE CHARACTERISATION BY INFRARED SPECTROSCOPY

Pure powder discs have been activated by outgassing at 500 °C in the IR cell and the resulting spectra are reported in Figure 4.8. In the high frequency region, the sharp asymmetric band at 3743 cm⁻¹ is typically assigned to OH stretching of free silanol groups, while the weak absorption tailing to lower frequency is due to a fraction of OH groups interacting through H-bonds, as expected at this activation temperature [231]. The addition of 10wt% cobalt oxide already affects the signal, which becomes weaker and slightly more asymmetric, although maintaining the same wavenumber. This effect is not unusual after the deposition of the oxide on the support and suggests an increased heterogeneity and disorder of the exposed OH groups. Spectra of samples 20, 30 and 40Co/SBA also show a shoulder at about 3730 cm⁻¹, which can be assigned to OH stretching vibration mode of silanol groups affected by the presence of cobalt oxide particles. In this case the nearby

coordinatively unsaturated cobalt ions could coordinate some terminal silanols, thereby lowering their stretching frequency. The low frequency shoulder is not evident in the sample 50Co/SBA: in this spectrum the stretching band due to hydroxyls is very similar in shape and position to the silanol band of pure SBA-15, although significantly reduced in intensity. Likely, the formation of oxide particles within the SBA channels, as revealed by TEM micrographs, leaves unaffected a relevant part of the exposed OH groups at the silica surface.

The detection of hydroxyl groups coordinated over Co ions is not straightforward. For the sake of comparison is also included in Figure 4.8 the spectrum of pure powder cobalt oxide activated at the very same conditions, where a broad and weak band centred at 3675 cm^{-1} is evident. Pure spinel Co_3O_4 in its oxidised form is a p-type semiconductor because of oxygen excess, which leads to a diffuse absorption in the IR spectra, lowering the transmittance of the sample disk. After reduction treatments (either by high temperature reduction with organics or by heating in vacuum) the excess of oxygen is depleted, allowing an increase in transmittance and the detection of a weak band at 3670 cm^{-1} assigned to surface OHs of Co_3O_4 (mainly OHs coordinated over exposed Co^{3+}) [232]. On the other side, cobalt oxide CoO has also been reported to show in this region only a weak absorption peak centred at 3680 cm^{-1} and due to three-fold bridging OH groups over Co ions [233]. Thus, in the spectra presented here, a possible absorption due to exposed $\text{Co}^{2/3+}$ -OH should overlap with the broad band due H-bound silanol, explaining the lowered symmetry of the silanol bands in the spectra of the impregnated samples. An external presence of CoO_x particles in fact may appear in these catalysts, as Co^{2+} species are formed during the calcination step.

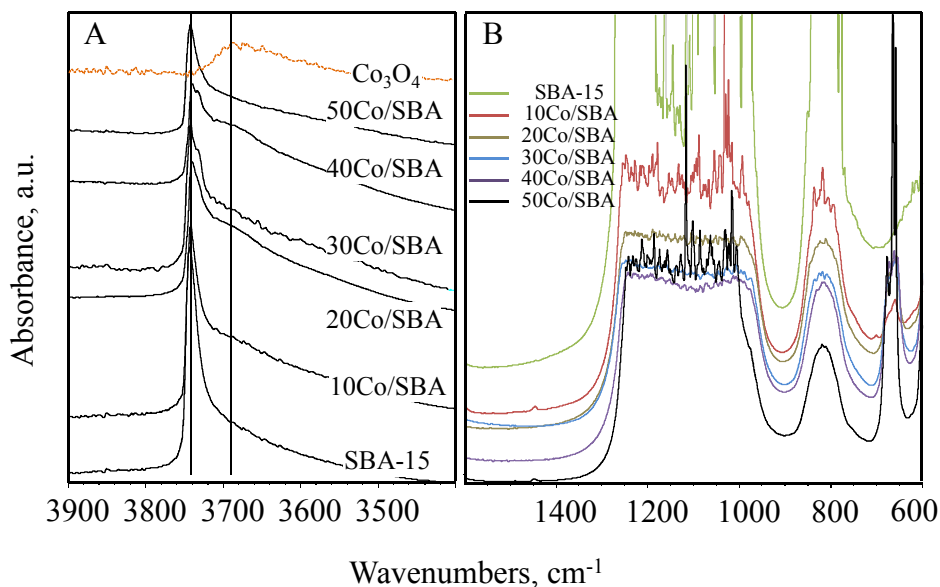


Figure 4.8. FT IR spectra of pure powder SBA-15 support and Co/SBA samples after outgassing at 500 °C. A) Hydroxyl stretching region (Coloured line: Co_3O_4 sample) and B) low frequency region.

On the other side, if the overall intensity of the OH stretching bands is considered, samples 20 and 30Co/SBA show almost the same abundance of these groups, higher than in the samples 40 and 50Co/SBA. The hydroxylation degrees of the surface could actually play an important role in the catalytic oxidation activity, as reported by Piumetti et al. [234]. These results will be discussed in the following section, together with catalytic activity results. It is also interesting to notice in the low frequency spectral region, in addition to the strong bands due to the silica support, two ill-defined bands due to cobalt oxides at 670 and 570 cm^{-1} ca. (Figure 4.8B), the intensity of which increases almost linearly at increasing cobalt content, as a further indication of the good correspondence of nominal composition and catalysts structure. These bands will be useful to monitor the oxidation state of the catalysts during the oxidation reaction, as discussed in section 4.5.

In order to evaluate the acidic properties of the supported catalysts, pyridine adsorption has been performed at room temperature and after outgassing at increasing temperature. The infrared spectra of pyridine adsorbed over support SBA-15 are shown in Figure 4.9A and B, after outgassing at room temperature and at 150 °C. The main vibrational modes of pyridine over silica appear at 1595 and 1445 cm⁻¹ and were assigned to the 8a and 19b ring stretching modes of pyridine molecules weakly perturbed by H-bonding with silanols. These bands are still detectable, although reduced in intensity, after outgassing at 150 °C.

Correspondingly, in the subtraction spectra, the silanol stretching band at 3750 cm⁻¹ appears as a negative band and a typical ABC contour appears, with maxima at 2900, 2300 and 1700 cm⁻¹ ca. As the temperature increases, the adsorbed pyridine desorbs, while the band of unaffected silanol groups is progressively recovered. This behaviour points out the medium-weak Brønsted acidity of the support, whose OH groups were not able to protonate pyridine [172,235]. On the other hand, the significant non-coincidence of the maximum of the unaffected silanol OH stretching band (3743 cm⁻¹) with that of the negative band resulting upon pyridine interaction (3750 cm⁻¹) points to the complex nature of this band due to a distribution of different silanol groups, likely due to different locations (external surface, pore mouth, internal to pores) or/and different structures (isolated, germinal, vicinal, ...).

The infrared spectra of pyridine adsorption over impregnated samples are also shown in Figure 4.9A. The main spectral features are the same detected after pyridine adsorption over the pure SBA-15. Additionally, a new band appears at 1608 cm⁻¹, whose intensity is stronger with the higher the cobalt oxide loading. This band is related to pyridine (8a ring mode) coordinated on Lewis acid sites, for instance on cobalt ions and, indeed, it was more evident in the spectra recorded after outgassing at 150 °C (Figure 4.9B), in which bands due to weakly H-bound pyridine are reduced in intensity. Accordingly, another weak component is expected to fall around 1445 cm⁻¹, overlapped with the main band of

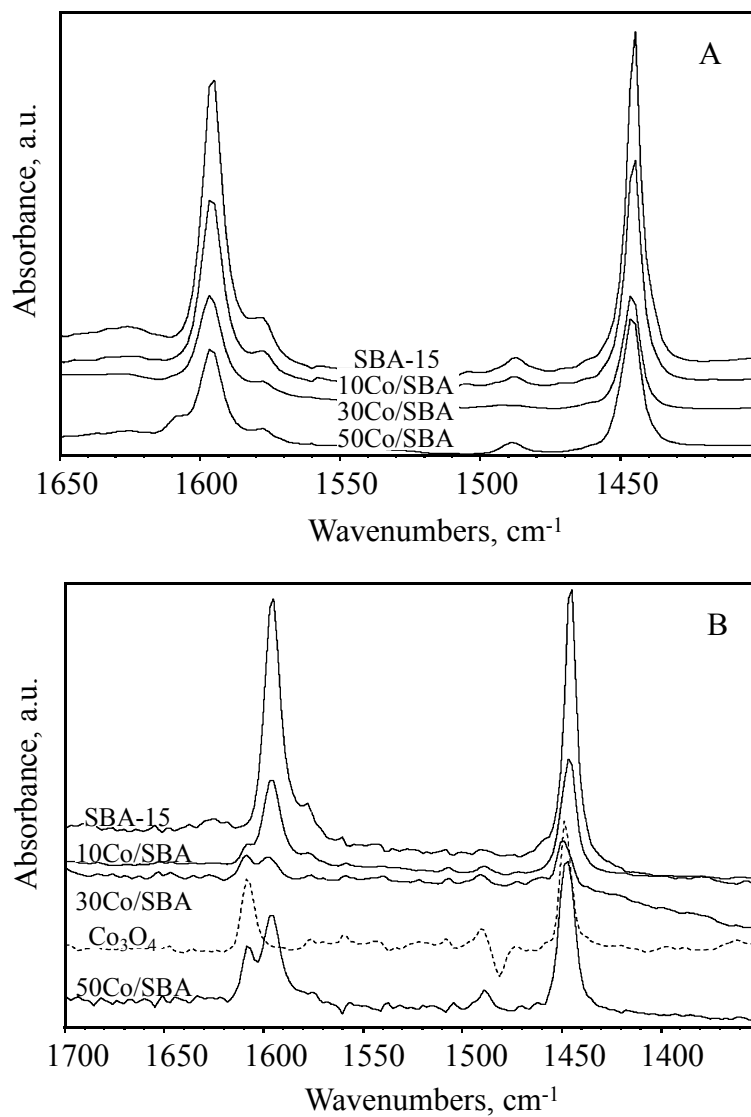


Figure 4.9. FTIR subtraction spectra of surface species arising from pyridine adsorption and desorption at room temperature for 30 min (A) and after desorption at 150 °C (B). Broken line: spectrum arising from pyridine adsorption and outgassing at 150 °C over C₃O₄.

H-bound pyridine (19b ring mode). In order to ascertain this assignment, we also performed pyridine adsorption over pure cobalt oxides (Figure 4.9B, broken line spectrum). Bands at 1608 and 1447 cm⁻¹ nicely corresponds to pyridine coordinated over Co ions behaving as Lewis sites, confirming the proposed assignment for the impregnated catalysts. From these data it is clear that the introduction of cobalt oxides leads to the formation of new acidic Lewis sites and to the decrement of the amount of weak Brønsted acidic silanols, which is nevertheless still evident even at the highest cobalt oxide loading. It is worth noticing that, although the amount of Lewis acid sites indeed increases at the increasing cobalt loading (see the intensity of the shoulder at 1608-10 cm⁻¹), sample 30Co/SBA shows the highest Lewis-to-Brønsted ratio in the spectra recorded at 150 °C.

Low temperature CO adsorption on SBA-15 silica gives rise to spectra reported in Figure 4.10A. Two bands are clearly observed, which disappear already after outgassing at -100 °C. The band at 2157 cm⁻¹ was assigned to the stretching mode of H-bound CO onto silanol groups, and corresponds to a negative band at 3745 cm⁻¹ in the subtraction spectra, whereas the band at 2137 cm⁻¹ was assigned to liquid-like CO condensed in the pore of the silica structure [236].

The recorded shift of the νOH band induced by the interaction with CO was about 105 cm⁻¹, slightly higher than the values reported in the literature (80-90 cm⁻¹) but anyway consistent with the weak acidity of silanols (Figure 4.11) [233,237,238]. When cobalt oxide is deposited over SBA-15, CO adsorption and desorption following outgassing upon heating lead to the spectra shown in Figure 4.10B and C for the two samples 30Co/SBA and 50Co/SBA, respectively. Two main bands are again observed at 2157-59 and 2137-39 cm⁻¹, disappearing at higher temperatures (-100 °C) as reported above for pure SBA-15 support. Moreover, in spectra of sample 30Co/SBA, the band at 2137 cm⁻¹, caused by the adsorption of a CO monolayer, rapidly disappears after outgassing, splitting into two components at 2136 and 2130 cm⁻¹. The

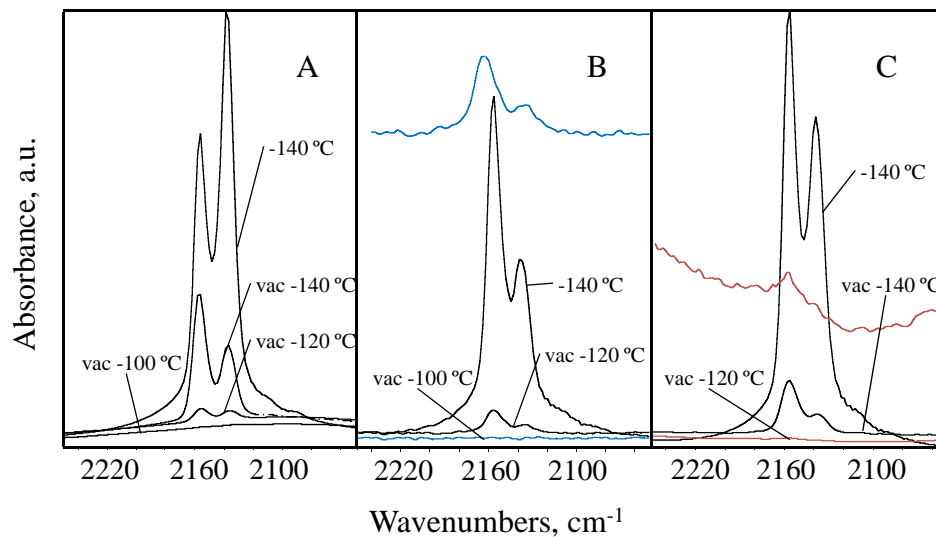


Figure 4.10. FTIR subtraction spectra of surface species arising from CO adsorption and desorption over SBA-15 support, 30Co/SBA, 50Co/SBA catalysts. Coloured lines: enlargement of the bottom spectra.

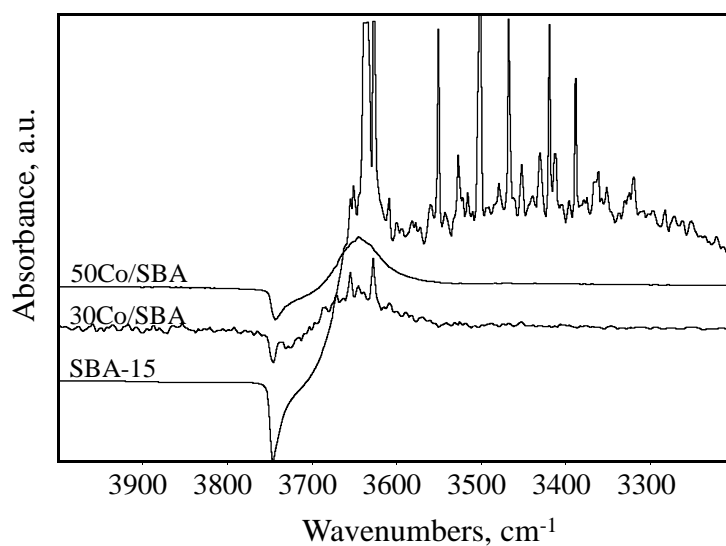


Figure 4.11. FTIR subtraction spectra of surface species arising from low temperature CO adsorption.

latter component could be actually associated to terminal carbonyls over ionic Co, likely Co²⁺. On the other side, the stretching mode of carbonyls over Co³⁺ supported ions are seen to shift from 2190 to 2170 cm⁻¹, depending on the ion different environment, but disappearing very easily upon outgassing. In the presented spectra very weak bands can be actually detected around 2180 cm⁻¹ for both impregnated samples, thus assigned to CO coordinated on Co³⁺ species. Moreover, in the spectrum of CO on 50Co/SBA sample, after outgassing another weak component at 2160 cm⁻¹ was observed which can also be ascribed to CO on ionic cobalt, possibly Co²⁺, in a different environment [228,239-241].

In the high frequency region of the subtraction spectra, the negative band at 3745 cm⁻¹ corresponds to perturbed silanol OH groups, which shift to about 3645 cm⁻¹ (frequency shift of 100 cm⁻¹ ca). In the case of 30Co/SBA sample, the negative band is split confirming that two families of silanols are exposed at the surface, however only one positive broad band can be detected centred at around 3645 cm⁻¹, too. Apparently there were no significant differences of OH acidic strength between the Co-containing samples, which seem to be only slightly less acidic than pure SBA-15 (Figure 4.2). We must underline that from all the results discussed above, cobalt ions are not expected to enter the silica framework, so enhancing the acidic strength.

Temperature programmed desorption of ammonia was used to characterise the overall acidity of the samples, using a thermogravimetric analysis. Ammonia oxidation was found during the experiment for the cobalt-containing samples, as the mass lost during the desorption step was higher than the adsorbed ammonia at 100 °C. Thus, the acidity was measured in ammonia adsorption step. On-line mass spectrometer was coupled to analyse the outcoming gases and the temperature where the ammonia oxidation begins. The masses due to NH (m/z=15), H₂O (m/z=18), NO (m/z=30), N₂O (m/z=44) and NO₂ (m/z=46) species were followed. The results obtained with the 30Co/SBA sample are shown in Figure 4.12.

The total acidity of the samples was listed in Table 4.4. As it was discussed with the pyridine adsorption, bare SBA-15 silica has a low and weak acidity, and therefore it shows the lower NH_3 adsorption. When cobalt oxide is deposited on the silica the acidity is remarkably enhanced. Thus, the addition of cobalt oxide generates new acid centres, independent of the metal loading. For the samples with cobalt oxide content higher than 20% the acidity reaches values around $190 \mu\text{mol g}^{-1}$. The adsorbed ammonia per square meter of available surface area is shown in Figure 4.13. As it could be seen, at increasing cobalt loadings an acidity increase per square meter is observed. This suggests the introduction of cobalt oxide leads to the formation of new acidic sites, stronger than silica's acid sites, where the total acidity depends on the exposed cobalt oxide.

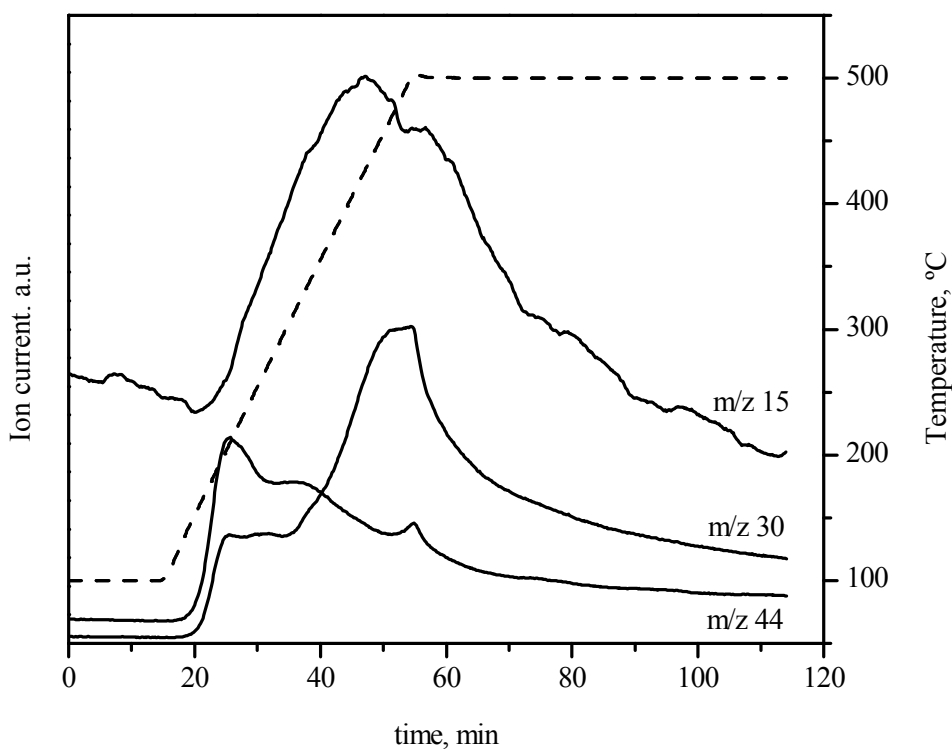
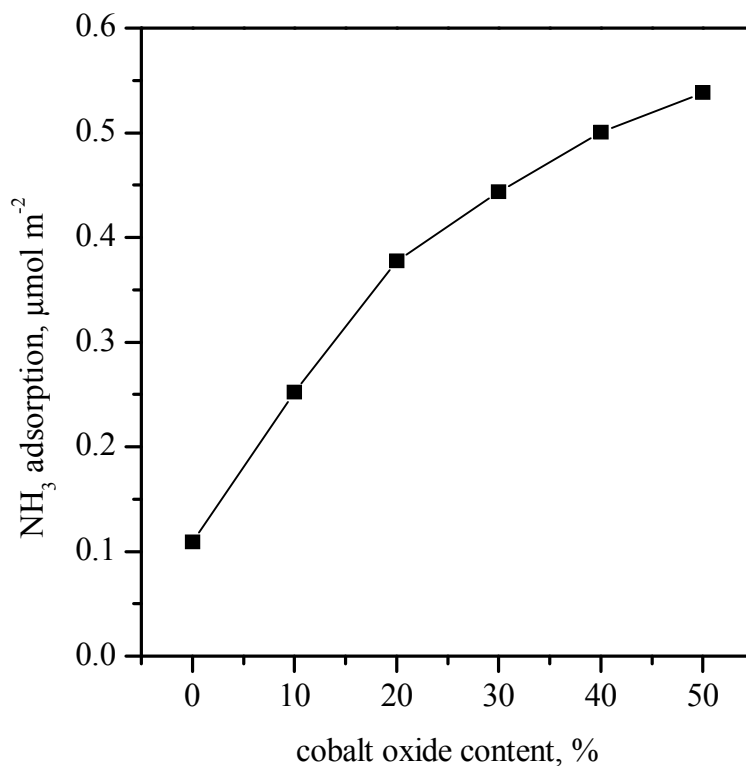


Figure 4.12. Acidic properties of Co/SBA samples.

Table 4.4. Acidic properties of Co/SBA samples.

Catalyst	NH_3 adsorption, $\mu\text{mol g}^{-1}$	NH_3 adsorption, $\mu\text{mol m}^{-2}$
SBA-15	81	0.11
10Co/SBA	119	0.25
20Co/SBA	185	0.38
30Co/SBA	195	0.44
40Co/SBA	191	0.50
50Co/SBA	182	0.54

**Figure 4.13.** Acidic properties of Co/SBA samples.

4.4. CATALYTIC PERFORMANCE OF THE CATALYSTS

Typically, catalytic activity was characterised by monitoring the rise in conversion as a function of temperature under given test conditions. A characteristic curve, referred to as the light-off curve, was obtained and used as an indicative of the relative reactivity of the catalysts. However, as it was found [108] the conversion at low temperatures could be not an adequate criterion for choosing an active catalyst since the destruction of the chlorinated feed could be due to a rupture of the molecule promoted by the acidic character of the catalyst and subsequent formation of by-products. This is the case of zeolite-based catalyst, the DCE molecule disappeared at low temperatures but the products obtained at these temperatures are the result of dehydrochlorination or partial oxidation, mainly vinyl chloride and CO. Therefore it is of interest to indicate the temperature required to achieve the desired combustion products, i.e. CO₂, HCl and Cl₂. Hence, in Figure 4.14 the DCE oxidation towards CO₂ formation was shown as a function of the reaction temperature for the various xCo/SBA samples, and in Table 4.5 T₅₀ and T₉₀ (temperature at which 50% and 90% conversion to CO₂ are achieved respectively) parameters are listed. The SBA-15 support did not show appreciable activity to total oxidation products, since the CO₂ formation was very small at 500 °C. The addition of cobalt oxide is determinant to achieve the chlorinated compound abatement to CO₂ at low temperatures. The sample with the lowest amount of cobalt oxide (10wt%) still exhibits poor activity and at 500 °C the total conversion into CO₂ was not achieved. In this case, it was of interest to remember that the cobalt deposition is mainly over the support. Higher amounts of cobalt oxide lead to better performances. Hence, with loadings of cobalt oxide higher than 30wt% practically total DCE conversion to CO₂ was found at 400 °C. No significant differences were found in the case of the cobalt loading of 40 and 50%, as they presented the same T₅₀ value.

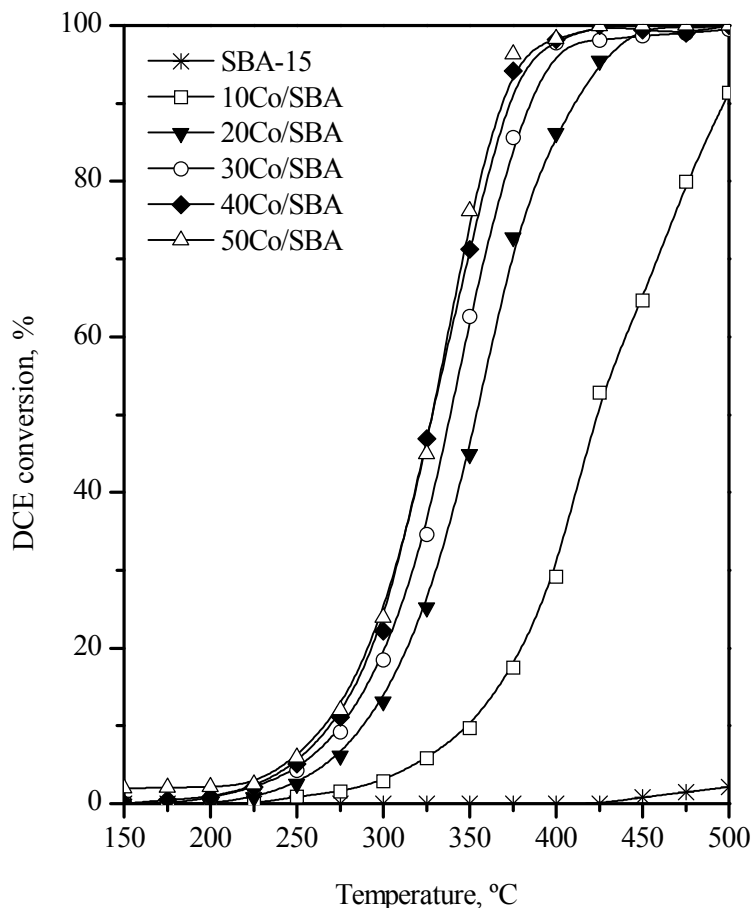


Figure 4.14. Light-off curves of CO_2 production over the Co/SBA samples.

On the other hand, it is necessary to point out that at low temperatures some chlorinated by-products such as trichloromethane (30 ppm), vinyl chloride (20 ppm), trichloroethylene (12 ppm) and carbon tetrachloride (10 ppm) are also detected. While vinyl chloride is expected to be formed due to dehydrochlorination of the feed, the generation of the other three highly chlorinated compounds is associated with (oxy)chlorination reactions of DCE. The peak concentrations are observed in the 275–325 °C temperature range (particularly, 275 °C for vinyl chloride, 300 °C

for carbon tetrachloride and 325 °C for trichloromethane and trichloroethylene). No marked variations in the yields of these species are noted among the 30Co/SBA, 40Co/SBA and 50Co/SBA catalysts. Interestingly, these by-products are not detected in the product stream above 400 °C. Moreover, no CO was found in the whole temperature range.

With respect to the HCl and Cl₂ evolution at high temperatures (400 °C) no relevant differences are found as a function of cobalt oxide content, except for the sample with the lowest cobalt content. Hence, the molecular chlorine formation is appreciably promoted by the presence of cobalt oxide in the silica support and in general slightly enhanced as the cobalt oxide content is also increased (Table 4.5). This fact is due to the occurrence of the Deacon reaction ($2\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$), which is activated at high temperatures mainly over cobalt oxide catalysts. The promotion of the production of molecular chlorine over the 10Co/SBA sample may be due the preferential deposition of the cobalt oxide atoms over the silica support.

Table 4.5. T₅₀ and T₉₀ parameters of Co/SBA samples and chlorinated product relation.

Catalyst	T ₅₀ , °C	T ₉₀ , °C	HCl/(HCl+Cl ₂)
SBA-15	-	-	-
10Co/SBA	420	500	0.16
20Co/SBA	355	410	0.45
30Co/SBA	340	380	0.51
40Co/SBA	330	370	0.42
50Co/SBA	330	365	0.41

The sample 30Co/SBA show the highest relative HCl formation (Table 4.4), suggesting that a good balance between the hydroxylation of the surface [234], favouring HCl desorption, and the content of active Co species has been attained in these formulations.

4.5. IN SITU SURFACE REACTIVITY AND STABILITY

Infrared spectra of surface species and gas phase species have been collected in static conditions after adsorption of 0.8 kPa of 1,2-dichloropropane (DCP) over 30Co/SBA sample, i.e. the sample showing very good combustion activity at the lowest cobalt content (Figure 4.15). These experiments have been carried out both in vacuum and in the presence of air in the IR cell, as described in the experimental section. At room temperature, at both reaction conditions, the main IR bands detected in the spectra of surface species are due to molecularly adsorbed DCP, for instance: a complex envelop of bands with maxima at 1455, 1450, 1441, 1431 cm^{-1} and peaks at 1383 (strong) and 1333 cm^{-1} (complex), above the silica cut-off (1300 cm^{-1}) whose assignments are reported in Table 4.6. Peaks at 915, 907 cm^{-1} (weak), and 740, 725 and 680 cm^{-1} can also be detected in the transmittance window below the silica cut-off (Table 4.6). Correspondingly, in the high frequency region, weak bands in the range 2990-2870 cm^{-1} are assigned to CH stretching modes.

Infrared spectra of surface species and gas phase species were collected in static conditions after adsorption of 0.8 kPa of 1,2-dichloropropane (DCP) with and without air over 30Co/SBA sample, i.e. the sample showing very good combustion activity at the lowest cobalt content. At room temperature, in both reaction conditions, the main IR bands detected in the spectrum of the surface species are due to molecularly adsorbed DCP, for instance: a complex envelop of bands with maxima at 1455, 1450, 1441, 1431 cm^{-1} ; peaks at 1383 (strong) and 1333 cm^{-1} (complex), peaks at 915, 907 cm^{-1} (weak) and 744 cm^{-1} . Correspondingly, in the high frequency region weak bands at 2992 (shoulder), 2984, 2934, 2907, 2874 cm^{-1} were assigned to the CH stretching modes.

These bands are only slightly shifted in position by the interaction with the surface, in comparison to the liquid DCP bands (Table 4.6). However, the bands due to the C-Cl stretching modes detected in the transmittance window 800-650 cm^{-1} appear to be perturbed to the

largest extent, broadened and shifted in position. This suggests that the interaction of DCP with the surface at room temperature is indeed very weak, mostly affecting the chlorine atoms. Surface silanol groups are largely involved in this kind of molecular interaction, as pointed out by the detection of negative bands at 3740 and 3742 cm^{-1} in the subtraction spectra (Figure 4.15, inset).

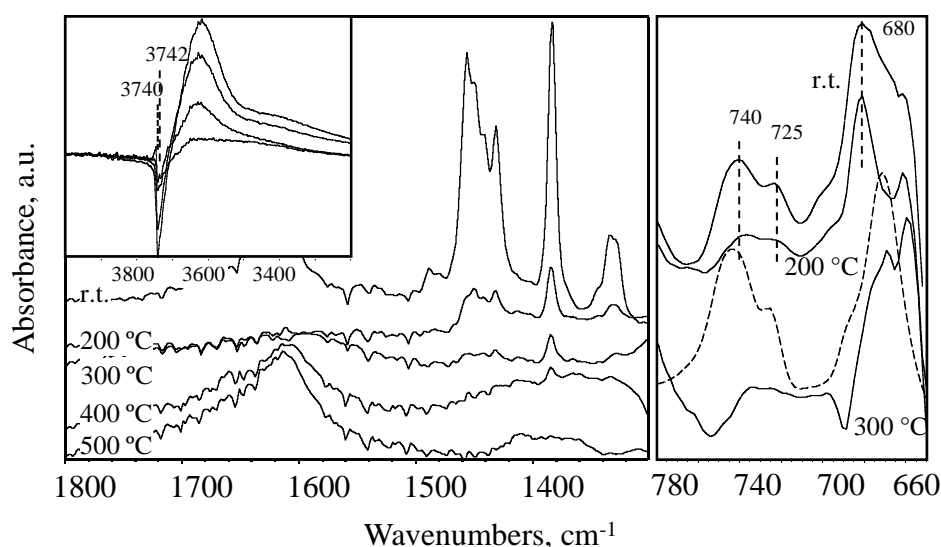


Figure 4.15. FTIR subtraction spectra of surface species arising from DCP adsorption over the 30Co/SBA catalyst at room temperature and at increasing temperature (in the presence of air). Gas phase species spectra and activated surface spectrum have been subtracted. Broken line: FTIR spectrum of liquid DCP. Inset: OH stretching region.

Heating of samples in the range 200-300 °C in the presence of air leads to a general decrease in the intensity of the main bands due to adsorbed species. In detail, the component at 1450 cm^{-1} weakens, while two very weak absorptions peaks appear between 1400 and 1410 cm^{-1} . Bands in the low frequency region further shift towards lower wavenumbers. Negative bands due to OH groups are still detectable suggesting that these groups must be consumed during the reaction. At 400 and 500 °C,

almost no adsorbed DCP species could be detected, just a weak and broad band centred above 1400 cm⁻¹ and another stronger component at 1605 cm⁻¹ in the spectra suggest the presence of adsorbed transformation products. These bands are consistent with the formation of carboxylate/carbonate species from the fragmentation and oxidation of the DCP molecule. Correspondingly, in the same temperature range, activity tests reveal that total oxidation of the DCE compound has been reached, thereby suggesting that the oxygenated adsorbed species are the actual intermediate species in dichloroalkanes combustion. In the gas phase, along with the bands of DCP vapour reported in Table 4.6, new bands corresponding to reaction products are detected in the range 300-500 °C (Figure 4.16 and subtraction spectrum in Figure 4.16).

Table 4.6. Main bands of DCP in gaseous, liquid and adsorbed state.

DCP vapour	DCP liquid	DCP adsorbed	assignment
2991	2991, 2984	2984, 2992 sh	$\nu_{\text{asymm}}\text{CH}$
2950	2952, 2933	2934	$\nu_{\text{asymm}}\text{CH}$
2883	2872	2907, 2877	$\nu_{\text{symm}}\text{CH}$
1473			
1458	1455	1455, 1450, 1431, 1441	$\delta_{\text{asymm}}\text{CH}$
1385	1380	1383	$\delta_{\text{symm}}\text{CH (CH}_3\text{)}$
1339	1330	1333	$\delta_{\text{symm}}\text{CH}$
913	915	915, 907	
751	743	740, 725 sh	$\nu\text{CHCl secondary}$
684	671	680	$\nu\text{CH}_2\text{Cl primary}$

The elimination reaction, i.e. dehydrochlorination path, mainly occurs by heating the catalyst between 300 and 400 °C, leading to the formation of HCl characterised by the sharp roto-vibrational bands in the region 2900-2600 cm⁻¹ (Figure 4.16 inset). Features due to unsaturated organic compounds such as chloropropenes are also detected at about 3090 cm⁻¹ (=C-H stretching), 1645 cm⁻¹ (C=C

stretching) and 800 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{Cl}$ stretching), all of them reaching their maximum intensities between 200 and $400\text{ }^\circ\text{C}$ (as detailed in Figure 4.17). The comparison with literature data indicates that mainly 1-chloropropene E isomer (band at 805 cm^{-1}) and Z isomer (band at 750 cm^{-1}) are formed, possibly together with traces of allyl chloropropene (band at 1250 cm^{-1}) [217,242].

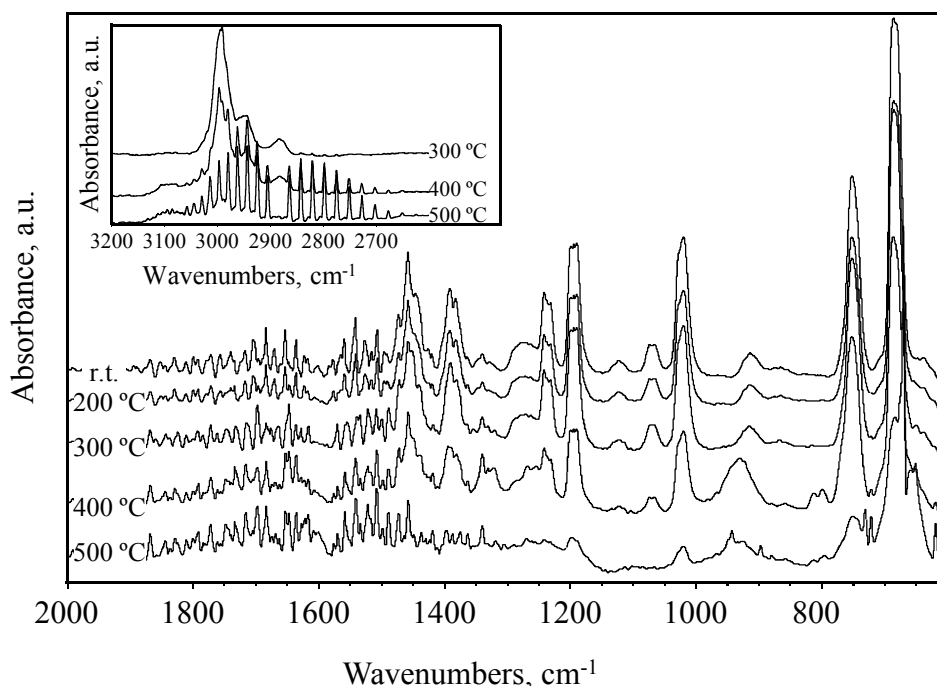


Figure 4.16. FTIR spectra of gaseous DCP at room temperature (reference spectrum) and gas phase species arising from DCP conversion over the 30Co/SBA sample at increasing temperature (in the presence of air). Inset: high frequency region.

At $400\text{ }^\circ\text{C}$ a carbonyl compound characterised by a band $\nu\text{C}=\text{O}$ at 1740 cm^{-1} is also formed, which should be an intermediate in the oxidation process and being the first oxygenate organic product detected. In the presence of air in the IR cell, heating at $400\text{ }^\circ\text{C}$ and

above also results in the formation of reaction products such as CO (RP band at 2143 cm^{-1}) and CO_2 (2350 cm^{-1}) while bands due to DCP strongly decrease in intensity. In particular, at this temperature the C-Cl bond breaks, as indicated by the disappearance of bands at 700 and 680 cm^{-1} , leading to the formation of gaseous HCl. At $500\text{ }^\circ\text{C}$ no bands due to organic species are detected anymore, CO_x and HCl being the main reaction products detected by IR (note that Cl_2 is IR-inactive). Water vapour is also formed, as pointed out by the roto-vibrational sharp features in the region $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ and around 1650 cm^{-1} .

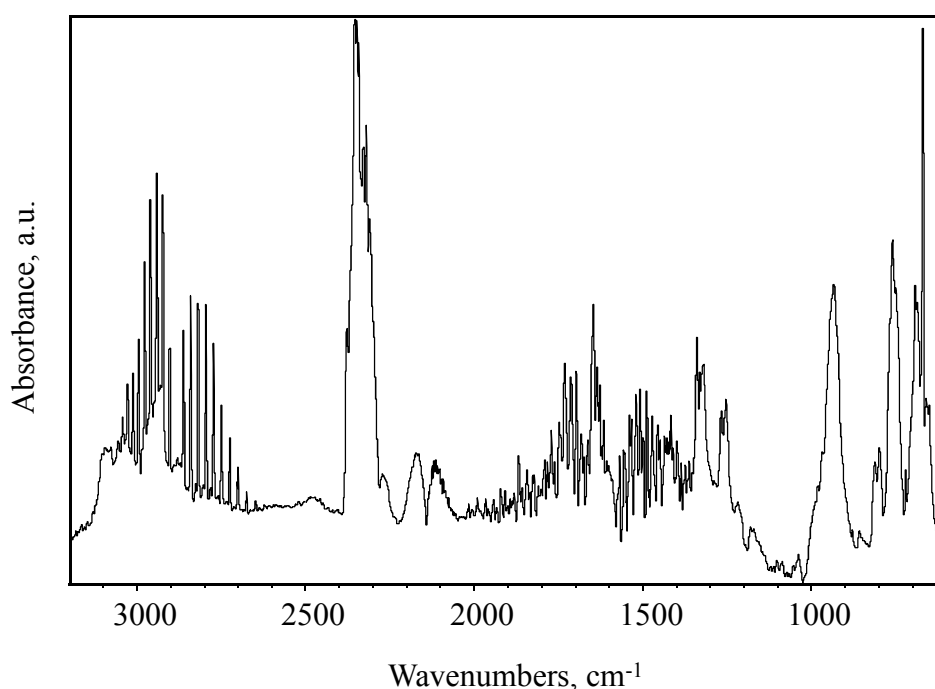


Figure 4.17. FT IR subtraction spectrum of gas phase species arising from DCP conversion in the presence of air: gas phase at $400\text{ }^\circ\text{C}$ – gas phase at $200\text{ }^\circ\text{C}$.

From these data it was evident that between 400 and $500\text{ }^\circ\text{C}$ the oxidation reaction was prevailing over the elimination, giving rise to combustion products (CO_2 , H_2O and HCl) and byproducts (CO). CO_2

production grows with the temperature when air was used, and the organic compound was completely converted at 500 °C, in agreement with catalytic tests performed in the flow reactor.

The same experiment has been performed without air in the IR cell, in order to evaluate the activity of the catalyst lattice oxygen. A very similar chemistry of DCP conversion is found by analysing surface species spectra and gas phase spectra in the temperature range 300-500 °C (Figure 4.18 and 4.19). For instance: the formation of olefinic compounds, i.e. chloropropenes, through an elimination reaction at the lower temperatures, together with the formation of carbonyl compounds as reported above. Bands due to DCP are still detectable up to 400 °C, and two sharp bands at 990 and 912 cm^{-1} are also observed, corresponding to wagging modes of propene, revealed in traces. Weak bands due to CO (2145 cm^{-1}) and CO₂ (2350 cm^{-1} and 670 cm^{-1}) are detected at 400 and 500 °C.

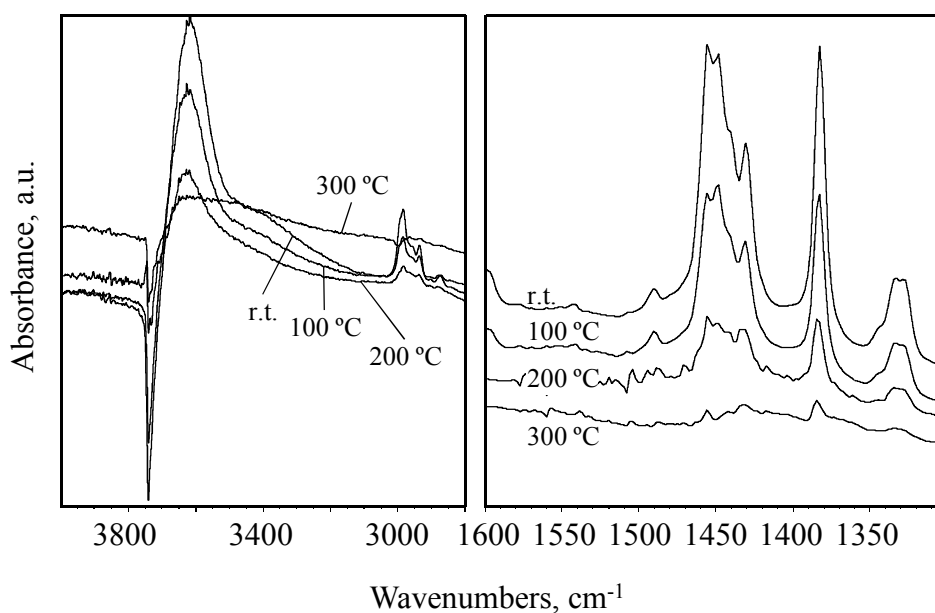


Figure 4.18. FTIR subtraction spectra of surface species arising from DCP adsorption and reaction (without air).

In this temperature range, i.e. when oxidation products are formed, the following phenomena occur in the catalyst surface spectra i) the transmittance of the pure powder disk increases (Figure 4.20) as it was reported to occur for pure Co_3O_4 during the oxidation of organic compounds, ii) the infrared spectra of surface species show the disappearance of the two bands below 700 cm^{-1} associated with spinel Co_3O_4 particles (Figure 4.21A). These effects indicate that the lattice oxygen associated with Co in high oxidation state and/or some oxygen excess associated to Co_3O_4 particles is being consumed by the oxidation of the organic compounds, either by DCP or by the unsaturated products formed by hydrodechlorination. During this process the formation of CoO species is expected, although the corresponding IR absorption peaks cannot be detected because they are masked by silica lattice bands [227].

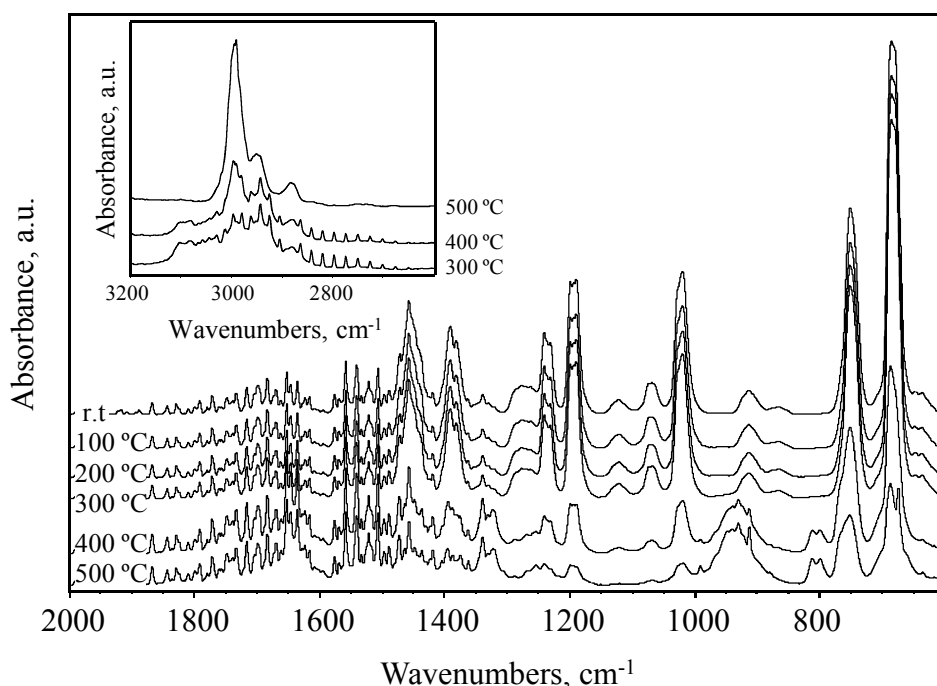


Figure 4.19. FTIR subtraction spectra of gas phase species arising from DCP adsorption and reaction (without air).

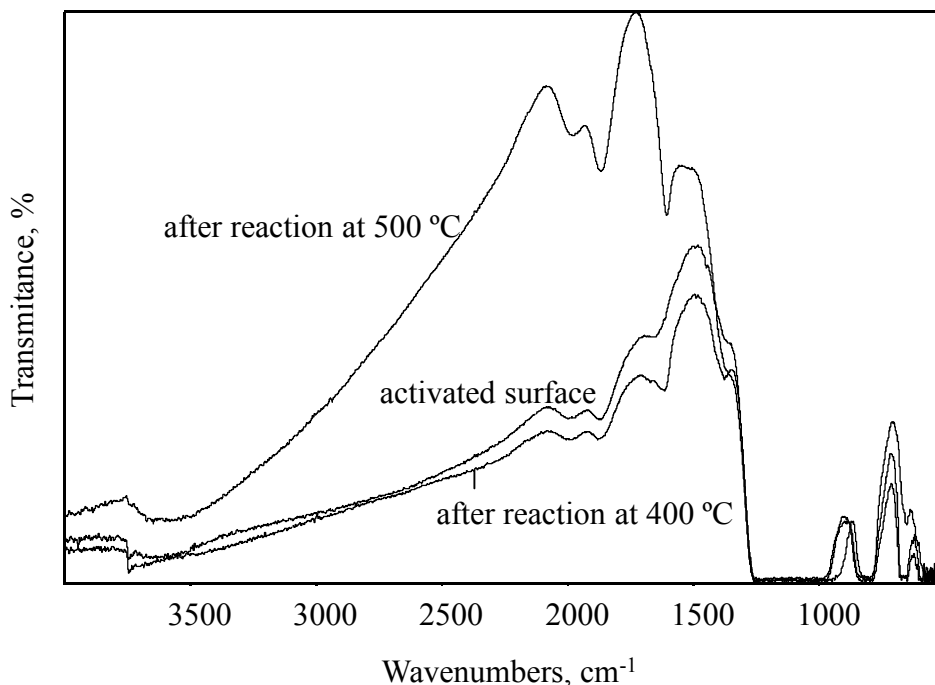


Figure 4.20. FTIR surface spectra of sample the 30Co/SBA following DCP oxidation (without air).

Co₃O₄ particles can be then restored by admitting air in the IR cell and heating up to 400 °C (spectra not reported). On the other hand, when air is added to the reaction media in the IR cell (Figure 4.21B) the two bands corresponding to Co₃O₄ are detectable during all the reaction process, possibly because the consumption of lattice oxygen occurs in parallel with its re-construction by gas phase O₂. A Mars-van Krevelen reaction mechanism is confirmed for this process, as it was proposed in an early work for several combustion catalysts based on transition metal oxides [232].

On the whole, a comparison of the data presented in this work with those reported previously by some of us for the conversion of 2-chloropropane and 1,2-dichloropropane on acidic oxides [217,218], supports the following reaction path. As a first step, DCP is molecularly

adsorbed at the catalyst surface, interacting with surface silanols, the adsorption being further favoured by the formation of acidic Lewis sites related to exposed Co ions in the impregnated samples. Adsorbed DCP fast reacts through dehydrochlorination, forming preferentially 1-chloropropene isomers. This implies the formation of the most stable secondary carbenium ion as transition state. At high temperature, oxidation occurs, likely involving O^{2-} species of the cobalt oxide (nano)particles.

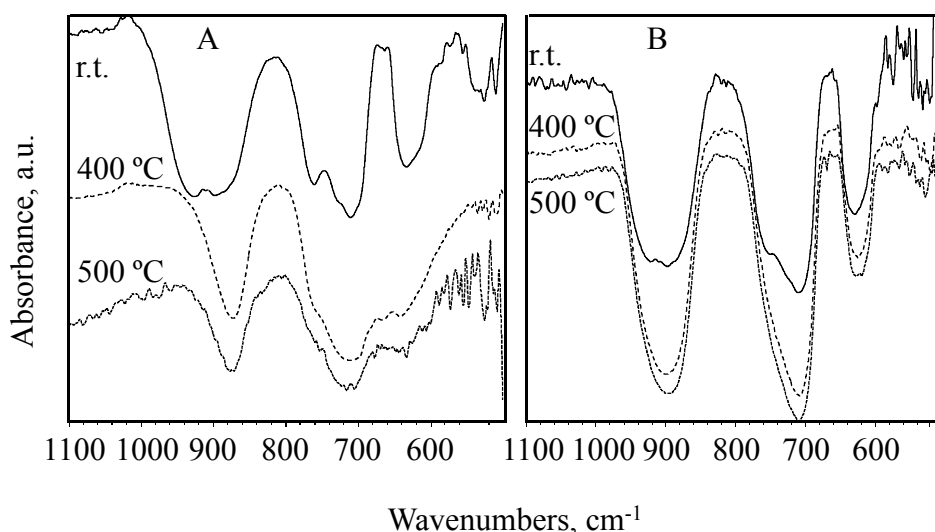


Figure 4.21. FTIR spectra of the 30Co/SBA catalyst surface in contact: A) with DCP (without air) and B) with DCP and air.

Attention has been paid to examining the stability of the 30Co/SBA and 50Co/SBA samples when operating at constant temperature during a relatively prolonged time on stream (120 h). An operation temperature of 350 °C (with a conversion well below 100%) has been selected, which is suitable for observing eventual changes of the catalyst performance. Results shown in Figure 4.22 revealed a relatively stable conversion of both samples, although this conversion is lower than that obtained with the fresh sample. When 30Co/SBA sample is used around 20% of activity in conversion to CO_2 is lost in the first hours, thus giving 40%

CO₂ production, whereas the decrease in activity of the 50Co/SBA sample is lower, around 10-12% in conversion to CO₂, reaching a plateau of 60% of conversion. Therefore, although the activity of both samples is similar in the light-off runs, there are significant differences in the behaviour when operating during a long time period, as the 50Co/SBA sample has greater activity by 20%.

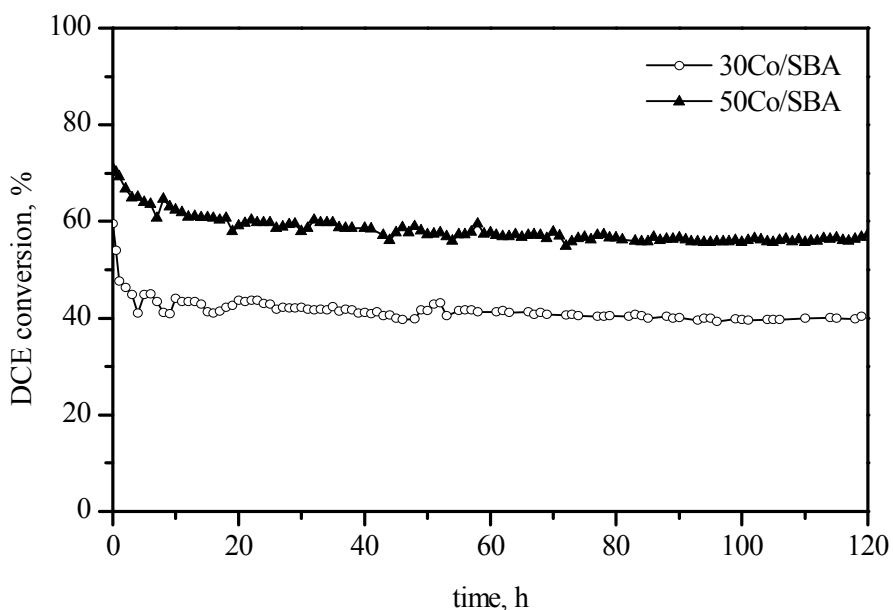


Figure 4.22. Stability in DCE oxidation at 350 °C over the 30Co/SBA and 50Co/SBA samples for 120 h.

Both used catalysts have been characterised by BET measurements, XRD and SEM-EDX. The BET surface area has decreased by 10%, whilst Co₃O₄ crystallite size remains virtually unaltered (15 nm vs 14 nm for the fresh sample) for 30Co/SBA sample, but suffers marked sintering (26 nm vs 17 nm for the fresh sample) for 50Co/SBA sample, what means an increment in the crystallite size of around 50%. Finally, EDX analysis indicates the presence of small amounts of Cl on the sample, about 0.4 and 0.6% for 30Co/SBA and 50Co/SBA samples respectively. Despite of the fact that these changes are more important

for 50Co/SBA sample, is this sample which is less influenced by them as it keeps more similar performance as catalyst for DCE oxidation.

Table 4.7. Characterisation of used samples after the stability test at 350 °C for 120 h.

Catalyst	S _{BET} , m ² g ⁻¹	Co ₃ O ₄ crystallite size, nm	Chlorine content, %
30Co/SBA	399	15	0.4
50Co/SBA	286	26	0.6

4.6. GLOBAL VIEW AND CONCLUSIONS

Cobalt oxide-based catalysts were synthesised inside a mesoporous silica SBA-15 in form of Co₃O₄ nanoparticles, whose dimensions were controlled and limited by the support mesoporosity. Surface OH groups (silanols) are involved in the supporting process, possibly acting as grafting points in the impregnation procedure. Nevertheless, even at the highest cobalt oxide loadings (40-50wt% CoO_x), silanol groups are still exposed at the catalyst surface. TEM and FT IR skeletal analysis evidenced the formation of different CoO_x species. Cobalt oxide incorporation has a deep influence on the acidity of the catalysts, by adding Lewis acidic sites corresponding to exposed Co ions. At the same time, the medium-weak Brønsted acidic sites of the support are reduced in amount. The Brønsted-to-Lewis acidity distribution changes depending on the cobalt loading.

Catalysts possessing cobalt oxide loadings higher than 30wt% presented an adequate activity for the deep DCE oxidation toward carbon dioxide, hydrogen chloride and chlorine. It is believed that the reaction was markedly accelerated owing to the simultaneous participation of the acid sites (where the chlorinated feed was efficiently adsorbed) and the redox sites (oxidation of the adsorbed feed with lattice oxygen anions). The incorporation of the cobalt oxides into the pores of the silica support prevented the excessive growth of the cobalt oxide crystallites with the

temperature and thus improving their redox properties. Hence, in the samples with higher cobalt oxide content the small pores are filled with smaller cobalt oxide particles, while large pores can provide a network for fast diffusion of reacting molecules and products. FT IR data on dichloroalkane oxidation evidence that lattice oxygen species are mainly involved in the Cl-VOC combustion, likely through a Mars-van Krevelen mechanism. An optimum equilibrium between acidic properties (weak Brønsted acidity of the silica support and Lewis acidity of the cobalt oxide particles) and redox properties should be reached in order to favour HCl formation and fast desorption from the catalyst surface, avoiding deactivation phenomena.

The samples studied in this chapter show the benefits about employing an ordered mesoporous silica to support de cobalt oxide, as the surface area was enhanced and the cobalt oxide was casted inside the pores. Moreover, in view of the promising results shown in Chapter 3, nanostructured bulk catalysts and the fact that the rod-like morphology was not thermally stable, it would be of interest to convert the SBA supported cobalt catalysts into a bulk Co_3O_4 catalysts by removal of siliceous matrix while maintaining the 3D architecture of the nanorods. In addition to enhance its thermal stability, bulk catalysts with a higher surface area could be obtained with respect to soft-templated samples.

Chapter 5

HARD-TEMPLATED Co₃O₄ CATALYSTS

El trabajo realizado en los anteriores capítulos sugiere que la obtención de catalizadores másicos de óxido de cobalto de propiedades químicas mejoradas pero con una menor limitación en las propiedades texturales podrían presentar un comportamiento óptimo para procesos de oxidación. Así, en este capítulo se han preparado diferentes muestras en las que el óxido se introduce en una sílice que se emplea como matriz sólida, estudiando el uso de diferentes sílices, variables de inserción del Co₃O₄ y posterior eliminación de la matriz silíceo. Entre las diferentes muestras obtenidas destacan las estructuras 3D de cristales tipo bastón. Estas muestras han presentado altas superficies específicas y especies de oxígeno de alta movilidad que, en conjunto, han mejorado significativamente el comportamiento catalítico con respecto a las muestras previamente obtenidas. El estudio cinético ha verificado el mecanismo de Mars-van Krevelen, y el mejor de los catalizadores ha conseguido una conversión estable del COV clorado del 90%. Finalmente, se han analizado los catalizadores óptimos de cada capítulo en la combustión de metano, prestando una especial atención a los fenómenos de desactivación.

5. HARD-TEMPLATED Co₃O₄ CATALYSTS

The soft-templated Co₃O₄ catalysts have proved to present suitable chemical properties for oxidation processes, as the redox properties have been satisfyingly enhanced. However, these properties are limited by the textural properties and available surface area of the samples. On the other hand, the cobalt oxides inside the silica channels with nanorods morphology present a promising performance for the chlorinated compound oxidation. Nevertheless, its activity has been associated with the cobalt content. Therefore, in this chapter an attempt to synthesise a pure cobalt oxide with nanorod morphology was made following a procedure that has been resulted effective in the above chapter. This procedure resulted in an adequate mechanism to achieve the desired morphology as the metal oxide is generated during the calcination step inside the silica channels. For this purpose a hard-template synthesis route has been used for promoting the desired catalyst surface architecture, where the template, i.e. the silica, has to be removed in an effective way. In this chapter the effect of using different silica templates has also been studied.

5.1. CATALYST PREPARATION

Nanocasted cobalt oxide catalysts have been prepared by an impregnation over different silica hard templates. Thus, a series of samples has been synthesised with the objective of evaluating the effect of different synthesis parameters: the nature of the used template, the way of impregnation of the cobalt salt or the cobalt-silica ratio.

First in order to evaluate the nature of the silica template apart from the SBA-15 earlier employed, another two silicas have been synthesised (SBA-3 and SBA-16). The preparation procedure is the same as that explained in the Chapter 4 for the SBA-15. Thus, SBA-15 was synthesised in acidic conditions using a mixture of Pluronic P123 triblock copolymer (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) as template. Thus, 6 g of P123 were added to a solution of 220 g of distilled water and 11.35 g of

concentrated HCl (37%). The mixture was stirred for 2 h at 40 °C. Finally, 12.48 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%) were added and stirred for 24 h at the same temperature. The mixture was then transferred into a glass autoclave and aged for 96 h at 90 °C, under static conditions. At last, the white solids were recovered by filtration, washed with deionised water and dried for 24 h in an oven. Thereafter, the products were calcined in air at 550 °C for 6 h (10 °C min⁻¹). In the cases of SBA-3 and SBA-16 the synthesis procedure is exactly the same except for the copolymer employed. Hence, in the case of SBA-3 cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), a material with a significantly lower molecular weight (365 g mol⁻¹), has been introduced. In the case of SBA-16 Pluronic F127 has been added, a high molecular weight surfactant with about 12600 g mol⁻¹ [243,244].

An additional sample has been prepared starting from the SBA-15 silica but introducing an organic chemical (1-butanol, >99.4%) to the mixture. This kind of change allows changing the pore distribution of the resulting silica, shortening or enlarging the length or the diameter of the pores. Thus, KIT-6 silica was prepared adding 6 g of 1-butanol before the addition of the TEOS [245]. Therefore, using these four silicas as templates (SBA-15, SBA-3, SBA-16 and KIT-6), Co₃O₄ catalysts were prepared by wet impregnation method under reduced pressure using a rotary evaporator. Conversely, for the impregnation of the silica support, an aqueous solution (100 cm³) of cobalt (II) nitrate (98%, Aldrich) was used, in a molar Co/Si ratio of 0.25.

On the other hand, an additional cobalt oxide catalyst has been prepared by an advanced procedure for the introduction of the cobalt precursor (the so-called SACOP method; this is silica aquagel confined coprecipitation). Thus, the precursor of the metal oxide is introduced in the cast during the synthesis step of the silica. The catalyst was prepared by mixing sodium silicate, hydrogen chloride, distilled water and cobalt nitrate hexahydrate with SiO₂/Co/H⁺/H₂O molar ratio of 1/0.25/6.54/193.9 for 24 hours. Then, the mixture was transferred to an autoclave under hydrothermal conditions at 100 °C for additional 24 h.

Next, the metal hydroxide was precipitated with NaOH 3.5 M. Finally, the solid was washed, dried and calcined at 500 °C [230].

For all the above prepared samples the Co/Si molar ratio has been fixed (0.25). With the aim of examining the effect of this parameter a last sample has been prepared using the first SBA-15 silica and the same impregnation procedure, but varying the Co/Si molar relation. In this case, a higher amount of cobalt oxide was employed. For this reason a molar ratio of 0.4 was used.

Finally, once the cobalt oxide was inside the pores of the different silicas, the matrix was removed using NaOH 2 M. This step has been repeated four times allowing for obtaining nanocasted pure cobalt oxide. Thus, Co-S15 sample was obtained from the cobalt oxide impregnated on SBA-15 silica. Similarly, Co-S3, Co-S16, and Co-K6 oxides were obtained using SBA-3, SBA-16 and KIT-6 silicas, respectively. Co-SP sample was obtained from SACOP method and Co-S-0.4 was obtained using a higher Co/Si ratio of 0.4. The resulting samples were washed several times with distilled water to remove the remaining NaOH and then dried at 110 °C overnight. Next, catalyst pellets with a 0.3-0.5 mm diameter were prepared by a process of compressing the oxide powders into flakes in a hydraulic press (Specac), crushing and sieving.

5.2. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION OF THE CATALYSTS

First, the textural properties of the various synthesised silicas that have been used as hard templates for the preparation of cobalt oxide catalysts, i.e. SBA-15, SBA-3, SBA-16 and KIT-6, have been examined. The silica for the Co-SP sample has not been analysed as this has been synthesised at the same time as the cobalt oxide. Therefore, in this case no bare silica data are presented. In Table 5.1 the available surface area, pore volume and average pore diameter are detailed. Noticeable differences could be observed depending mainly on the surfactant employed. Hence, when a surfactant with a low molecular weight has

been used, a silica with a relatively low surface area, in comparison with the other ones, has been obtained. Therefore, the use of surfactants of a high molecular weight leads to silica with a high surface area. Nevertheless, the changes in those cases (P123 and F127) are not very relevant. In addition, when the SBA-15 is functionalised with an organic substrate to obtain KIT-6 silica, a slight increase in the surface area has been observed. According to the classification of Brunauer, all supports based on mesoporous silicas presented a type IV isotherm (Figure 5.1). Nevertheless, significant differences have been found among the various synthesised silicas. For the KIT-6 support a reversible part and a type H1 hysteresis loop have been noted at higher relative pressures, associated with the presence of cylindrical pore of quite constant cross-section [246]. The BJH pore size distribution traces exhibits a main peak with pores of 6 nm (Figure 5.2). In the case of the SBA-16 sample the isotherm present a wide and asymmetrical hysteresis loop of type H2.

The pores in SBA kind silica materials are complex and tend to be made up of interconnected networks of pores of different size and shape [247]. An unimodal pore distribution has been found, except for SBA-15 which shows a bimodal shape with a main peak centred at 3.9 nm similar to the SBA-16 sample and a shoulder at around 5.6 nm comparable with the one of KIT-6. On the other hand, the shape of the adsorption-desorption isotherm for the SBA-3 silica presents a inflection in the range of relative pressure from 0.8 to 1.0 with hysteresis loop. This reveals a wide pore size distribution that corresponds to a macroporous material. In sum, remarkable differences have been found among the prepared silicas that could affect to the catalytic properties of the resultant cobalt oxides.

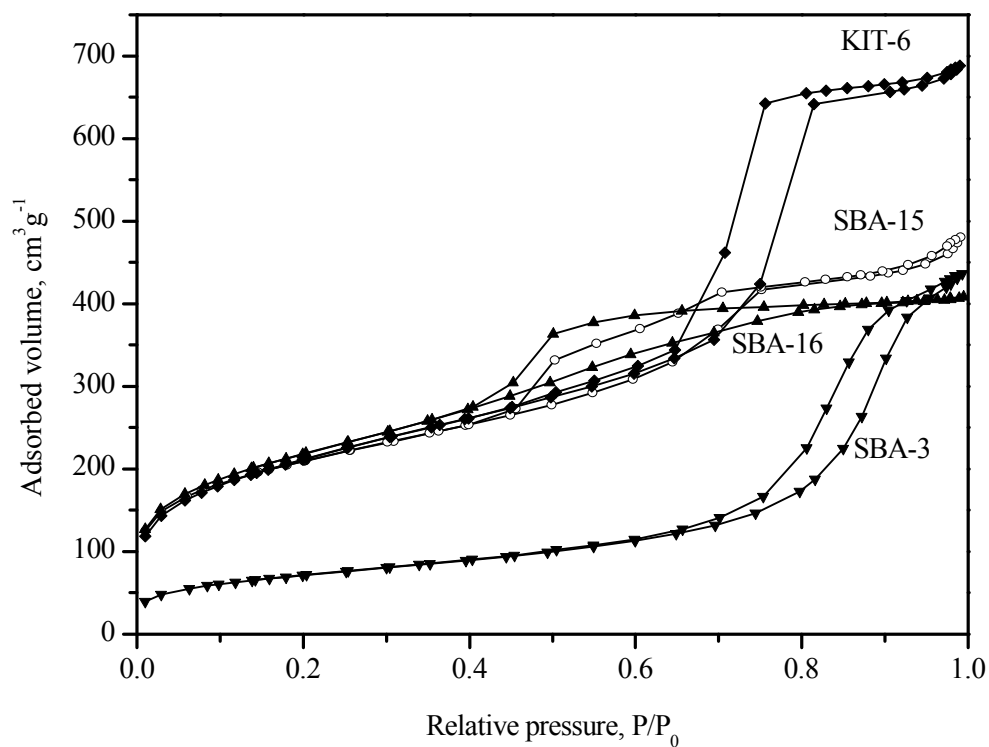


Figure 5.1. Isotherms of the employed silicas as hard template.

Table 5.1. Textural properties of employed silicas as hard template

Template	Surfactant	Molecular weight, g mol ⁻¹	BET surface, m ² g ⁻¹	Pore volume, cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter, Å
SBA-3	CTAB	365	257	0.68	100
SBA-15	P123	5800	749	0.71	44
SBA-16	F127	12600	785	0.61	35
KIT-6	P123+Butanol	5800	766	1.10	60

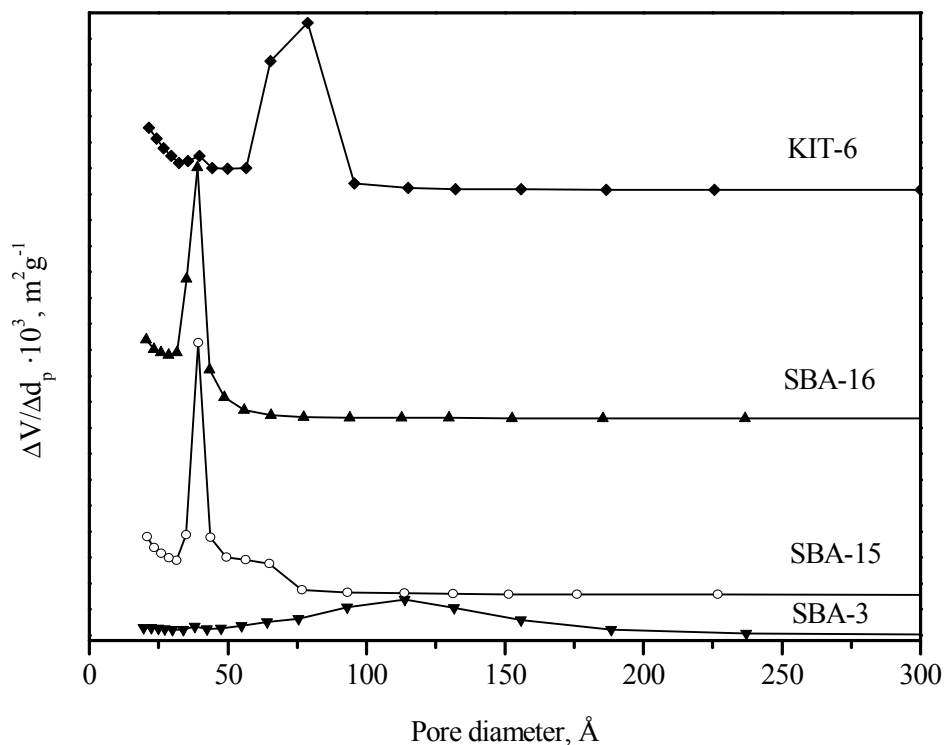


Figure 5.2. Pore distribution of employed silicas as hard template.

After the cobalt salt deposition, calcination and removal of the silica with NaOH, a series of pure cobalt oxide catalysts has been attained. As semiquantitatively estimated by ICP-AES the Si content in the samples was lower than 3%. Figure 5.3 shows the XRD patterns of the as-prepared samples. By comparing the standard file of Co_3O_4 (PDF 42-1467), one can realise that the silica-free cobalt oxides present a cubic structure. No diffraction peaks related to a CoO phase were detected. By comparison of the intensity of the diffraction peaks it has been found that the intensity of the signals are weaker for Co-S16, Co-K6 and Co-SP, thereby indicating that these catalyst exhibits a lower crystallinity. In this sense, the average crystallite size, estimated from the full width at half maximum of the characteristic diffraction peaks by applying the

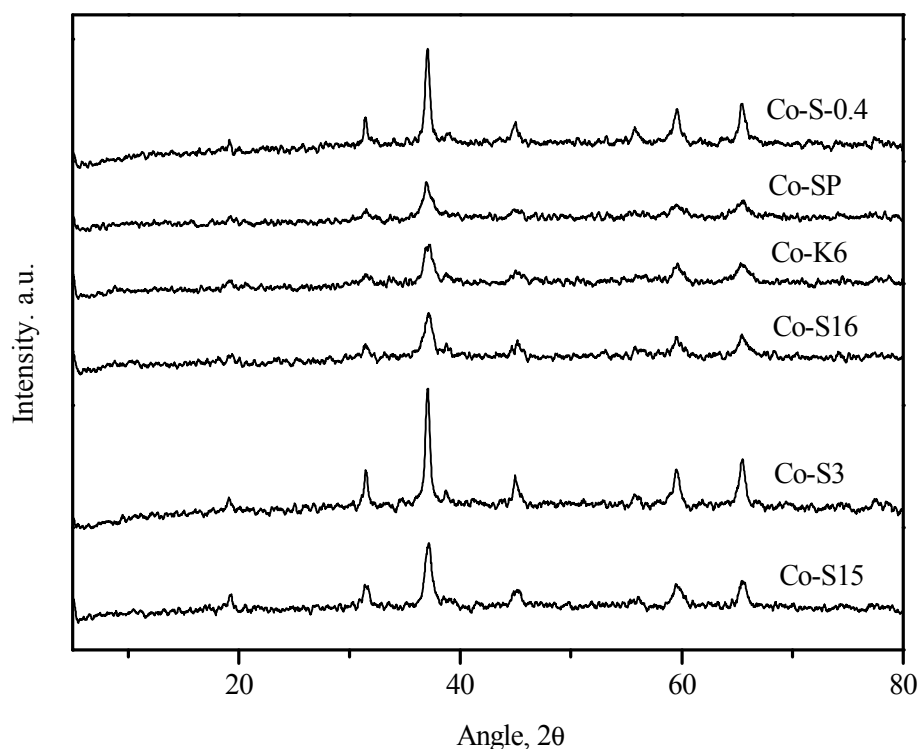


Figure 5.3. XRD patterns of hard-templated Co_3O_4 samples.

Scherrer equation (Table 5.2), ranges between 10-14 nm for Co-S15, Co-S16, Co-K6 and Co-SP samples, while a higher crystallite size has been obtained for Co-S3 and Co-S-0.4 samples (26 and 29 nm, respectively).

Figure 5.4 includes the TEM images of the as-prepared Co_3O_4 samples. In general, it can be clearly seen that 3D wormhole-like rod structures were mainly formed in Co-S16 and Co-S3 samples, whereas 3D highly ordered mesoporous architectures were generated in Co-S15 and Co-S-0.4, being the Co-K6 and Co-SP a mixture of both structures [248]. The 3D wormhole-like rods were formed due to the incomplete filling of the mesopores in SBA-16 and SBA-3 by the metal precursor solution, while the generation of 3D ordered mesopores was achieved due to the full

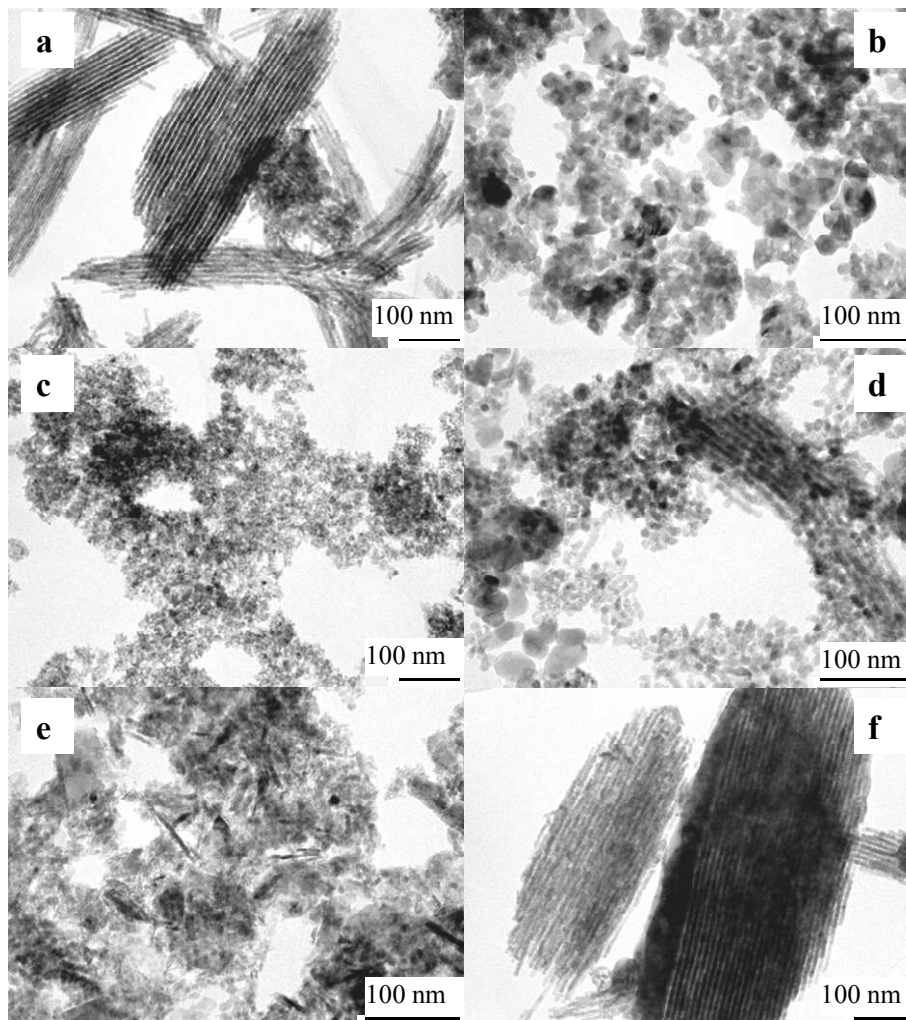


Figure 5.4. TEM images of hard-templated Co_3O_4 samples: a) Co-S15, b) Co-S3, c) Co-S16, d) Co-K6, e) Co-SP, f) Co-S-0.4

filling of the mesopores in SBA-15 by the Co-nitrate solution (Co-S15 and Co-S-0.4). These catalysts were synthesised with the same SBA-15 silica varying the amount of deposited cobalt oxide over the matrix. Owing to the filling of the mesopores, rod-like structures are supposed to be formed inside the silica pores, promoting the crystallite growth with the same shape as the pores. After the calcination step and the

subsequent silica removal, these structures still remained. When adding butanol during the preparation step, an heterogeneous structure has been attained. In some regions the 3D ordered rods similar to those observed in Co-S15 and Co-S-0.4 have been clearly found, but also the 3D wormhole-like structures analogue to Co-S16 were seen.

The textural properties in terms of BET surface area, pore volume and average pore size of the catalysts are shown in Table 5.2. The average available surface area varies significantly depending on the used hard template and, as a consequence, on the morphology. Therefore, except for the Co-S3 sample that exhibits the lowest surface area, the surface areas of the 3D ordered rods are noticeably lower than the 3D wormhole-like rods [249]. These results agree with the XRD data, since the crystallite size is lower for the samples with the higher available surface area. An expected inverse relationship between both properties was evidenced.

Table 5.2. Textural and structural properties of hard-templated Co₃O₄ samples.

Catalyst	BET surface, m ² g ⁻¹	Pore volume, cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter, Å	Crystallite size, nm
Co-S15	83	0.18	67	16
Co-S3	53	0.25	163	26
Co-S16	123	0.26	67	12
Co-K6	118	0.20	56	10
Co-SP	111	0.18	56	13
Co-S-0.4	62	0.13	55	29

The pore size distribution shown in Figure 5.5 also suggests noticeable differences among the synthesised mesoporous materials. Thus, when the SBA-15 silica has been used, irrespective of the Co/Si ratio, a unimodal pore distribution has been noted with a peak centered at

around 3.5 nm, whereas the KIT-6 silica is characterised by a wider pore distribution. Hence, a peak at around 3.7 nm analogous to the SBA-15 sample has been noted accompanied by a peak at 4.2 nm as well. In the case of Co-S16 a wide pore distribution has been shown as well but with an average size a little bit larger, thus the maximum values are centered at 5.3 and 6.2 nm. On the other hand, when using the SACOP method and the SBA-3 template, the resulting oxides display a clear bimodal pore distribution. The Co-SP sample presents pores of a similar diameter to the other samples, centered at 3.5 and 6.2 nm, whereas Co-S3 sample exhibits comparatively much larger pore sizes with a maximum peaks located at 12.6 and 23.2 nm. In general the main differences found are related to the pore structure of the metal oxides. In this sense, the mesopores of Co-S15 and Co-S-0.4 are formed via the 3D connections of Co_3O_4 skeletons. By contrast, the mesopores of Co-S16 are originated from the irregular compiling of Co_3O_4 nanoparticles. The lower surface area found for Co-S-0.4 sample may be due to the presence of higher amounts of cobalt particles that did not enter into the silica channels during the synthesis.

XPS analysis has been employed to gain further insight into the surface element compositions, metal oxidation state, and adsorbed species of the prepared bulk oxides. Figure 5.6 illustrates the Co $2p_{3/2}$ and O $1s$ XPS spectra of the Co-S15 catalyst as an example. It is noticed that there is an asymmetrical Co $2p_{3/2}$ peak, which can be decomposed into three components at a binding energy 779.2, 781.7 and 782.5 eV. The first signal has been assigned to the surface Co^{3+} species and the second one to surface Co^{2+} species, whereas the latter corresponds to the presence of CoO species on the surface.

The contribution of these species are estimated to be roughly similar on the samples and around than 10-15% of the total amount of cobalt. By adopting the curve-fitting method, one can decompose the asymmetrical O $1s$ XPS peak of each sample into several components, where the first one is located at 529.8 eV and is attributable to the surface lattice oxygen (O_{latt}) species. The remaining peaks (530.7, 531.7 and 533 eV)

are assigned to the adsorbed oxygen (O^- , O^{2-} or O_2^{2-}) species, respectively [204,205].

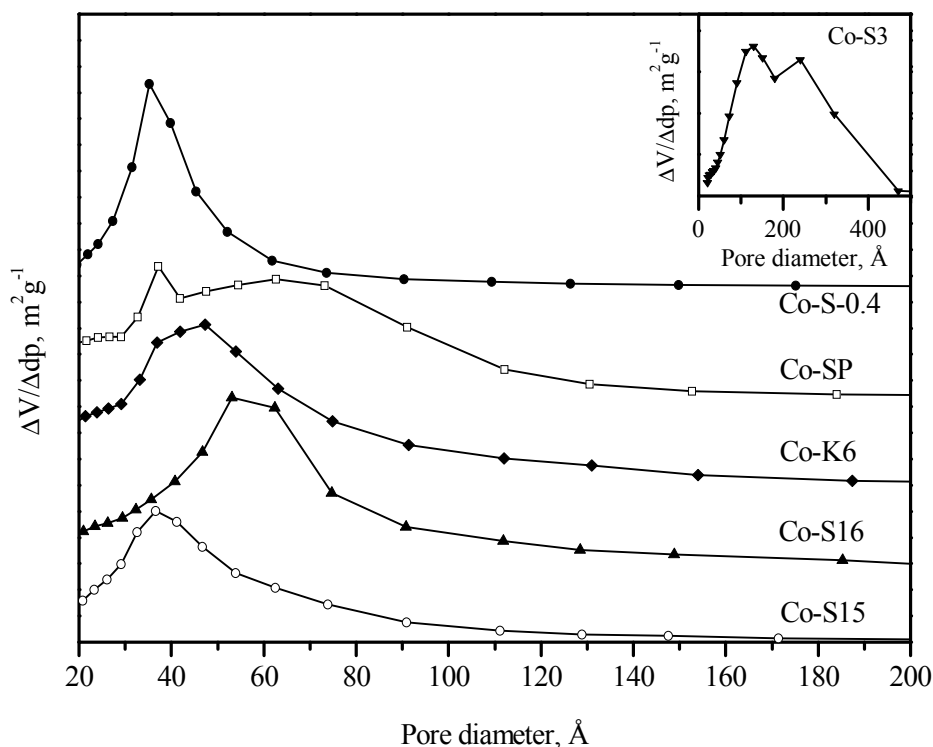


Figure 5.5. Pore distribution of hard-templated Co_3O_4 samples.

Table 5.3 lists the quantitative analysis of the XPS spectra. It can be observed that among Co_3O_4 samples, the 3D ordered rod samples (Co-S15 and Co-S-0.4) exhibit higher surface Co^{2+} and oxygen species concentration. These species decrease according to the following order: $\text{Co-S15} > \text{Co-S-0.4} > \text{Co-S16} > \text{Co-S3} > \text{Co-K6} > \text{Co-SP}$. This fact is understandable as a higher surface Co^{2+} concentration would give rise to a higher oxygen vacancy density and therefore favouring the adsorption and activation of oxygen molecules as shown in Figure 5.7 [205]. The appreciable differences found in surface $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ and $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ molar ratios suggest that the synthesis method play an important role on the surface composition.

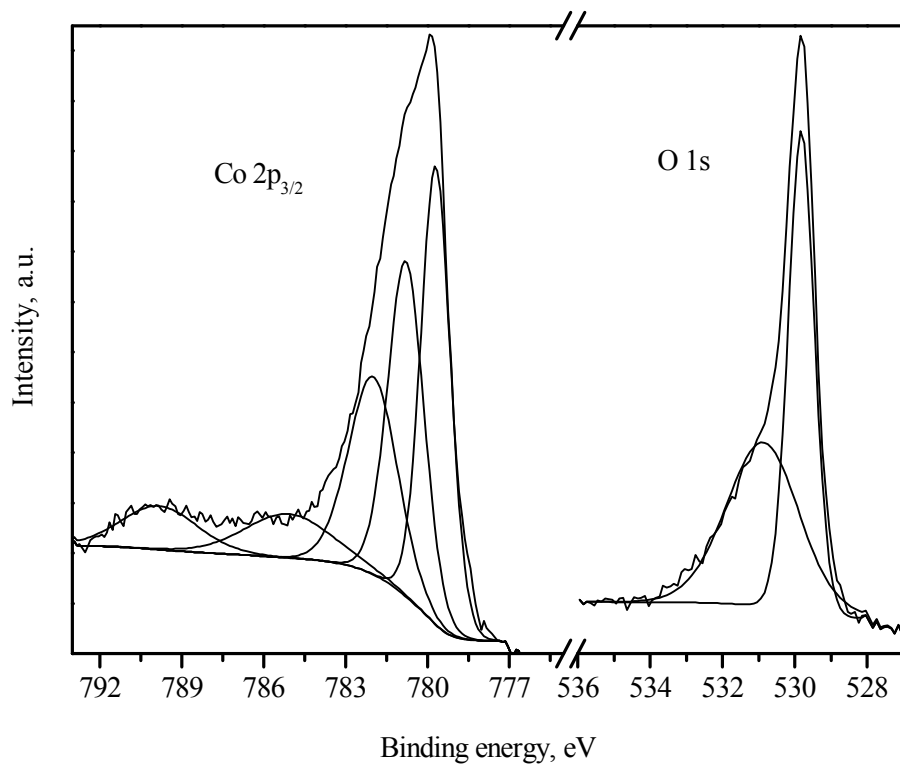


Figure 5.6. O 1s and Co 2p_{3/2} XPS spectra of Co-S15 sample.

Table 5.3. Textural and structural properties of hard-templated Co₃O₄ samples.

Catalyst	Surface O _{ads} /O _{latt} (XPS)	Surface Co ²⁺ /Co ³⁺ (XPS)	Bulk Co ²⁺ /Co ³⁺ (TPR)
Co-S15	0.98	1.2	0.49
Co-S3	0.76	0.98	0.52
Co-S16	0.83	1.04	0.51
Co-K6	0.75	0.86	0.53
Co-SP	0.64	0.80	0.53
Co-S-0.4	0.91	1.16	0.51

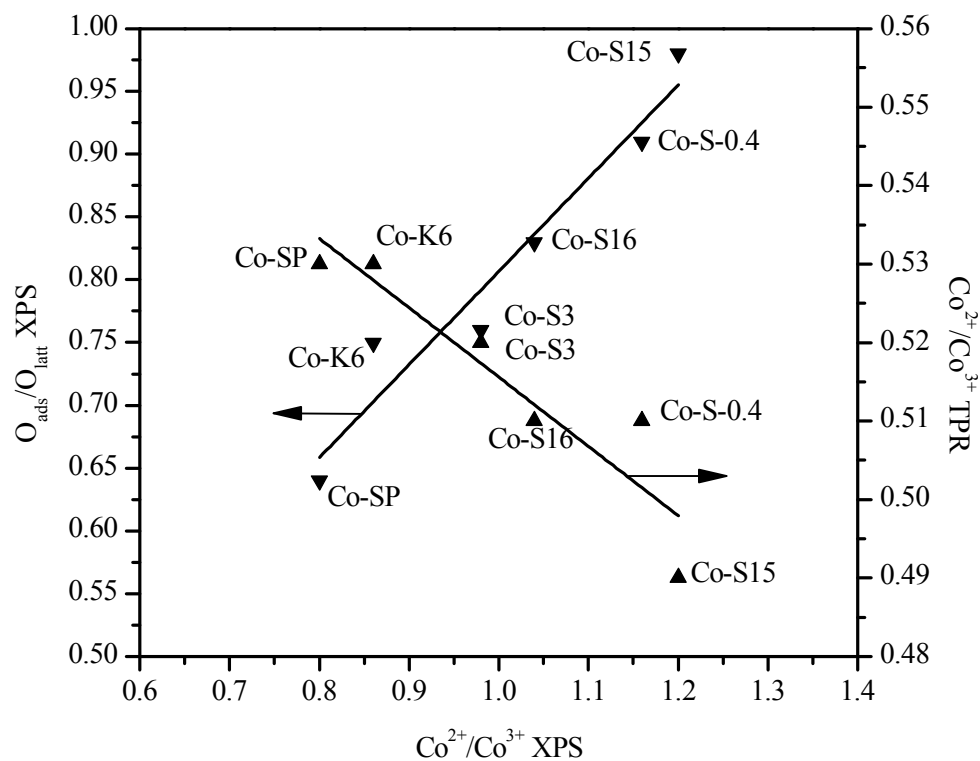


Figure 5.7. Relationship among the surface $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ ratios and surface and bulk $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratios for hard-templated Co_3O_4 samples.

The redox properties of cobalt catalysts were investigated by temperature-programmed reduction with hydrogen. Figure 5.8 displays the recorded profiles of the cobalt oxides prepared via hard templates. These traces vary appreciably from one sample to another, thus evidencing the existence of various reducible species [248,250]. In all cases the profile can be divided into two zones more or less visible: one below 300 °C attributable to the reduction of Co_3O_4 to CoO and the one above this temperature to the reduction of CoO to Co . As previously explained, this assignation is reasonable since the reduction of Co_3O_4 takes place according to the sequence of $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ [203].

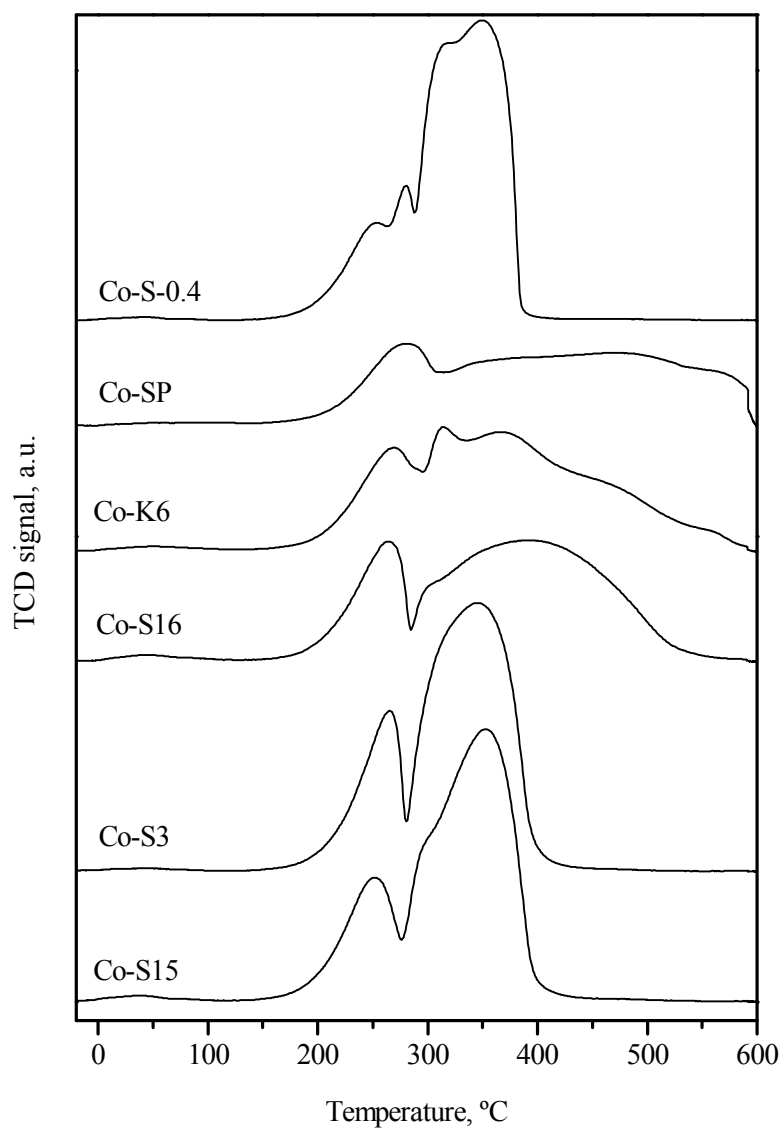


Figure 5.8. Redox behaviour of hard-templated Co_3O_4 samples.

A quantitative evaluation of the amounts of hydrogen consumed during reduction (about $16.6 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$) revealed that in all cases Co_3O_4 was reduced completely into metallic cobalt irrespectively of the sample. In addition, the relative contribution between the hydrogen uptake

assigned to each step has been calculated. Not too many differences have been found since the values varied among 0.49 and 0.53. The lowest value corresponds to the Co-S15 catalyst while the highest value is for the Co-SP sample (Table 5.3).

On the other hand, it is known that the reducibility of a catalyst can also be effectively evaluated by using the initial (where less than 25% oxygen in the sample has been consumed for the first reduction band) hydrogen consumption rate [251]. Figure 5.9 displays the initial hydrogen consumption rate versus inverse temperature for each synthesised catalysts. From the results it can be clearly appreciated noticeable differences. Hence, this consumption rate followed the following trend: Co-S15 > Co-S-0.4 > Co-S16 > Co-S3 > Co-K6 > Co-SP. As a general a higher consumption at lower temperatures is in agreement with a better catalytic behaviour [196]. As above mentioned the amount of oxygen defects is closely connected with a favoured oxygen mobility within the lattice. In other words, a good relationship should be expected between the $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ ratio and the low-temperature reducibility of the samples. Figure 5.7 shows that the existence of a higher amount of oxygen defects (evidenced by a high surface $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratio) enhances the oxygen mobility in the lattice as revealed by the promoted reduction at low temperatures and a lower bulk $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratio.

Temperature programmed desorption of ammonia has been used to characterise the overall acidity of the samples. These experiments have been conducted by following the weight change with increasing temperature. In line with the results obtained over the Co/SBA catalysts, shown in Chapter 4, on-line MS analysis evidenced that NH_3 oxidation occurs over these synthesised cobalt catalysts as well. This fact is also evidenced since the mass loss calculated during the desorption step was higher than the adsorbed ammonia at 100 °C. Thus, the overall acidity total amount has been evaluated from the ammonia adsorption step. These results are included in Table 5.4. The Co-S16 sample shows the highest ammonia adsorption, while Co-S-0.4 exhibits

the lowest amount of ammonia per gramme. But, taking into account the surface area exposed for both samples the acid density is slightly higher for the Co-S0.4 catalyst. In this sense, it is worth pointing out that the samples Co-K6 and particularly Co-SP are the samples with the lowest acidity per square meter.

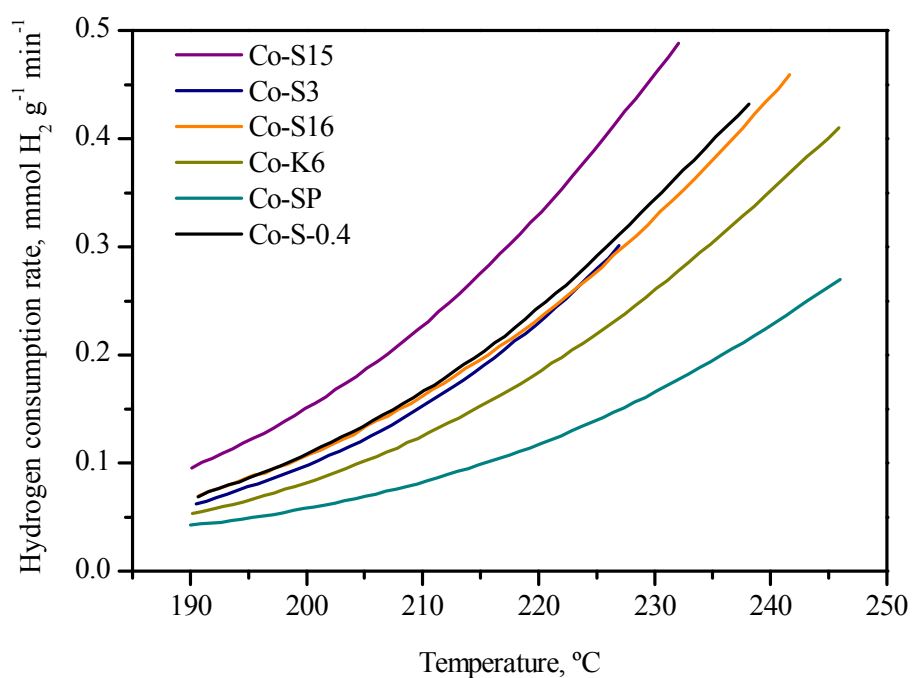


Figure 5.9. Initial hydrogen consumption rate versus temperature for hard-templated Co_3O_4 samples.

Table 5.4. Acidic properties of hard-templated Co_3O_4 samples.

Catalyst	Overall acidity, $\mu\text{mol g}^{-1}$	Overall acidity, $\mu\text{mol m}^{-2}$
Co-S15	463	5.6
Co-S3	310	5.9
Co-S16	536	4.3
Co-K6	395	3.3
Co-SP	292	2.6
Co-S-0.4	303	4.9

In order to evaluate the acid strength, the ammonia desorption step have been investigated. The profile of the derivative of weight loss (dTG) of the desorption step for the synthesised samples is shown in Figure 5.10. Owing to the fact that the gases coming from the desorption step do not exclusively correspond to desorbed ammonia, on-line mass spectrometer has been coupled to analyse the composition of the exit streams from the thermobalance. The following mass signals have been monitored: NH ($m/z=15$), H_2O ($m/z=18$), NO ($m/z=30$), N_2O ($m/z=44$) and NO_2 ($m/z=46$). In Figure 5.11 dTG profile over Co-S15 sample is shown as an example along with the species given by the mass spectrometer. As can be observed the first two peaks that appeared at lower temperatures can be clearly attributed to species resulting from the ammonia oxidation (NO and N_2O). The small peak at 500°C is also caused by these gases, while the peak at intermediate temperature ($\sim 300^\circ\text{C}$) is due to ammonia desorption. It should be pointed out that essentially the same behaviour is observed for the remaining catalysts.

In an attempt to establish a possible correlation of the strength acidity with its catalytic performance, the dTG profiles of each sample have been deconvoluted into five peaks taking into account the species found in the mass spectrometer. Figure 5.12 displays the deconvolution of each TPD experiment. When defining the classification of the strength acidity, the first peaks found at lower temperatures due to ammonia oxidation have been attributed to strong acidity. This assignment is due to these centres are able to adsorb and oxidise the ammonia at low temperature and therefore they can be considered as stronger acid sites than other centres that only hold the ammonia until the desorption temperature. The peak at intermediate temperature, that involves not oxidised ammonia, was related to weaker acidity. The last contribution may also be considered as strong acid sites, but as this contribution is seen at very high temperatures it may have significantly a lower impact on the catalytic behaviour.

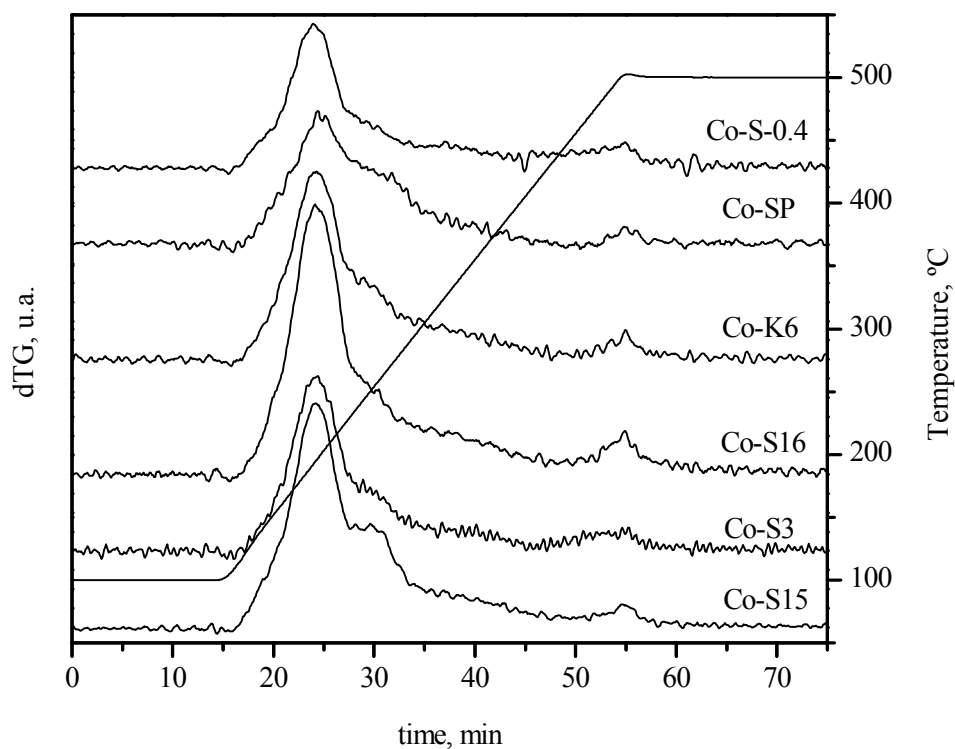


Figure 5.10. dTG profiles of hard-templated Co_3O_4 samples.

In Table 5.5 the different relative population sites have been calculated. The first column represents the contribution of the total strong acidity (first three peaks) while the second column presents only the contribution of the two peaks found at lower temperature. The last columns compares the amount of acid sites per gramme and per meter square associated with the second column. It is highlighting that the Co-SP sample presents the highest contribution of total strong acid sites but taking into account only the first peak that appeared at around 195 °C, the Co-SP catalyst exhibits the lowest amount of these type of acid sites. In general, the Co-K6 and Co-SP samples exhibit clearly a lower contribution of strong acid sites.

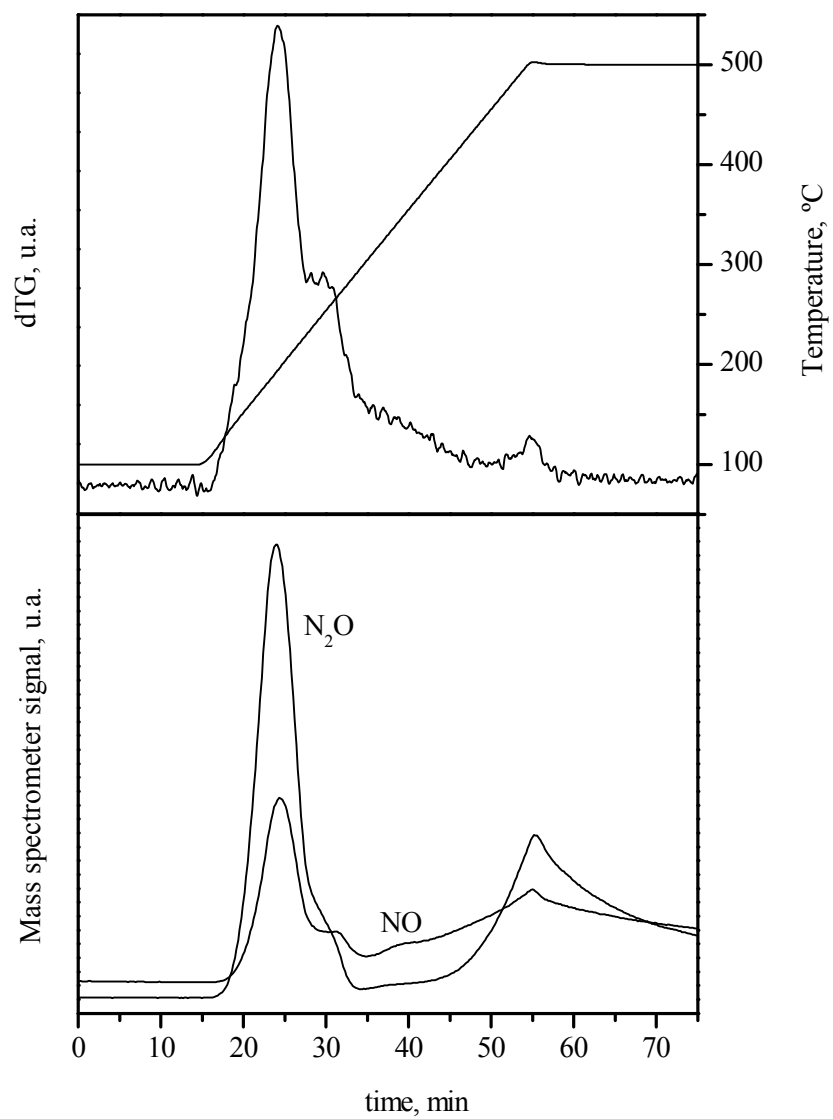


Figure 5.11. dTG profile followed by mass spectrometry over the Co-S15 catalyst.

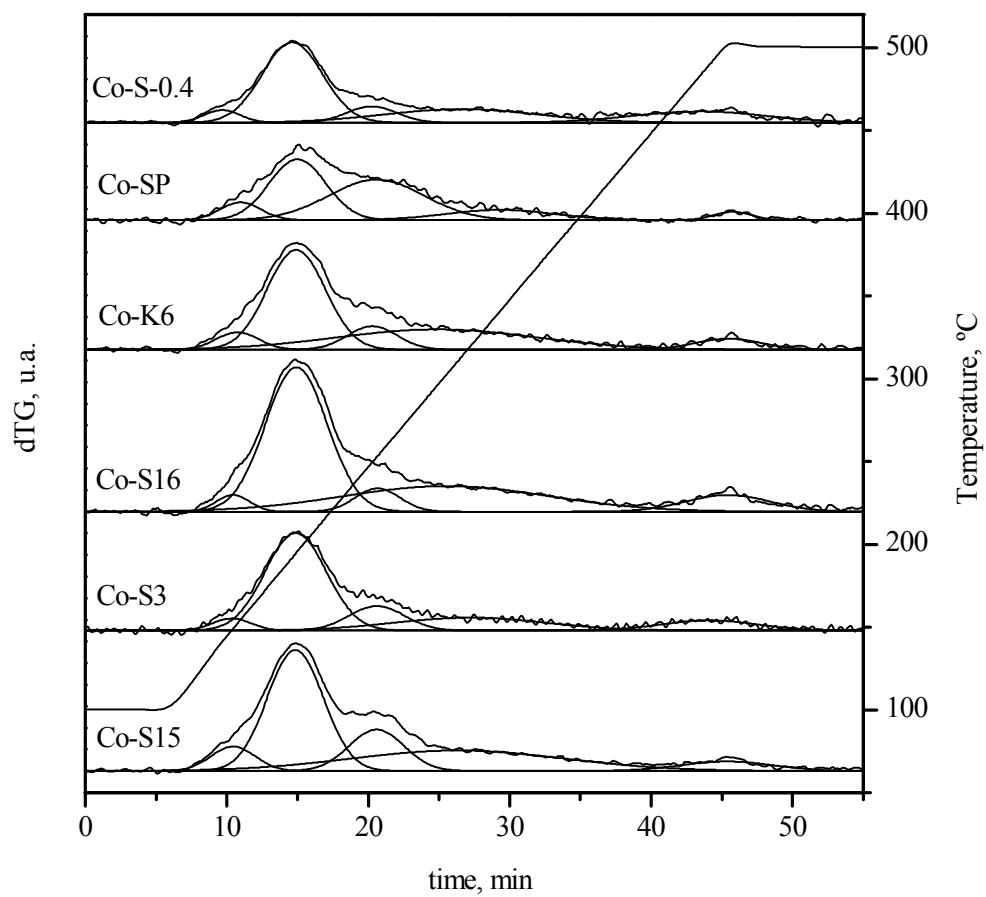


Figure 5.12. Deconvolution of TPD analysis over hard-templated Co_3O_4 samples.

Table 5.5. Relative contributions of acid sites with different strengths in hard-templated Co₃O₄ samples.

Catalyst	Total strong acidity, %	Strong acidity (lowest T), %	Weak acidity, %	Strong acidity, $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Strong acidity, $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$
Co-S15	66	51	28	236	2.9
Co-S3	72	60	18	186	3.5
Co-S16	61	55	30	295	2.9
Co-K6	62	52	32	205	1.7
Co-SP	85	44	12	128	1.1
Co-S-0.4	63	55	22	167	2.7

5.3. CATALYTIC PERFORMANCE OF THE CATALYSTS

The catalytic performance evaluated by means of the light-off curves and their corresponding T₅₀ and T₉₀ values of the various cobalt oxides synthesised via hard templates are displayed in Figure 5.13 and Table 5.6, respectively. Interestingly, the use of a hard template as synthesis strategy to achieve cobalt oxide nanocatalysts significantly accelerated the desired reaction [252], and in all cases the chlorinated compound was completely abated between 375 and 450 °C. By comparing their performance with the catalysts developed in the Chapter 3 (nanocobalt oxide via soft templates) and in the Chapter 4 (cobalt oxides over SBA-15 silica) an appreciably better behaviour of these latter catalysts can be evidenced. As an overall view an average shift of 30 °C has been found with respect to soft-templated samples and 45 °C in relation to Co/SBA catalysts. Therefore, the methodology of synthesis plays a determining role in the oxidation of the chlorinated compound, following the subsequent order: hard-templated samples > soft-templated samples > SBA-15 impregnated samples. Hence, it can be concluded that the catalysts prepared by hard template route have a good catalytic

performance to be considered an optimised catalytic system for the oxidation of this kind of compounds.

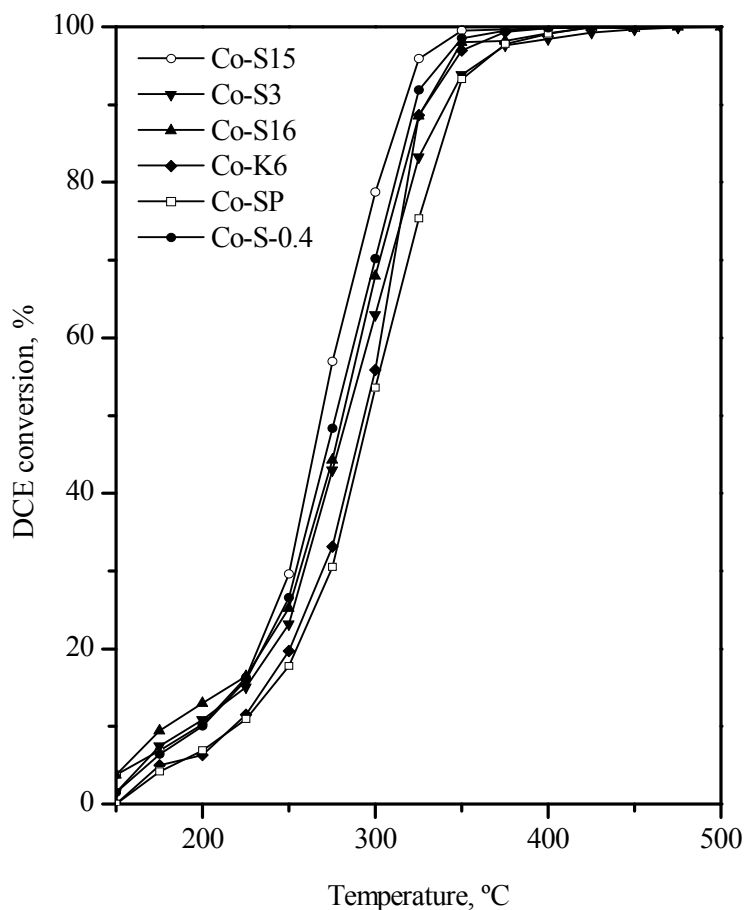


Figure 5.13. Light-off curves of hard-templated Co_3O_4 samples.

Nevertheless, substantial differences are also evident as a function of the employed silica and the synthesis route in order to obtain a highly active Co_3O_4 catalyst. Hence, the value at which the 50% conversion is achieved varies between 270 and 295 °C, whereas the temperature for complete removal (90% conversion) is found in the 315-345 °C range. Particularly, the Co-S15 sample shows the best performance as it needs significantly lower temperatures to remove completely the chlorinated

pollutant (T_{90} value of 315 °C) while, on the other side, the Co-SP sample shows the poorest activity. Thus, the catalytic activity followed the subsequent trend: Co-S15 > Co-S-0.4 > Co-S16 \approx Co-K6 > Co-S3 > Co-SP. As Co-S15 and Co-S-0.4 exhibit a better behaviour in comparison with the other ones, it can be postulated that the final morphology plays an important role, being the 3D ordered nanorods more active than the wormhole-like samples.

Table 5.6. Catalytic activity parameters of hard-templated Co₃O₄ samples

Catalyst	T_{50} , °C	T_{90} , °C
Co-S15	270	315
Co-S3	290	340
Co-S16	280	330
Co-K6	295	330
Co-SP	295	345
Co-S-0.4	275	325

Based on the characterisation results it was found that there is not a good correlation between the surface area and the catalytic behaviour, as the most active catalysts do not present the highest surface area. Nevertheless, in comparison with the cobalt oxide catalysts studied in the Chapter 3, these bulk oxides exhibit a considerably higher surface area. Therefore, for samples with a high enough surface this parameter is not so relevant for discriminating its catalytic activity [253]. However, the architecture, defect density, adsorbed oxygen species and reducibility have been found to be of relevant importance in determining the catalytic performance. Figure 5.14 shows a good correlation between the T_{50} and T_{90} values with the ratio of O_{ads}/O_{latt} . Hence, the presence of oxygen deficiencies favours the activation of gas-phase oxygen molecules for the generation of active oxygen adsorbed species. The higher the oxygen vacancies density, the better the catalytic performance of the cobalt oxide catalysts. The strong redox

ability of this metal oxide guarantees the recyclability of metal ions, thus facilitating the oxidation of the chlorinated organic compound. Therefore, it is postulated that the excellent catalytic performance of Co-S15 sample is associated with a high surface area, oxygen adspecies concentrations, good low-temperature reducibility and high quality 3D ordered mesoporous architecture [254-256].

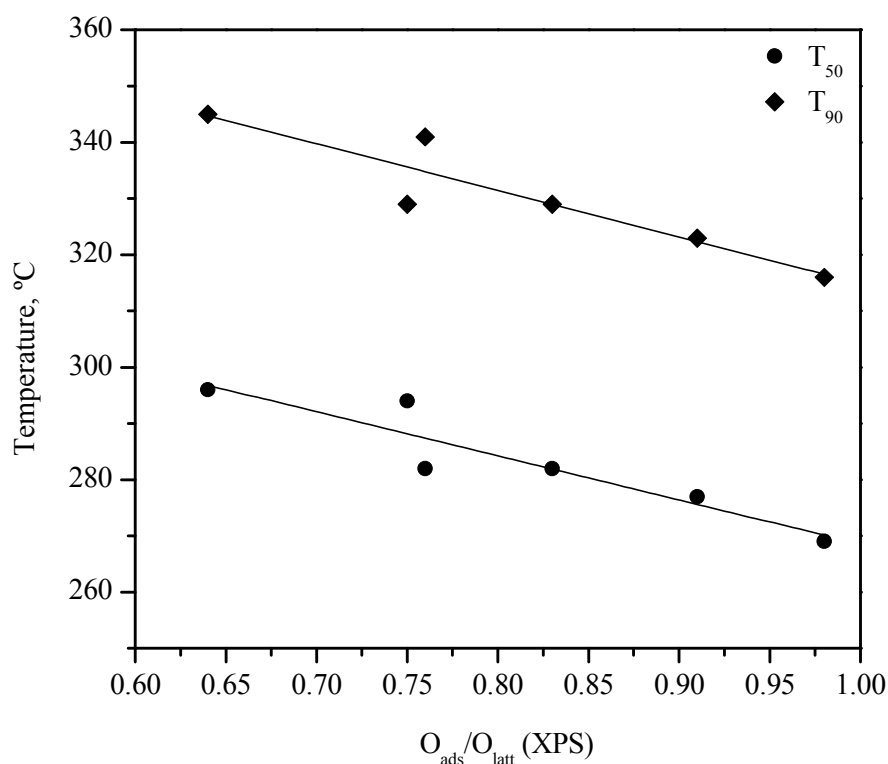


Figure 5.14. Correlation between the T_{50} and T_{90} values with the ratio of O_{ads}/O_{latt} of hard-templated Co_3O_4 samples.

In addition, the role of acidity in the oxidation of chlorinated compounds should be remarked as it has been stated that the acid sites can act as effective chemisorption sites, thus promoting the conversion of the chlorinated feed. The density of acid sites as well as the strong acid sites is in agreement with the catalytic activity order: Co-S15 > Co-S0.4 > Co-

S16 > Co-K6 > Co-SP except for the Co-S3 sample. In fact, the high acidity found for Co-S3 can justify its good performance at temperatures up to T₅₀ in spite of its lower surface area.

As an overall overview for the different methodologies to achieve cobalt oxides catalysts with diverse morphologies, the following order has been found: 3D ordered nanorods > wormhole-like nanorods > nanocubes > nanosheets > nanoparticles. Thus, it can be concluded that the morphology plays a key role in order to design active catalysts for the chlorinated compounds deep oxidation. Diverse authors claimed a different reactivity of cobalt oxides as a function of the morphology. They affirmed a superior catalytic depending on the dominantly exposed plane [254]. Hence, it can be established that the predominantly exposed planes are {112} in the Co₃O₄ nanosheets, {001} in the nanocubes, {110} in the nanorods and {111} and {001} in the nanoparticles. It is well considered that the arrangement of the surface atoms of the fcc Co₃O₄ nanocrystals varied among different crystallite planes. Therefore, it seems to be accepted that the predominantly exposed {110} planes, planes with high oxygen vacancies, are responsible for the high catalytic activity.

As in the previous chapter, activity data have been kinetically analysed with a simplified Mars-van Krevelen reaction rate equation (eq. 3.1). Only the kinetic behavior of 3D ordered rod-like (Co-S15 and Co-S-0.4) and wormhole-like (Co-S3 and Co-S16) homogeneous structures have been analysed. The activation energies derived from the plots in Figure 5.15 were relatively similar (60-70 kJ mol⁻¹) in most of the catalysts. This suggested that the reaction mechanism is essentially the same irrespective of the examined Co₃O₄ catalyst or the employed synthesis route. The values for the pre-exponential factor calculation and the apparent activation energy for the analysed cobalt oxide samples, as well as the regression coefficients, are included in Table 5.7.

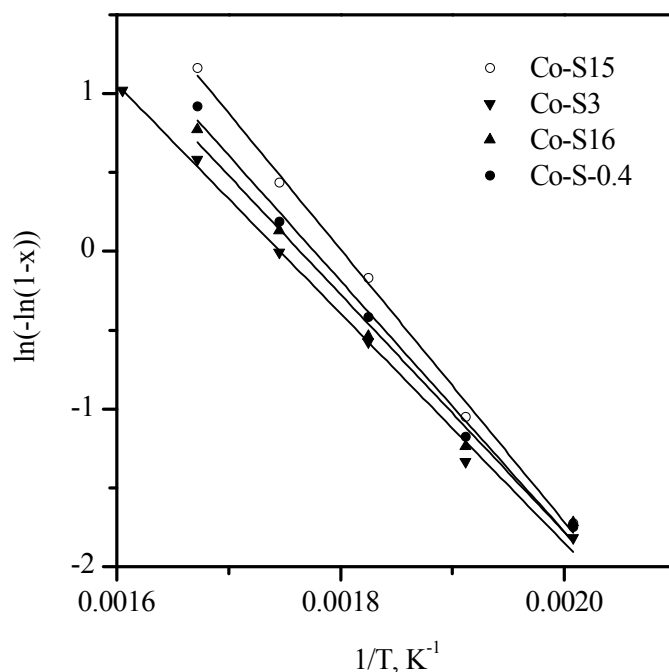


Figure 5.15. Pseudo-first order fit for the experimental data obtained over hard-templated Co_3O_4 samples.

Table 5.7. Pseudo-first kinetic parameters for the oxidation of DCE over hard-templated Co_3O_4 samples.

Catalyst	E_a , kJ mol^{-1}	$\ln[k_o(W/F_{A0})P_{A0}]$	r^2
Co-S15	69.9	15.1	0.99
Co-S3	60.9	12.7	0.99
Co-S16	62.7	13.3	0.99
Co-S-0.4	67.2	14.1	0.99

Figure 5.16 shows the relationship between the experimental conversion values and the conversion values dictated by the kinetic model (solid line). The results presented in this figure demonstrated that the proposed kinetic rate expression provided a reasonably

accurate data correlation over a wide range of temperatures investigated (200-500 °C). Only the data obtained at low temperatures showed a slight deviation. Figure 5.17 includes the evolution of the reaction rate calculated from the deduced kinetic parameters with temperature. In the studied temperature range it is undoubtedly observed that the Co-S15 sample shows the highest reaction rate, with the maximum at 275 °C. It is also noticed that the rest of the samples show a similar evolution of the reaction rate. The maximum reaction rate is achieved at temperatures at around 300 °C.

Chlorinated VOC oxidation gave rise to CO_2 , HCl and Cl_2 as major products. However, as discussed in the previous chapters, the combustion of chlorinated VOCs may be accompanied by the production of small amount of partially oxidised non desirable byproducts. In order to avoid the generation of this kind of byproducts, the selectivity of the samples has to be checked, as high activity with low formation of totally oxidised compounds is not enough to consider a catalyst suitable for the chlorinated hydrocarbons abatement. In other words, the catalyst must show a complete selectivity to carbon dioxide when high conversion is achieved by the studied sample (> 95%).

Hence, the product distribution of the hard-templated cobalt oxide catalyst (with a conversion near to 100%) has been analysed. CO_2 selectivity was complete and no traces of CO were observed at any temperature. Moreover, the most active sample (Co-S15) reaches 100% CO_2 conversion at 375 °C. These activity results contrasts with those obtained with other metal oxide catalysts, such as Mn_2O_3 and CeO_2 , where significant amounts of carbon monoxide are obtained. At lower reaction temperatures, although no CO was noticed, small amounts of highly chlorinated byproducts as vinyl chloride, carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene or dichloroethylene were detected.

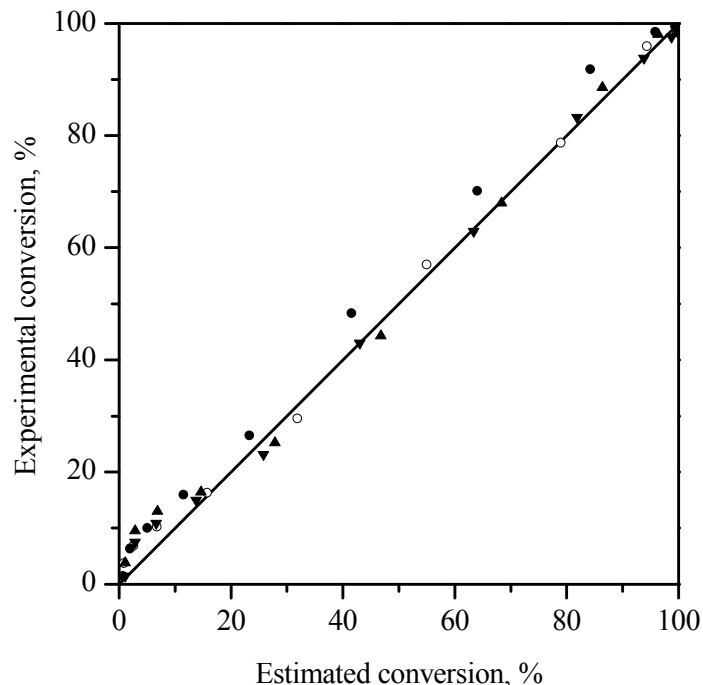


Figure 5.16. Comparison of experimental data (symbols) and computed values (solid lines) from conversions of the rate equation at different temperatures.

Chlorine balance of each sample during the catalytic test at 500 °C is shown in Table 5.8. Chlorine is only presented as HCl and Cl₂ as deep oxidation products at temperatures between 375 and 450 °C. These results are consistent with the expected absence of chlorinated byproducts at those temperatures. The temperature to reach the complete oxidation of the pollutant is consistent with the activity behaviour of the samples. Hence, The Co-S15 sample do not show any byproduct generation at 375 °C, with 100% CO₂ production, whereas the rest of the sample need 400-425 °C, except for the Co-S3 sample, which needs temperatures as high as 450 °C. The generation of large amounts of molecular chlorine is associated with the previously mentioned activity of Co₃O₄ in the Deacon reaction ($2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$). The

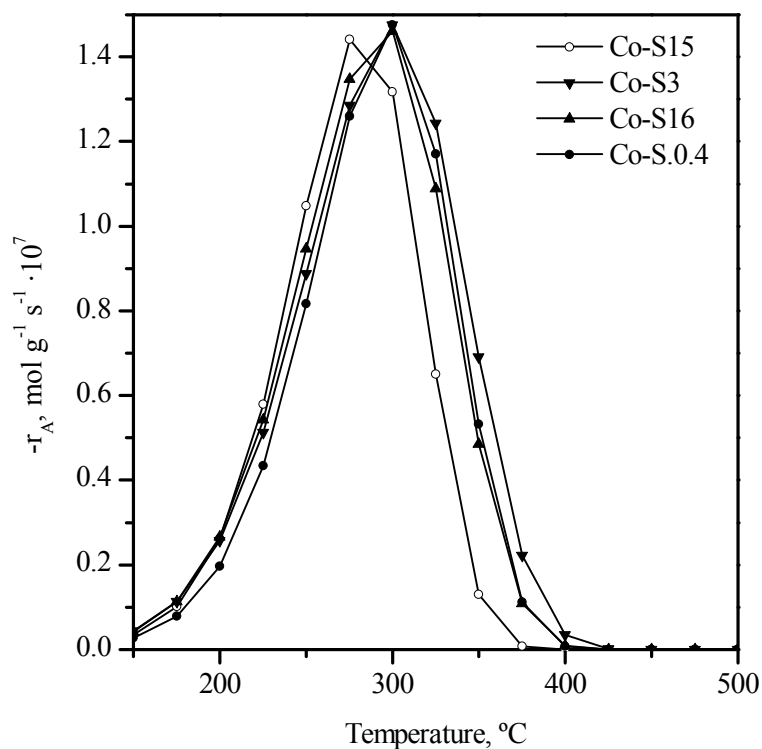


Figure 5.17. Evolution of the reaction rate as a function of temperature over hard-templated Co_3O_4 samples.

Table 5.8. Chlorine balance at 500 °C of hard-templated Co_3O_4 samples.

Catalyst	HCl, %	Cl ₂ , %
Co-S15	61	39
Co-S3	29	71
Co-S16	38	62
Co-K6	46	54
Co-SP	45	55
Co-S-0.4	59	41

relative abundance of HCl/Cl₂ in the exit stream increases with temperature (from 400 to 500 °C), as long as the equilibrium of the Deacon reaction is shifted towards Cl₂/HCl production. Thus, Co-S15 sample produces the highest amount of HCl at 500 °C.

Finally, attention has been paid to examining the stability of the most active Co-S15 sample when operating at constant temperature during a relatively prolonged time on stream (120 h). An operation temperature of 325 °C (with a conversion well below 100%) has been selected which is suitable for observing eventual changes of the catalyst performance. Results shown in Figure 5.18 revealed a relatively stable conversion at about 90% and 90% selectivity to CO₂. It is observed that a slight loss of activity occurs during the first reaction interval. The conversion remains roughly stable after operating for 20 h.

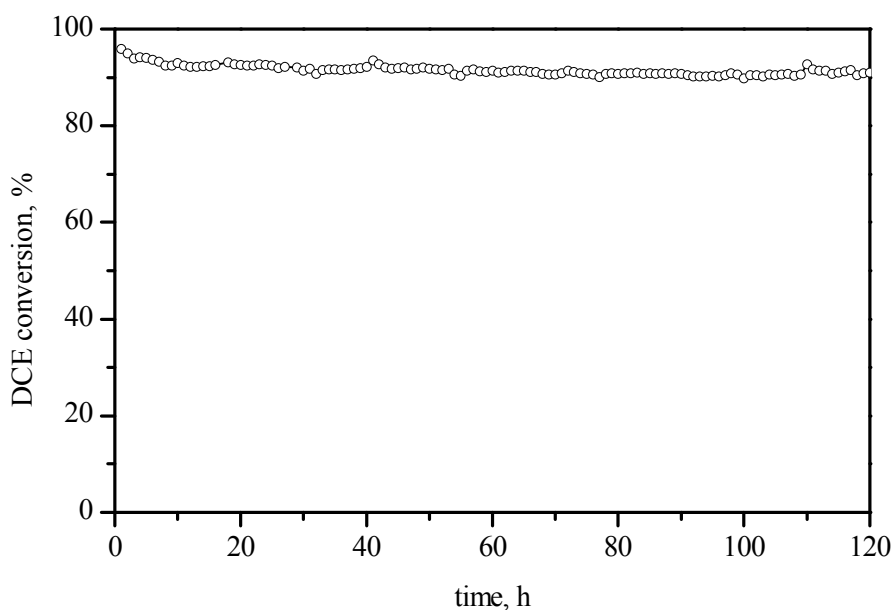


Figure 5.18. Stability in DCE oxidation at 325 °C over Co-S15 sample for 120 h.

The used Co-S15 catalyst has been characterised by BET measurements, XRD and SEM-EDX. The BET surface area has decreased by 19% and Co₃O₄ crystallite size has enlarged by 14%. On the other hand, SEM analysis has revealed that the obtained rod-like structures derived from silica mesopores are preserved. Moreover, no evidence of the formation of CoO, with an expected lower catalytic activity, is noted. Finally, EDX analysis indicates the presence of small amounts of Cl on the sample, about 1.5%. Expectedly, these minor changes do not seem to strongly influence the performance of the catalyst.

5.4. METHANE COMBUSTION OVER OPTIMISED COBALT OXIDE CATALYSTS

As a final step of this research work, the attention was focused on the analysis of the versatility of the designed cobalt oxide catalysts for the abatement of another highly recalcitrant organic pollutant such as methane. It is widely accepted that the oxidation process not only depends on the intrinsic properties of the used catalysts but also on the chemical nature of the compound to be abated. As aforementioned, chlorinated compounds and methane are considered to be highly resistant to oxidation in comparison with other organic pollutants, such as alcohols, ketones, ethers, aldehydes, and aliphatic and aromatic hydrocarbons. Methane, which is not strictly considered as a volatile organic compound, is a very chemically stable compound since it has no C-C bounds. This makes methane noticeably more difficult to destroy than other alkenes with C-C bounds in their chemical structure.

In addition to provide insights into the suitability of the nanostructured catalysts for oxidising this pollutant, it must be pointed out that methane is commonly present in the vent gases from coal mining and in the exhaust gases from natural gas engines [257,258]. Therefore, there is a marked interest in the scientific community for methane clean-up processes from a practical point of view. Thus the most active samples belonging to each of the three examined synthesis routes, namely bulk

catalysts prepared by both soft- and hard-templating and SBA-15 supported catalysts, were investigated. Attention was then paid to examining the performance of Co-C1 and Co-S1 (soft-templated samples), Co-S15, Co-S-0.4 and Co-S16 (hard-templated samples) and 50Co/SBA (supported samples). In this latter case, 50Co/SBA has been selected instead of 30Co/SBA since the oxidation ability of this type of catalysts was expected to largely depend on the cobalt loading.

The selected operation conditions for examining the catalytic behaviour for methane oxidation were selected on the basis of those encountered in the real flue gases where this pollutant is typically found. Hence, the nominal molar concentration was fixed at 2% (comparatively much higher than that used for DCE oxidation) while the oxygen concentration was set at 10%. The rest of the operating conditions remained similar as those examined in case of DCE combustion, with a total gas flow rate of $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and a gas hourly space velocity of $30,000 \text{ h}^{-1}$ (with a mass of catalyst of 0.85 g). The particle size was, however, significantly lowered to the 0.08-0.16 mm range, in order to prevent internal temperature gradients. The reaction unit used was similar to that utilised for the studies of the oxidation of the chlorinated compound. Alternatively a different analytical instrument (micro-chromatograph coupled to TCD) was used for analysing the evolution of main reaction species (methane, oxygen and carbon oxides).

The light-off performance of the catalyst was investigated in the 150-500 °C temperature range. Results are included in Figure 5.19. In line with the results found for DCE, the Co-S15 sample exhibited a very good behaviour, thus reaching a 90% conversion at temperatures as low as 375 °C. With a significantly lower activity a set of three samples with a relatively similar activity was found. This included Co-C1, Co-S16 and Co-S1, thus giving with a conversion of about 80% at 400 °C. At higher temperatures the Co-S1 catalyst was not able to provide a higher conversion, which pointed out a considerable deactivation with temperature. Finally both Co-S-0.4 and particularly the supported catalyst (50Co/S15) displayed the poorest performance, although the

conversion values given by Co-S-0.4 were quite acceptable in the low-temperature range. Anyway none of these samples achieved a total conversion of methane at 500 °C (only 80% conversion was attained) [123]. As for selectivity concerns, it should be remarked that all the samples were 100% selective towards CO₂ formation irrespective of the reaction temperature.

The trend of the samples activity for methane oxidation confirmed the individual trends observed in DCE oxidation for hard-templated samples (a better behaviour of 3D ordered nanorods –Co-S15– compared with 3D wormhole-like nanorods –Co-S16 and Co-S-0.4) and for soft-templated samples (a better performance of nanocubes –Co-C1– with respect to nanosheets –Co-S1). Likewise, the 50Co/SBA sample was the catalyst with the poorest activity for both recalcitrant pollutants. In view of the results (with the following trend: Co-S15 > Co-C1 > Co-S16 > Co-S1 > Co-S-0.4 > 50Co/SBA), the activity in methane oxidation was also controlled by high $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ ratios and a relative high surface area. Both properties appeared to be suitably combined in the Co-S15 sample (0.98 and 83 m² g⁻¹, respectively).

The analysis of the catalytic stability of the samples was studied by the following approach. Thus, the same sample used in the light-off tested (with 500 °C as the highest reaction temperature level) was cooled down to a specific constant temperature, and then the activity was monitored with time on line, during a time interval of 80 hours. The value of this constant temperature varied depending upon the observed activity in the light-off runs. Hence, a value of 400 °C was selected for Co-S15, Co-C1, Co-S16 and Co-S1 sample (corresponding to a conversion in the 80-95% range) while the Co-S-0.4 and 50Co/S15 catalysts were investigated at a substantially higher temperature, namely 475 °C (corresponding to a conversion of around 80%). Table 5.9 compares the conversion values at these two selected temperatures during the light-off tests and during the stability tests for 80 hours.

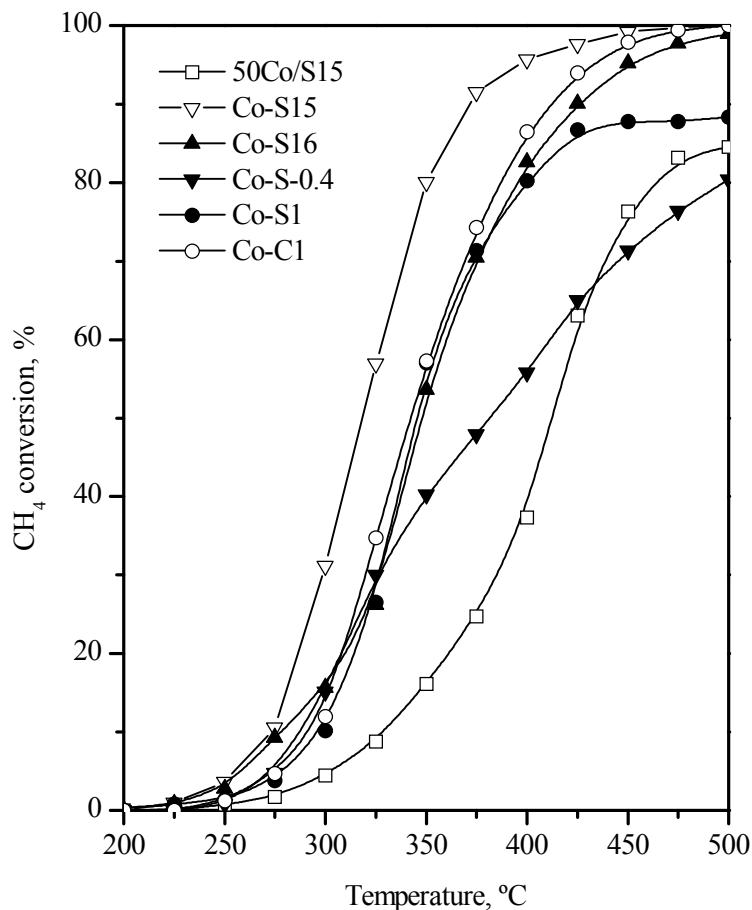


Figure 5.19. Methane conversion over optimised cobalt oxide catalysts.

The most striking observation was the notable difference in conversion at the same temperature for most of the cobalt catalysts. Since all the samples were stabilised by calcination at 500 °C, the reason for such a decrease in activity should be probably sintering of the metal oxide catalyst due to hot spots on the surface of the samples caused by the oxidation reaction in the high temperature range 400-500 °C of the light-off test [259-261]. Note that the oxidation of methane is highly exothermic. This loss of activity was very marked in the case of the Co-S15 sample since conversion, during the prolonged catalyst activity

test, the methane conversion decreased from 96 to 50%. Interestingly, the nanocube-shaped sample exhibited a relatively small change in conversion (from 87 in the light-off run to 80% in the stability test). This suggested a noticeably higher thermal stability of this nanocatalyst.

Table 5.9. Activity results of the optimised cobalt oxide catalysts.

Catalyst	Conversion in the light-off run, %		Conversion in the stability test, %	
	400 °C	475 °C	400 °C	475 °C
Co-S1	80	88	40	-
Co-C1	87	97	80	-
50Co/SBA	37	83	-	63
Co-S15	96	100	50	-
Co-S16	83	98	69	-
Co-S-0.4	56	76	-	62

Figure 5.20 illustrates the variation of conversion with time on stream. While assuming that the catalysts underwent sintering to a variable extent depending upon the investigated sample, it was also true that a good stability was seen for Co-C1, Co-S16, Co-S15 and Co-S1 samples (samples tested at 400 °C, and listed according to the observed activity trend). In contrast, both 50Co/S15 and Co-S-0.4 catalysts (samples examined at 475 °C) showed a significant decrease in conversion in the 20-40 h time interval, to then reach a stable conversion.

On the basis of these activity data found for methane oxidation it is clear that an exhaustive characterisation of the post-run samples is required in order to explain their particular behaviour. Hence, the catalysts were examined by a wide number of analytical techniques, mainly EDX, TGA-MS, BET measurements, XRD and SEM. Firstly the presence of surface carbonates that could eventually block the pores of the catalysts was ruled out by EDX. As for the formation of carbonaceous deposits on the surface this was investigated by dynamic

thermogravimetry up to 700 °C followed by mass spectrometry. No apparent change in weight was noticed. However, more relevant alterations in both the textural properties and the crystallite size were observed.

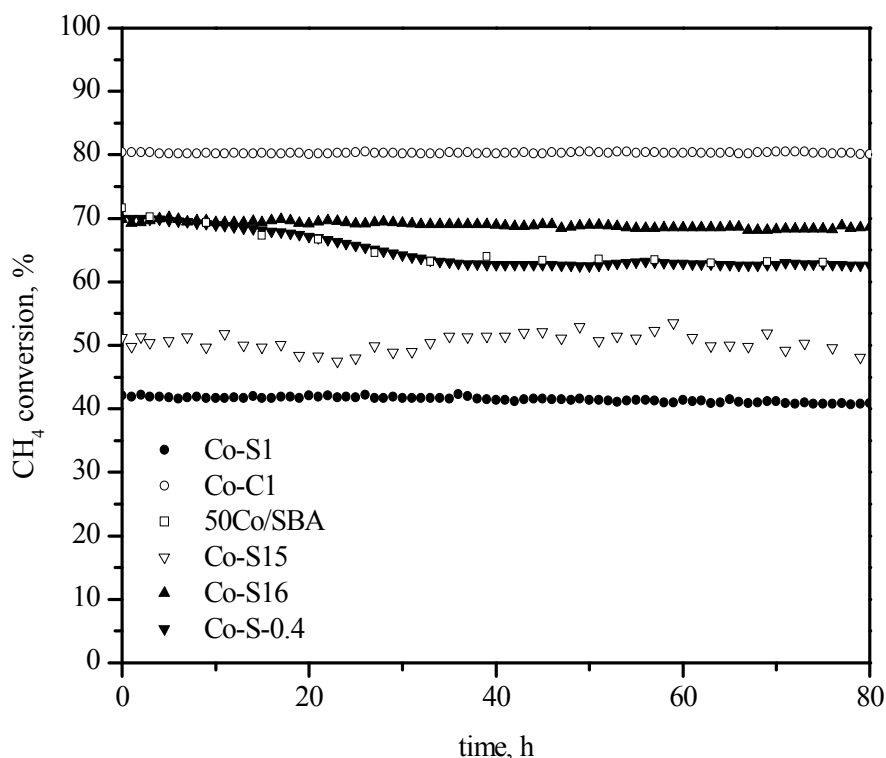


Figure 5.20. Stability tests on methane conversion over different cobalt oxide based catalysts.

Table 5.20 lists the BET surface area, pore volume, pore size along with the crystallite size estimated by XRD. All the samples exhibited a marked decrease in surface area of 12-50%. Expectedly the smaller loss was noticed by the silica supported catalyst (50Co/SBA) due the high thermal stability of the matrix. Among the bulk catalysts the best behaviour was observed for the nanocube-shaped catalyst with a decrease by only 20% (from 33 to 26 m² g⁻¹). In contrast, Co-S1 Co-S15,

Co-S16 and Co-S-0.4 catalysts were more affected (32-50%). The extent of the impact on the surface was in agreement with that noticed for the average pore size. Thus a slight increase from 61 to 66 nm was seen for 50Co/SBA, and from 225 to 258 nm for the Co-C1 catalyst.

Table 5.10. Textural and structural properties of samples used for methane combustion.

Catalyst	BET surface, m ² g ⁻¹		Pore volume, cm ³ g ⁻¹		Average pore diameter, Å		Crystallite size, nm	
	fresh	used	fresh	used	fresh	used	fresh	used
	Co-S1	16	10	0.16	0.06	345	247	42
Co-C1	33	26	0.21	0.19	225	258	23	36
50Co/SBA	319	280	0.44	0.46	61	66	16	27
Co-S15	83	41	0.25	0.23	163	194	16	25
Co-S16	123	73	0.26	0.23	67	110	12	15
Co-S-0.4	62	42	0.13	0.11	55	88	29	35

For comparative purposes Figure 5.21 and 5.22 include the N₂-adsorption isotherms and the pore size distribution of the fresh and used samples. A closer inspection to the latter graph evidenced that the Co-C1 and 50Co/SBA samples reasonably preserved their pore size distribution quite well with minimal changes. In the cases of Co-S16 and Co-S-0.4 samples, the profile of the spent sample tended to show a decrease and shift in the pore width towards larger values. However, this alteration was much more marked for the Co-S15 and Co-S1 samples. Thus, for the Co-S15 catalyst an important decrease of the smaller pore sizes (3.6 nm) and the formation of larger pores were found (at around 15 nm). A similar behaviour was evident for the Co-S1 sample. Again the generation of smaller pores was noticed (at around 2 nm) along with an important increase in pore size (at around 50 nm). Particularly relevant was the observed low pore volume of this sample [98,262].

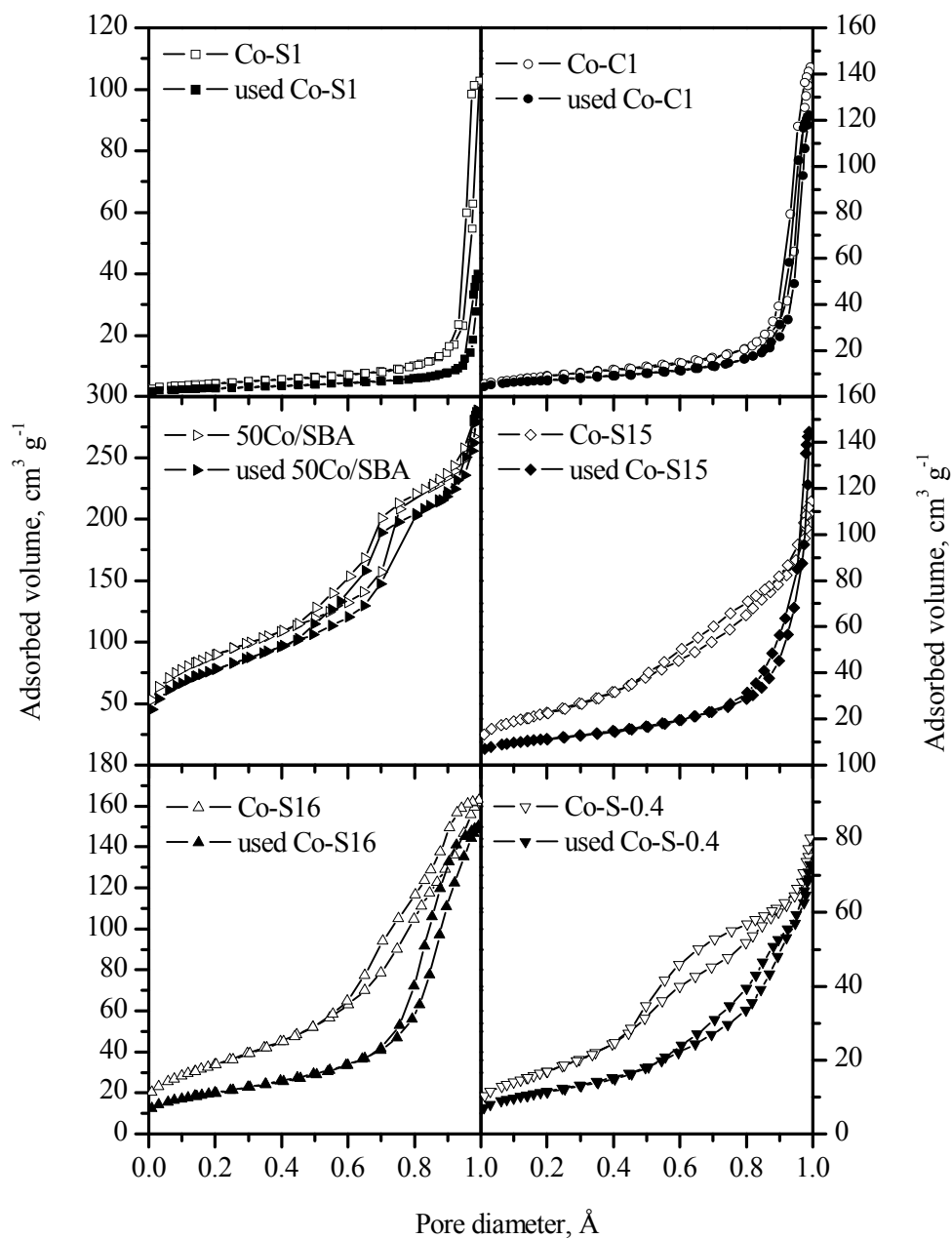


Figure 5.21. Isotherms of samples used for methane combustion.

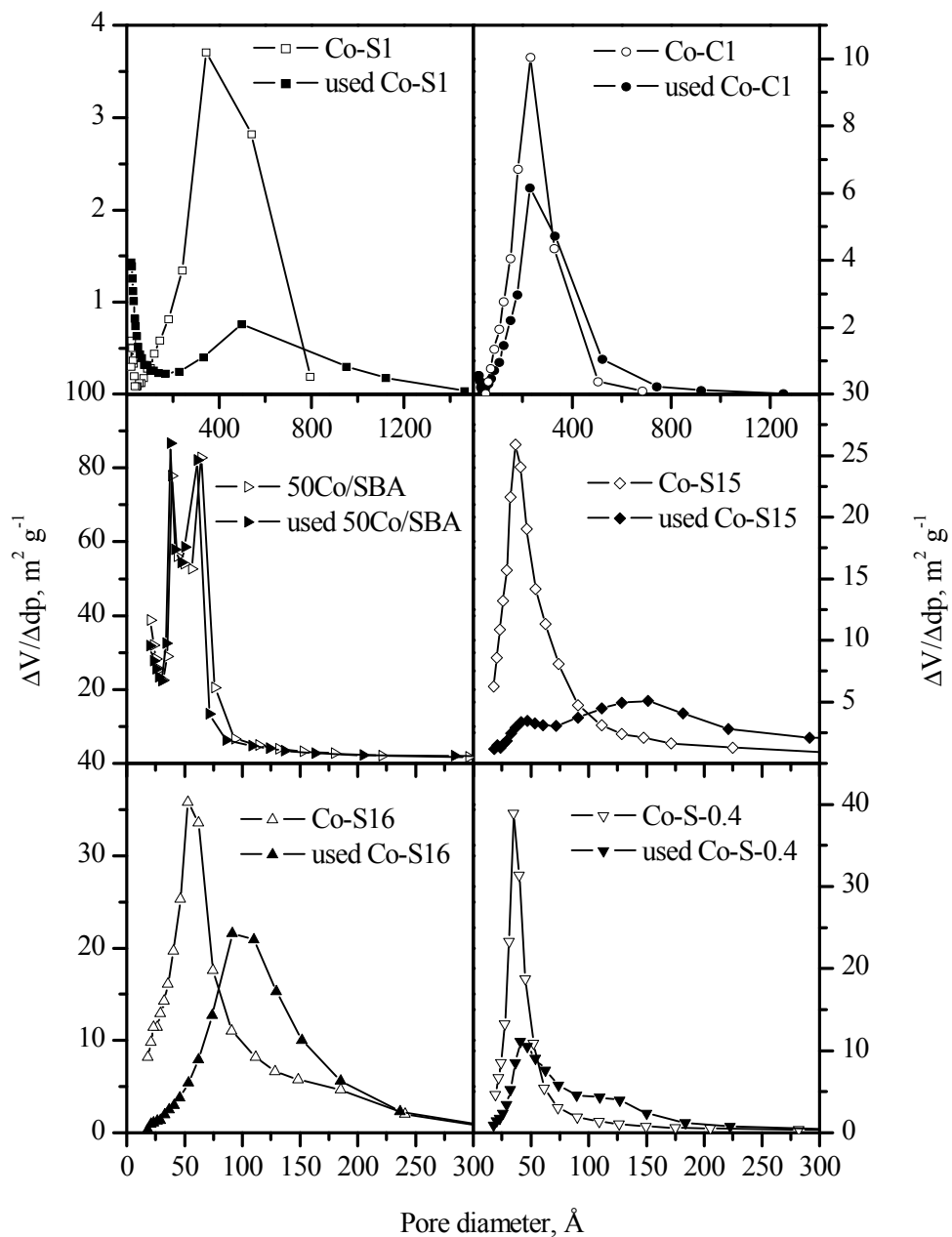


Figure 5.22. Pore size distribution of samples used for methane combustion.

Figure 5.23 shows the relative difference in conversion (between the light-off test and the stability test) at 400 °C as a function of the relative loss of surface area. The results suggested a gross, but significant, relationship between these two parameters [263-265].

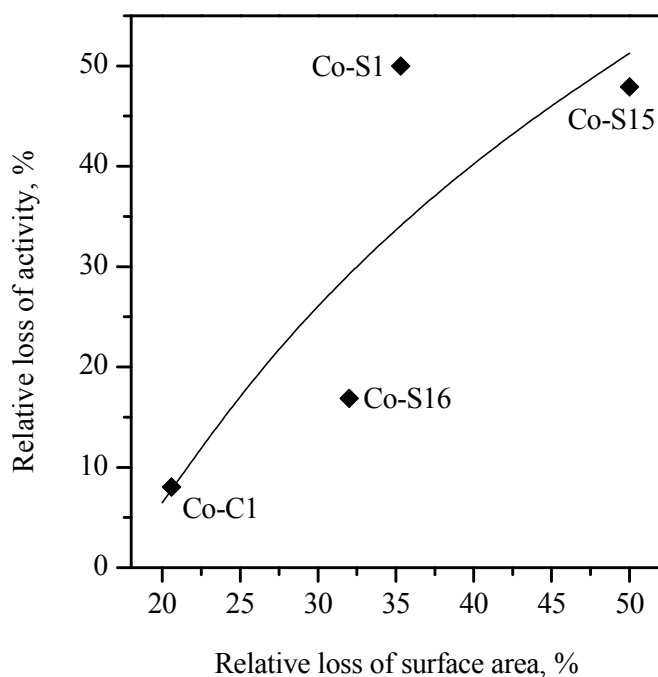


Figure 5.23. Dependence between the loss of activity at 400 °C and the relative loss of surface area for samples used for methane combustion.

On the other hand, XRD analysis did not reveal the formation of the CoO phase. However, it clearly pointed out that a considerable growth of crystallites was evident in the samples, in 20-77% range (Table 5.10). In agreement with the results from the textural analysis, the Co-S16 and Co-C1 samples exhibited the smallest change in crystallite size (20-33%). Thus, the size was enlarged from 12 to 15 nm for Co-S16 and from 23 to 36 nm for Co-C1. In contrast, a very severe sintering by 77% was noticed for the nanosheet-shaped Co-S1 sample. Similarly to Figure

5.24 a marked dependence between the loss of activity and the extent of sintering was clearly evidenced [263].

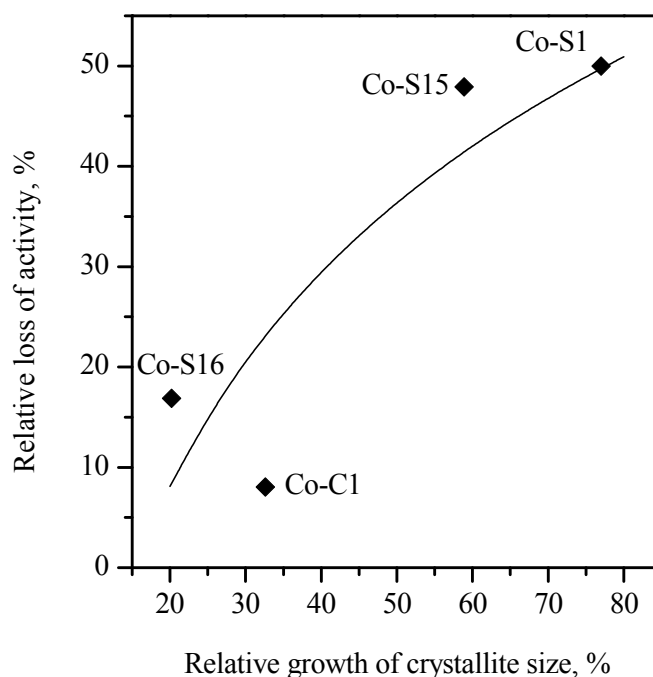


Figure 5.24. Dependence between the loss of activity at 400 °C and the extent of sintering for samples used for methane combustion.

In addition to analysing the eventual partial collapse of the structure and the sintering of the oxide phase, it is necessary to evaluate if the observed changes in textural properties and crystallite size are also accompanied by a change in the morphology. In other words, it seems relevant to analyse the thermal stability of the nanostructure of the sample against eventual excursions of the surface temperature during reaction. Figure 5.25 includes the SEM images of the six investigated samples (those examined at 400 °C, namely Co-S1, Co-C1, Co-S15 and Co-S16) and (50Co/SBA and Co-S-0.4 tested at 475 °C). In the cases in which remarkable changes have been found with respect to the fresh

counterparts, the image of the latter samples has been included for an easy comparison. Thus, while the initial morphology of the Co-C1 Co-S16 and Co-S-0.4 samples was preserved to a large extent, the images of the Co-S1 and Co-S15 catalysts revealed appreciable alterations. Hence, the shape of the nanosheets in the Co-S1 catalyst became more irregular and with ill-defined limits of the prism. As far as the Co-S15 sample, with an original nanorod-like morphology, was concerned, it seemed that the shape lost its homogenous aspect resulting in more

To sum up, it could be concluded that although the Co-S15 sample apparently showed the best behaviour for methane combustion as revealed by the light-off test, however it exhibited a very high susceptibility to hot spots on the surface. This made this catalyst (with a very good performance for DCE oxidation) not suitable for highly demanding oxidation reactions such as methane combustion. By contrast, the nanocube-shaped sample evidenced a marked resistance to sintering with a relatively controlled loss of surface and increase in crystallite size. This was in turn connected with a high thermal stability of its morphology.

5.5. GLOBAL VIEW AND CONCLUSIONS

A series of bulk cobalt oxide were synthesised via a hard template, where the silica matrix is filled with a cobalt precursor, leading to a controlled growth of the Co_3O_4 inside the pores, with the objective of obtaining massive highly ordered structures. Multiple cobalt incorporation variables were studied, employing different silica templates, such as SBA-15, SBA-3, SBA-16, KIT-6 and SACOP. Only with the SBA-15 silica desired 3D ordered nanorod structures were successfully achieved, as wormhole-like mixed structures were achieved in the rest of the samples.

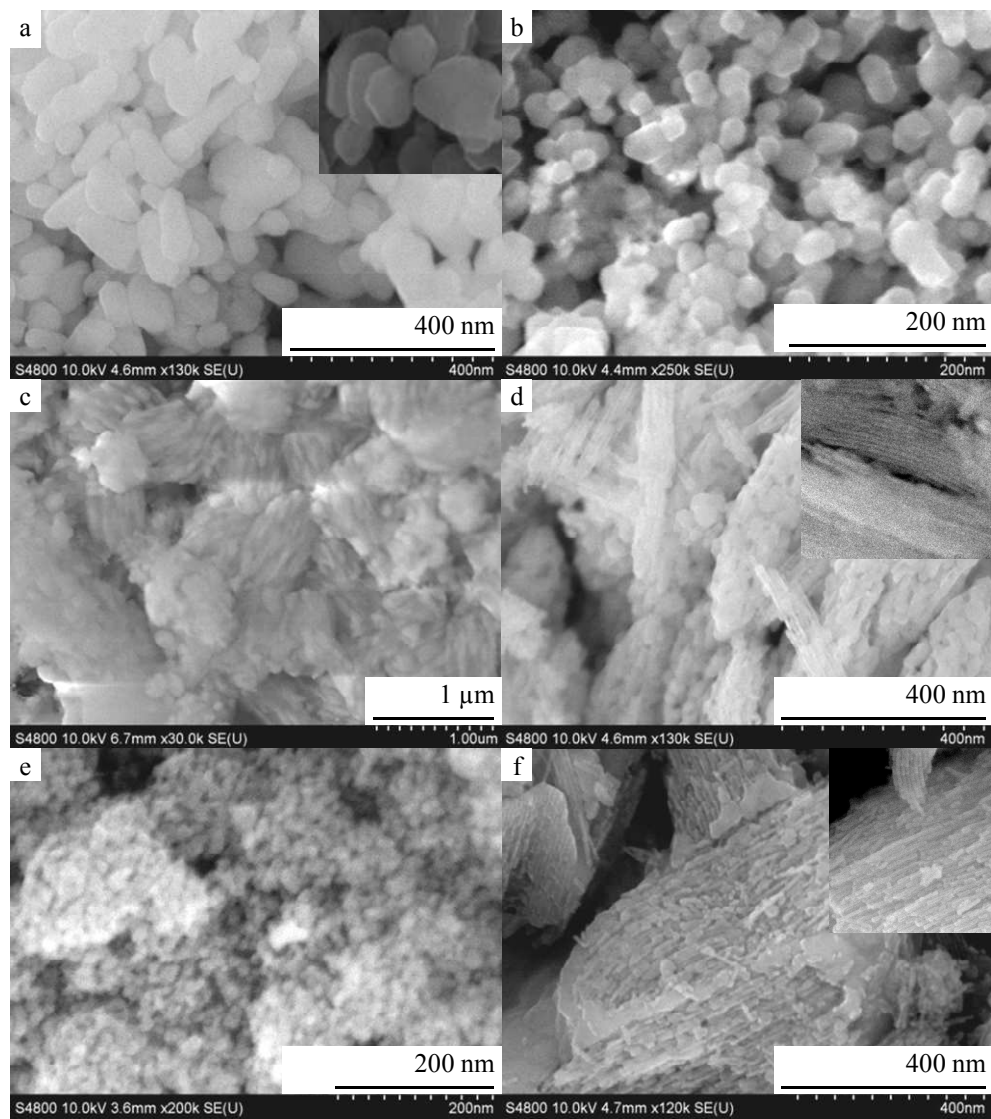


Figure 5.25. SEM images of samples used for methane combustion: a) Co-S1, b) Co-C1, c) 50Co/SBA, d) Co-S15, e) Co-S16 and f) Co-S-0.4.

The analysis of textural properties reveals greatly enhanced available surface areas in comparison with bulk Co_3O_4 samples synthesised in previous chapters. Thus, better accessibility of the reactants to the redox centres is allowed. The XPS analysis evidences higher Co^{2+} and adsorbed oxygen species in the surface of 3D structures, which may play an important role in the catalytic behaviour of these samples. Moreover, the hydrogen consumption rates at low temperatures in TPR analysis confirm the same trend and the importance on the oxygen vacancies. The acidity of 3D structures per square meter is also enhanced in comparison with the rest of the samples.

As expected, hard-templated samples, with high surface areas and enhanced redox properties presented a good activity in deep DCE oxidation with adequate selectivity to totally oxidised products at 375 °C. This behaviour is due to the optimisation of the synthesis route, by suitably combining the chemical properties found in catalysts in Chapter 3 and the textural and structural properties of samples in Chapter 4. The kinetic analysis confirms that oxidation of chlorinated VOC on all cobalt oxide catalysts prepared obeys the Mars van Krevelen pseudo first order mechanism. Finally, the most active hard-templated catalyst (Co-S15) has a noticeably stability when it operates for long hours, maintaining 90% DCE oxidation at only 325 °C with no relevant physico-chemical changes in the sample.

Finally, methane combustion was carried out over the best samples obtained in each chapter. Their activity in methane combustion agrees with the results obtained for DCE oxidation, as the most active is also the Co-S15 catalyst, prepared by a hard-template route. Other hard-templated catalysts, as well as the bulk Co-C1 sample, also show promising activity in case of deep methane combustion. However, stability test shows high sinterisation of the cobalt oxide crystallites, which results in a marked loss of conversion during the first reaction time interval. Only the sample Co-C1 exhibited a good thermal stability with high CH_4 conversion when operating prolonged time.

Chapter 6

SUMMARY AND CONCLUSIONS

6. SUMMARY AND CONCLUSIONS

6.1. SUMMARY

Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) are common industrial solvents and by-products from the manufacture of chlorinated chemicals such as plastics. These recalcitrant, environmentally hazardous compounds are often carcinogens and mutagens and may deplete stratospheric ozone and are responsible for tropospheric ozone and photochemical smog formation. However, since for a variety of applications chlorinated hydrocarbons are still indispensable, techniques to avoid or reduce emissions of these compounds have to be developed. Cl-VOCs are a wide class of solvent commonly found in industrial waste streams and constitute a major source of air and groundwater pollution. Among the Cl-VOCs emitted in industrial waste gas streams, 1,2-dichloroethane has been chosen as model compound.

On the other hand, methane is a very important greenhouse gas (GHG). Even this compound is naturally produced, it is also widely emitted by the human activity. It is largely employed in all kinds of combustion processes where natural gas is involved, as for reforming processes for hydrogen production. Methane is also involved in biogenic processes, with emissions in the agriculture sector.

Environmental legislation is indeed posing increasingly stringent standards on VOC and GHG emissions, the satisfaction of which requires significant improvement in the efficiency of removal technologies. Also public and corporate pressure and the drive towards clean technology in the chemical industry have attracted considerable concerns on emissions control of these types of atmospheric pollutants. When the recovery of these compounds is not desired or economically feasible, catalytic abatement of Cl-VOC and CH₄ containing waste gases (i.e., total oxidation of trace amounts in air-rich gas streams) is one of the most important air pollution control techniques. For many years, thermal incineration has been considered to be one of the most effective

control processes. However, in the last decades, catalytic oxidation has received increased attention. The use of a catalyst opens up a different reaction pathway and allows oxidation to proceed at lower temperatures, which results in three technical advantages: lower energy requirements, diminished formation of NO_x , and lower capital costs (due to the more compact design and lower insulation needs). In the last years, cobalt (II,III) oxide (Co_3O_4) has been satisfactorily employed as oxidation catalyst due to its redox cycle which allows an easy oxygen exchange with the surroundings, enhancing this kind of clean-up processes.

The technical problem of depollution of diluted VOC waste streams by chemically catalysed reaction basically consists of three different aspects: activity, selectivity, and durability. One of the main goals when designing a catalyst is to find a composition that lowers the temperature required for the abatement of pollutants. Furthermore, the reaction pathway over the catalyst should lead to complete oxidation products, i.e. CO_2 , H_2O and HCl/Cl_2 if chlorinated hydrocarbons are burnt. Catalyst stability and durability are as important as activity and selectivity since the properties have to remain constant with the reaction time in order to fulfil the international environmental regulations and to be economically more attractive. This is the main objective of this research work: design of a multifunctional catalyst for the efficient oxidation for different compounds, as 1,2-dichloroethane (a Cl-VOC model compound) and CH_4 .

Even the Co_3O_4 is a material with good redox properties for oxidation processes, this material suffered a large sintering which worsened its catalytic properties. Hence, the main objective of the thesis is the synthesis of a cobalt oxide material with a controlled nanostructure and promoted catalytic properties for the deep oxidation of recalcitrant pollutants.

In Chapter 3 several attempts to improve the physico-chemical properties of the cobalt spinel have been studied by employing soft

template hydrothermal methods. The scope is the synthesis Co_3O_4 with different structures in order to favour the generation of oxygen vacancies in the oxide structure, which in turn, results in a higher mobility of oxygen species. Three different cobalt oxides morphologies were attempted: nanorods (1D morphology), nanosheets (2D morphology) and nanocubes (3D morphology). Although the desired shapes were not successfully obtained in all the samples, the resulting catalysts have indeed good catalytic properties. Especially, the nanocube-shaped samples exhibited a high concentration of surface adsorbed oxygen species, promoted by a defective structure with high $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ratios. The acidity studies revealed a clear dependence of Lewis acidity with the available surface, and thus a higher acidity for Co-C1 sample. The samples showed acceptable surface area, but unfortunately, the physical properties of this kind of catalysts still remain far from desired values. The 3D morphology resulted in a highly active behaviour in DCE oxidation, with a large yield of deep oxidation products (CO_2 , HCl and Cl_2). The kinetic analysis of activity data suggested a Mars-van Krevelen mechanism. The stability of the best sample was also examined, thus revealing an optimum behaviour, since it presented a constant conversion (80%) during 120 h-time on stream.

The study of soft-templated samples evidenced a good relationship between the adsorbed surface oxygen species and the catalytic performance in DCE oxidation. Moreover, these properties were limited by a relatively low available surface area. On the other hand, rod-like morphologies could not be tested, as the morphology reached in the precursor was not preserved during the calcination step. For these reasons, the cobalt oxide was supported in order to, on one hand, increase the dispersion and available surface area and, on the other hand, to cast the oxide inside the pores with a rod shape.

Initially, the SBA-15 type ordered mesoporous silica was selected as a hard template. Next, the optimal loading of cobalt oxide deposited on the SBA-15 silica was studied. Thus, catalysts with variable oxide load between 10 and 50% were prepared. These samples obviously exhibited

a considerably higher specific surface area with respect to bulk oxides. The synergy between the silica and the metal oxide was studied by pyridine adsorption FT IR analysis. It was noticed that the cobalt ions are deposited on silanol groups of the support, exchanging the Brønsted acid sites of the silica for Lewis acid sites of the Co_3O_4 . In this case, although the physical properties of the synthesised samples were greatly enhanced, the chemical properties were poorer than in the soft-templated samples due to the lower cobalt oxide content and its confinement in the pores of the silica. The supported samples with loadings higher than 30% presented an adequate catalytic activity on DCE abatement and CO_2 formation. Complementarily, FT IR data on dichloropropane conversion with and without air evidenced the participation of cobalt oxide lattice oxygen species during the reaction. Finally, pyridine adsorption over post-run samples revealed a Brønsted acidity increase owing to the presence of chlorine atoms, which indeed avoid an apparent deactivation as shown during stability tests.

The analysis of SBA-15 supported samples indicated the benefits of employing the silica, enhancing the textural and structural properties and casting the cobalt oxide filled in the pores. On the other hand, the benefits of templated samples on redox properties was previously checked. Therefore, a third route based on hard-templating was examined with the objective of preparing high surface bulk Co_3O_4 with an expected rod-like morphology. In this way, after deposition of the spinel on the support, the silica matrix was removed using a NaOH solution. The potential of this alternative methodology was thoroughly investigated by using various silica templates (SBA-15, SBA-3, SBA-16 and KIT-6) and an alternative silica with cobalt in the framework. Also the effect of the Co/Si ratio was examined.

Only when the SBA-15 template was used rod-like 3D mesoporous structures were achieved, while the rest of the samples presented wormhole-like or mixed structures. With this technique, the catalytic properties of hard-templated samples were clearly enhanced, as this kind of samples presented better physical properties than soft-

templated samples, with surface areas between 60 and 120 m² g⁻¹. The redox properties were also promoted in comparison with SBA-15 supported samples. Especially 3D structures obtained with SBA-15 matrix, presented a good acidity and a greater amount of adsorbed oxygen species, intimately related to a higher presence of Co²⁺ species at the surface. These properties play an important role in the catalytic behaviour of the samples, with a noticeably high activity in deep DCE abatement with complete formation of CO₂ at temperatures as low as 375 °C. The Mars-van Krevelen mechanism for DCE oxidation was confirmed over any kind of cobalt oxide catalyst. Activity, selectivity and stability results proved the Co-S15 sample as the catalyst with the best performance in Cl-VOC oxidation.

Finally, the best catalysts obtained by each employed preparation method were tested in methane combustion, which was another objective of the thesis. With these experiments it was confirmed that the best catalysts obtained by using a templating route, both liquid and solid matrixes, are also suitable for the removal of methane at low temperatures (500 °C). However, when the catalysts operate for long time, the activity significantly decreases due to a large sintering of the crystallites, and thus active surface area loss. In this way, Co-C1 proved to be the most stable sample on methane oxidation, when operating for prolonged time on stream.

6.2. MAIN CONCLUSIONS

In view of the combined results of the characterisation and catalytic behaviour of the different prepared catalysts, the most relevant conclusions previously presented at the end of each chapter are summarised:

1. When using a soft-templated synthesis route, especially for a cube-like morphology, a highly defective Co₃O₄ structure may be achieved, which involves a high concentration of oxygen vacancies at the surface in agreement with a favoured presence of Co²⁺

species. These all properties have a beneficial impact on reducibility at low temperatures and, in turn, on the catalytic activity in chlorinated VOC oxidation, thereby showing a morphology-dependent effect. These oxygen vacancies act as active sites since their replenishment is achieved by highly mobile oxygen species (O^{-2} , O^{2-} , O_2^{2-}) coming from the surface that ultimately oxidise the chlorinated hydrocarbons.

2. Cl-VOC activity data reasonably correlate with a simplified Mars-van Krevelen equation reaction rate in excess of oxygen. A comparable activation energy ($53\text{-}60\text{ kJ mol}^{-1}$) is deduced for all the synthesised samples. As for product distribution it must be pointed out that most of Co_3O_4 catalysts are highly selective to CO_2 . At $400\text{ }^\circ\text{C}$ no other oxidation by-products are detected, only CO_2 , HCl and Cl_2 are produced. Finally it is worth noting that this optimised sample (with nanocube morphology) is stable with time on stream (120 h) and no relevant physico-chemical changes are observed.
3. The incorporation of the cobalt oxides into the pores of a SBA-15 silica support prevents the excessive growth of the cobalt oxide crystallites with temperature and thus improves their redox properties. Hence, in the samples with higher cobalt oxide loading the small pores are filled with smaller oxide particles, while large pores can provide a network for fast diffusion of reacting molecules and products.
4. Surface OH groups (silanols) of SBA-15 silica are involved in the supporting process, possibly acting as grafting points in the impregnation procedure. Nevertheless, even at the highest cobalt oxide loadings (40-50wt% CoO_x), silanol groups are still present at the catalyst surface. TEM and FTIR skeletal analysis evidenced the formation of different CoO_x species. Cobalt oxide incorporation has a deep influence on the acidity of the catalysts, by adding

Lewis acidic sites corresponding to exposed Co ions. At the same time, the medium-weak Brønsted acidic sites of the support are reduced in amount. The Brønsted-to-Lewis acidity distribution changes depending on the cobalt loading.

5. Catalysts possessing cobalt oxide loadings higher than 30wt% presented an adequate activity for the deep DCE oxidation toward carbon dioxide, hydrogen chloride and chlorine. It is believed that the reaction was markedly accelerated owing to the simultaneous participation of the acid sites (where the chlorinated feed was efficiently adsorbed) and the redox sites (oxidation of the adsorbed feed with lattice oxygen anions).
6. FTIR data on dichloroalkane oxidation evidenced that lattice oxygen species are mainly involved in the Cl-VOC combustion, likely through a Mars-van Krevelen mechanism. An optimum balance between acidic properties (weak Brønsted acidity of the silica support and Lewis acidity of the cobalt oxide particles) and redox properties should be reached in order to favour HCl formation and fast desorption from the catalyst surface, avoiding deactivation phenomena.
7. The samples prepared via hard-templating routes have intermediate properties between those prepared by soft-template methods and the supported samples. These properties are optimal, since the physical properties of the bulk cobalt oxide are significantly improved, leading to high surface areas without any support and therefore an improved contact between the chlorocarbon and the catalyst surface. The SBA-15 silica appears as a suitable template.
8. Furthermore, with a hard-templating synthesis, the intrinsic chemical properties of cobalt oxide are also improved, with a high concentration of oxygen vacancies at the surface and favoured

presence of Co^{2+} species. These all properties have a beneficial impact on the catalytic activity for chlorinated VOC oxidation, even the overall reducibility of the samples is partially inhibited by a strong silica-cobalt interaction. Finally, the most active sample (Co-S15) was stable with time on stream (120 h).

9. Bulk cobalt oxides prepared by a soft or hard templating route also are highly active catalysts in methane combustion to CO_2 . Especially, good results are found for the Co-S15 sample which completely converted the hydrocarbon to CO_2 at 450 °C. Co-S16 and Co-C1 samples also show complete abatement of methane. However, when stability tests are carried out, the Co-C1 sample displays the best performance, with less than 10% activity loss when operating for long periods, reaching a conversion of 80% at 400 °C. This is related to its higher resistance against sintering.
10. The Co-C1 catalyst can be considered as an alternative to noble metal catalysts in order to be used as oxidation catalyst in practical applications, because it properly decomposed different types of recalcitrant compounds into total oxidation products at relatively low temperatures and with a great stability for prolonged reaction time intervals, which makes it a versatile catalyst for clean-up applications.

Chapter 7

NOMENCLATURE

7. NOMENCLATURE

Abbreviations and acronyms

a.u.	arbitrary units
BAPMoN	Background Air Pollution Monitoring Network
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BJH	Barrer, Joyner and Halenda
CAAA	Clean Air Act Amendments
DCE	1,2-dichloroethane
DCP	1,2-dichloropropane
DPD	N,N-diethyl-p-phenylendiamine
E	Energy (Energía)
ECD	Electron Capture Detector (Detector de captura de electrones)
EEA	European Environment Agency (Agencia Europea del Medio Ambiente, AEMA)
EEE	European Economic Area (Espacio Económico Europeo)
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopía de energía dispersiva de rayos X)
EMEP	European Monitoring Evaluation Programme

EPA	Environment Protection Agency (Agencia de Protección del Medio Ambiente)
EU	European Union (Unión Europea, UE)
FAS	Ferrous Ammonium Sulphate (sulfato ferroso amónico)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier)
FWHM	Full Width at Half Maximum (anchura de pico a mitad de altura)
GHG	Greenhouse gases
GHSV	Gas hourly space velocity
HAP	Hazardous Air Pollutants
HFC/PFC	Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma- Atomic Emmission Spectrometry (Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo)
IR	Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo)
ISA	Ionic Strength Adjustor
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MP	Particulate Matter (Materia particulada)
MS	Mass Spectroscopy (Espectroscopía de Masas)

NIR	Near Infrared (infrarrojo cercano)
NMVOOC	Non Methanic Volatile Organic Compound (Compuesto Orgánico Volátil No Metánico, COVNM)
NO _x	Nitrogen oxides (óxidos de nitrógeno)
OMS	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (hidrocarburos policíclicos aromáticos)
PCB	Polychlorinated biphenyls (bifenilos policlorados)
PCDD/PCDF	Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados)
PDF	Powder Diffraction File (ficha de difracción en polvo)
PID	Proportional-Integral-Derivate
PVC	PolyVinylChloride (policloruro de vinilo)
RFR	Reverse Flow Reactor
SEM	Scanning Electron Microscopy (microscopía electrónica de barrido)
SO _x	Sulphur oxides (Óxidos de azufre)
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad Térmica)
TEM	Transmission Electron Microscopy (microscopía electrónica de transmisión)

TGA	Thermogravimetric Analysis (análisis termogravimétrico)
TPD	Temperature Programmed Desorption (desorción a temperatura programada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (reducción a temperatura programada)
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
UV-vis-DRS	Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (espectroscopía de reflectancia difusa de ultravioleta-visible)
VC	Vinyl Chloride (Cloruro de Vinilo, CV)
VOC	Volatile Organic Compound (Compuesto Orgánico Volátil, COV)
WDXRF	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitudes de onda)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)
XRD	X-ray Diffraction (difracción de rayos X)

Variables y physical constants

a_i	Ionic activity of the i electrolyte
A_m	Cross section area of the adsorbate

b	Width correction
B	Experimental width
C	BET equation constant
C_i	Molar concentration of the i electrolyte
d	Spacing
d	Crystallite dimensions
E	Reduction potential
E_c	Kinetic energy
E_L	Binding energy
E_0	Standard reduction potential
F	Faraday constant
F	Molar flow
h	Planck constant (constant de Planck)
I	Ionic Strength
K	Shape factor
K_{sp}	Solubility product
m	Mass
n	Number of adsorption layers
N_A	Avogadro number

n_e	Number of electrons involved in the reaction
P	Pressure
P_s	Adsorbate saturation pressure
R	Ideal gases constant
r_p	Pore radius
S	Selectivity
S_g	Surface area
T	Temperature
t	Thickness of the adsorption layer
t	Time
T_{50}	Temperature at which 50% conversion of the organic compound is attained
T_{90}	Temperature at which 90% conversion of the organic compound is attained
V_{ads}	Molar volume of the adsorbed gas
V_m	Adsorbed gas volume on the monolayer
V_p	Pore volume
X	Conversion
Z_i	Charge of the i electrolyte

Greek symbols

β	Full Width at Half Maximum
γ_i	Activity coefficient of the i electrolyte
θ	Diffraction angle (ángulo de difracción)
λ	Wavelength (longitud de onda)
ν	Frequency (frecuencia)
σ	Surface tension of the adsorbate
ω	Contact angle between the condensed phase and solid walls
ν	Wavenumber (número de onda)
φ	Work function of the spectrometer

Chapter 8

LITERATURE

8. LITERATURE

- [1] "Air Pollution fact sheet", European Environment Agency. (2013).
- [2] M. Amann, M. Lutz, "The revision of the air quality legislation in the European Union related to ground-level ozone", *Journal of Hazardous Materials*, 78 (2000) 41-62.
- [3] A. Aranzabal, B. Pereda-Ayo, M.P. González-Marcos, J.A. González-Marcos, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, "State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds", *Chemical Papers*, 68 (2014) 1169-1186.
- [4] T. Dinh, S. Kim, Y. Son, I. Choi, S. Park, Y. Sunwoo, J. Kim, "Emission characteristics of VOCs emitted from consumer and commercial products and their ozone formation potential", *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 9345-9355.
- [5] United States Environmental Protection Agency, Definition of Volatile Organic Compounds. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds/>. Consultado el 10 de febrero de 2016.
- [6] "Directiva 94/63/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio".
- [7] A.S. Kao, "Formation and removal reactions of hazardous air pollutants", *Air Waste*, 44 (1994) 683-696.

- [8] B.N. Tam, C.M. Neumann, "A human health assesment of hazardous air pollutants in Portland, OR", *Journal of Environmental Management*, 73 (2004) 131-145.
- [9] Organización Mundial de la Salud, in: *The regional office for Europe*. ISBN 92 890 1358 3, 2000.
- [10] T. Ming, R. De Richter, S. Shen, S. Caillol, "Fighting global warming by greenhouse gas removal: destroying atmospheric nitrous oxide thanks to synergies between two breakthrough technologies", *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 6119-6138.
- [11] J. Lelieveld, J.S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, A. Pozzer, "The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale", *Nature*, 525 (2015) 367-371.
- [12] "Protocol on long-range transboundary air pollution to abate acidification, eutrophication and ground-level ozone" (1999).
- [13] "Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones".
- [14] "Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos".
- [15] "Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE".

-
- [16] "Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa".
- [17] "Directiva 2010/75/EU del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (Prevención y control integrados de la contaminación) (Texto pertinente a efectos del EEE)".
- [18] "Directiva 2001/80/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de octubre de 2001, sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión".
- [19] "Directiva 2002/3/CE del parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente".
- [20] "Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad y por la que se modifica la Directiva 96/61/CE del Consejo (Texto pertinente a efectos del EEE)".
- [21] "Directiva 2004/101/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad con respecto a los mecanismos de proyectos del Protocolo de Kioto".
- [22] "Directiva 2005/21/CE de la Comisión, de 7 de marzo de 2005, por la que se adapta al progreso técnico la Directiva 72/306/CEE del Consejo, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre las medidas que deben adoptarse contra las emisiones de contaminantes procedentes de los motores diésel".

destinados a la propulsión de vehículos (Texto pertinente a efectos del EEE)".

- [23] "Directiva 2009/29/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE para perfeccionar y ampliar el régimen comunitario de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero (Texto pertinente a efectos del EEE)".
- [24] P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, T.C. Williamson, "Catalysis as a foundational pillar of green chemistry", *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 3-13.
- [25] L. Matějová, P. Topka, K. Jirátová, O. Šolcová, "Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 443–444 (2012) 40-49.
- [26] K. Everaert, J. Baeyens, "Catalytic combustion of volatile organic compounds", *Journal of Hazardous Materials*, 109 (2004) 113-139.
- [27] S. Ojala, S. Pitkäaho, T. Laitinen, N. Niskala Koivikko, R. Brahmi, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kucherov, S. Päivärinta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä, R.L. Keiski, "Catalysis in VOC abatement", *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 1224-1256.
- [28] L.F. Liotta, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals", *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 403-412.
- [29] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts", *Catalysis Today*, 148 (2009) 81-87.
- [30] A. Anfruns, E.J. García-Suárez, M.A. Montes-Morán, R. Gonzalez-Olmos, M.J. Martin, "New insights into the influence of

- activated carbon surface oxygen groups on H₂O₂ decomposition and oxidation of pre-adsorbed volatile organic compounds", *Carbon*, 77 (2014) 89-98.
- [31] Munters product for air treatment, <http://www.munters.us/en/us/Products-Services/Dehumidification/VOC-Abatement/About-the-Technology/>. Consultada el 20 de noviembre de 2015.
- [32] J. Hermia, S. Vigneron, "Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction", *Catalysis Today*, 17 (1993) 349-358.
- [33] J.R. González-Velasco, A. Aranzabal, R. López-Fonseca, R. Ferret, J.A. González-Marcos, "Enhancement of the catalytic oxidation of hydrogen-lean chlorinated VOCs in the presence of hydrogen-supplying compounds", *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 33-43.
- [34] P. Larsson, A. Andersson, "Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol", *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 175-192.
- [35] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 57 (2005) 117-123.
- [36] A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, "Catalytic oxidation of trichloroethylene in two-component mixtures with selected volatile organic compounds", *Catalysis Today*, 73 (2002) 333-342.
- [37] N. Burgos, M. Paulis, M. Mirari Antxustegi, M. Montes, "Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al

- monoliths", *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 251-258.
- [38] L. Wang, M. Sakurai, H. Kameyama, "Catalytic oxidation of dichloromethane and toluene over platinum alumite catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 390-395.
- [39] S. Irusta, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría, "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites", *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 400-412.
- [40] A. Musialik-Piotrowska, "Destruction of trichloroethylene (TCE) and trichloromethane (TCM) in the presence of selected VOCs over Pt-Pd-based catalyst", *Catalysis Today*, 119 (2007) 301-304.
- [41] A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, "Combustion of volatile organic compounds in two-component mixtures over monolithic perovskite catalysts", *Catalysis Today*, 59 (2000) 269-278.
- [42] V. Blasin-Aubé, J. Belkouch, L. Monceaux, "General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst influence of mixture", *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 175-186.
- [43] I. Mazzarino, A.A. Barresi, "Catalytic combustion of voc mixtures in a monolithic reactor", *Catalysis Today*, 17 (1993) 335-347.
- [44] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, "Performance of doped Pt/TiO₂ (W⁶⁺) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 (1998) 75-92.
- [45] S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Díez, "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 139-149.

-
- [46] M. Magureanu, N.B. Mandache, J. Hu, R. Richards, M. Florea, V.I. Parvulescu, "Plasma-assisted catalysis total oxidation of trichloroethylene over gold nano-particles embedded in SBA-15 catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (2007) 275-281.
- [47] M. Guillemot, J. Mijoin, S. Mignard, P. Magnoux, "Mode of zeolite catalysts deactivation during chlorinated VOCs oxidation", *Applied Catalysis A: General*, 327 (2007) 211-217.
- [48] E.A. Paukshtis, L.G. Simonova, A.N. Zagoruiko, B.S. Balzhinimaev, "Oxidative destruction of chlorinated hydrocarbons on Pt-containing fiber-glass catalysts", *Chemosphere*, 79 (2010) 199-204.
- [49] R. Rachapudi, P.S. Chintawar, H.L. Greene, "Aging and structure/activity characteristics of Cr-ZSM-5 catalysts during exposure to chlorinated VOCs", *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 58-72.
- [50] K.E. Jeong, D.C. Kim, S.K. Ihm, "The nature of low temperature deactivation of CoCr_2O_4 and $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the oxidative decomposition of trichloroethylene", *Catalysis Today*, 87 (2003) 29-34.
- [51] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E.M. Gaigneaux, "Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics. Part I: Identification of the optimal main active phases and supports", *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 1-9.
- [52] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E.M. Gaigneaux, "Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-
-

- aromatics. Part II: Influence of the nature and addition protocol of secondary phases to VO_x/TiO_2 ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 10-22.
- [53] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, S. Martín, J.R. González-Velasco, "Structure of Mn-Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons", *Chemosphere*, 68 (2007) 1004-1012.
- [54] V.H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Dris, B. Taouk, "Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 758-765.
- [55] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Highly active behaviour of nanocrystalline Co_3O_4 from oxalate nanorods in the oxidation of chlorinated short chain alkanes", *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 184-192.
- [56] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co_3O_4 for gas-phase chlorinated VOC abatement", *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 88-97.
- [57] W. Tian, X. Fan, H. Yang, X. Zhang, "Preparation of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ composites and their properties for catalytic oxidation of chlorobenzene", *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 887-891.
- [58] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. Butt, "Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons", *Applied Catalysis A: General*, 82 (1992) 259-275.
- [59] J.J. Spivey, "Handbook of heterogeneous catalysis", G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp (Eds.), 2nd edition ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2008, volume 5, 2394-2411.

-
- [60] S. Pitkääho, T. Nevanperä, L. Matejova, S. Ojala, R.L. Keiski, "Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V_2O_5 catalysts supported on Al_2O_3 , $Al_2O_3-TiO_2$ and $Al_2O_3-CeO_2$ ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139 (2013) 33-42.
- [61] M.E. Swanson, H.L. Greene, S. Qutubuddin, "Reactive sorption of chlorinated VOCs on ZSM-5 zeolites at ambient and elevated temperatures", *Applied Catalysis B: Environmental*, 52 (2004) 91-108.
- [62] M. Taralunga, J. Mijoin, P. Magnoux, "Catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene over zeolites", *Catalysis Communications*, 7 (2006) 115-121.
- [63] L.F. Liotta, H. Wu, G. Pantaleo, A.M. Venezia, " Co_3O_4 nanocrystals and $Co_3O_4-MO_x$ binary oxides for CO, CH_4 and VOC oxidation at low temperatures: A review", *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 3085-3102.
- [64] C.T. Wong, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, "Catalytic oxidation of butyl acetate over silver-loaded zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 480-489.
- [65] C.A. Vogel, H.L. Greene, "Development of transition metal oxide-zeolite catalysts to control chlorinated VOC air emissions", *Journal of Environmental Studies and Sciences*, 61 (1994) 469-477.
- [66] S. Tawada, Y. Sugi, Y. Kubota, Y. Imada, T. Hanaoka, T. Matsuzaki, K. Nakajima, K. Kunimori, J. Kim, "Ceria-modification of H-mordenites. The deactivation of external acid sites in the isopropylation of biphenyl and the isomerization of 4,4'-diisopropylbiphenyl", *Catalysis Today*, 60 (2000) 243-253.
- [67] Y. Sugi, Y. Kubota, K. Komura, N. Sugiyama, M. Hayashi, J. Kim, "H-ZSM-5 modified with lanthanum and cerium oxides in
-

- shape-selective ethylation of ethylbenzene. The deactivation of external acid sites and the control of pore entrance", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158 B (2005) 1279-1286.
- [68] Q. Huang, X. Xue, R. Zhou, "Influence of interaction between CeO₂ and USY on the catalytic performance of CeO₂-USY catalysts for deep oxidation of 1,2-dichloroethane", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 331 (2010) 130-136.
- [69] W. Xiaoning, Z. Zhen, X. Chunming, D. Aijun, Z. Li, J. Guiyuan, "Effects of Light Rare Earth on Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolite for Catalytic Cracking of Butane to Light Olefins", *Journal of Rare Earths*, 25 (2007) 321-328.
- [70] A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, "Deep catalytic oxidation of chlorinated VOC mixtures from groundwater stripping emissions", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 B (2000) 1229-1234.
- [71] E. Kantzer, D. Döbber, D. Kießling, G. Wendt, "MnO_x/CeO₂-ZrO₂ and MnO_x/WO₃-TiO₂ catalysts for the total oxidation of methane and chlorinated hydrocarbons", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 143 (2002) 489-497.
- [72] J.R. González-Velasco, R. López-Fonseca, A. Aranzabal, J.I. Gutiérrez-Ortiz, P. Steltenpohl, "Evaluation of H-type zeolites in the destructive oxidation of chlorinated volatile organic compounds", *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 233-242.
- [73] J. Janas, R. Janik, T. MacHej, E.M. Serwicka, E. Bielanska, E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, "Cr-doped Zr, Si-mesoporous molecular sieves as catalysts of CH₂Cl₂ oxidation", *Catalysis Today*, 59 (2000) 241-248.

-
- [74] S.D. Yim, K. Chang, D.J. Koh, I. Nam, Y.G. Kim, "Catalytic removal of perchloroethylene (PCE) over supported chromium oxide catalysts", *Catalysis Today*, 63 (2000) 215-222.
- [75] R. Schneider, D. Kießling, G. Wendt, "Cordierite monolith supported perovskite-type oxides - Catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons", *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000) 187-195.
- [76] P. Reyes, A. Figuerola, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, "Catalytic combustion of methane on Pd-Cu/SiO₂ catalysts", *Catalysis Today*, 62 (2000) 209-217.
- [77] C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, "Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts", *Catalysis Today*, 59 (2000) 33-45.
- [78] G. Sinquin, C. Petit, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, "Study of the formation of LaMO₃ (M = Co, Mn) perovskites by propionates precursors: Application to the catalytic destruction of chlorinated VOCs", *Catalysis Today*, 70 (2001) 183-196.
- [79] T. Xiao, S. Ji, H. Wang, K.S. Coleman, M.L.H. Green, "Methane combustion over supported cobalt catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 175 (2001) 111-123.
- [80] S. Miao, Y. Deng, "Au-Pt/Co₃O₄ catalyst for methane combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) L1-L4.
- [81] K. Eguchi, H. Arai, "Low temperature oxidation of methane over Pd-based catalysts - Effect of support oxide on the combustion activity", *Applied Catalysis A: General*, 222 (2001) 359-367.
- [82] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, "La, Ca and Fe oxide perovskites: Preparation,
-

- characterization and catalytic properties for methane combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 33 (2001) 193-203.
- [83] R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, "Dealuminated Y zeolites for destruction of chlorinated volatile organic compounds", *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 145-150.
- [84] A. Gervasini, C. Pirola, V. Ragaini, "Destruction of carbon tetrachloride in the presence of hydrogen-supplying compounds with ionisation and catalytic oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 17-28.
- [85] L. Pinard, J. Mijoin, P. Magnoux, M. Guisnet, "Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt zeolite catalysts 1-mechanism of dichloromethane transformation over PtNaY catalysts", *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 234-244.
- [86] S. Lomnicki, J. Lichtenberger, Z. Xu, M. Waters, J. Kosman, M.D. Amiridis, "Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 105-119.
- [87] C. Liu, K. Yu, Y. Zhang, X. Zhu, F. He, B. Eliasson, "Remarkable improvement in the activity and stability of Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion", *Catalysis Communications*, 4 (2003) 303-307.
- [88] S.D. Yim, I. Nam, "Characteristics of chromium oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃ for the decomposition of perchloroethylene", *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 601-611.
- [89] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. De Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, "Combustion of aliphatic C₂

- chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 269 (2004) 147-155.
- [90] R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, "Catalytic combustion of chlorinated hydrocarbons over H-BETA and PdO/H-BETA zeolite catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 271 (2004) 39-46.
- [91] D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt, "MnO_x/ZrO₂ catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 52 (2004) 135-143.
- [92] C. Neyertz, M. Volpe, C. Gigola, "Methane combustion over Pd/γ-Al₂O₃ and Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 277 (2004) 137-145.
- [93] L. Xiao, K. Sun, X. Xu, X. Li, "Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method", *Catalysis Communications*, 6 (2005) 796-801.
- [94] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, "Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity", *Catalysis Communications*, 6 (2005) 329-336.
- [95] L.M.T. Simplicio, S.T. Brandão, E.A. Sales, L. Lietti, F. Bozon-Verduraz, "Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006) 9-14.
- [96] B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "On the mechanism of the catalytic destruction of 1,2-dichloroethane over Ce/Zr mixed oxide catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278 (2007) 181-188.

- [97] H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, T. Hattori, "Support effect on methane combustion over palladium catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 70-79.
- [98] G. Laugel, J. Arichi, H. Guerba, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, "Co₃O₄ and Mn₃O₄ nanoparticles dispersed on SBA-15: Efficient catalysts for methane combustion", *Catalysis Letters*, 125 (2008) 14-21.
- [99] D. Gao, C. Zhang, S. Wang, Z. Yuan, S. Wang, "Catalytic activity of Pd/Al₂O₃ toward the combustion of methane", *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2583-2587.
- [100] S. Ahmed Jalal, D.-. Zhang, M. Machida, "Methane combustion activity of unsupported PdO-ZrO₂ binary oxides", *Catalysis Communications*, 10 (2008) 192-195.
- [101] X. Wei, P. Hug, R. Figi, M. Trottmann, A. Weidenkaff, D. Ferri, "Catalytic combustion of methane on nano-structured perovskite-type oxides fabricated by ultrasonic spray combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 94 (2010) 27-37.
- [102] Z. Gao, R. Wang, "Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} oxide prepared by the urea decomposition method", *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 147-153.
- [103] B. De Rivas, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Combustion of chlorinated VOCs using κ-CeZrO₄ catalysts", *Catalysis Today*, 176 (2011) 470-473.
- [104] Q. Huang, X. Xue, R. Zhou, "Catalytic behavior and durability of CeO₂ or/and CuO modified USY zeolite catalysts for decomposition of chlorinated volatile organic compounds", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 344 (2011) 74-82.

-
- [105] H. Li, G. Lu, D. Qiao, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, "Catalytic methane combustion over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides prepared by modified citrate sol-gel method", *Catalysis Letters*, 141 (2011) 452-458.
- [106] B. de Rivas, N. Guillén-Hurtado, R. López-Fonseca, F. Coloma-Pascual, A. García-García, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Bueno-López, "Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO_2 for chlorinated VOCs catalytic combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 121-122 (2012) 162-170.
- [107] C. Liang, C. Ku, Y. Chen, J. Liang, "The performance of Ba in total oxidation of chlorinated hydrocarbons over La-Ba-Ni-mixed oxide catalysts", *Catalysis Communications*, 17 (2012) 43-48.
- [108] B. de Rivas, C. Sampedro, R. López-Fonseca, M.Á. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Low-temperature combustion of chlorinated hydrocarbons over $\text{CeO}_2/\text{H-ZSM5}$ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 417-418 (2012) 93-101.
- [109] J.A.C. Ruiz, E.C. Oliveira, M.A. Fraga, H.O. Pastore, "Performance of Pd supported on mesoporous molecular sieves on methane combustion", *Catalysis Communications*, 25 (2012) 1-6.
- [110] B. de Rivas, C. Sampedro, M. García-Real, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Promoted activity of sulphated Ce/Zr mixed oxides for chlorinated VOC oxidative abatement", *Applied Catalysis B: Environmental*, 129 (2013) 225-235.
- [111] B. De Rivas, C. Sampedro, E.V. Ramos-Fernández, R. López-Fonseca, J. Gascon, M. Makkee, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Influence of the synthesis route on the catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane over $\text{CeO}_2/\text{H-ZSM5}$ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 456 (2013) 96-104.

- [112] P. Yang, X. Xue, Z. Meng, R. Zhou, "Enhanced catalytic activity and stability of Ce doping on Cr supported HZSM-5 catalysts for deep oxidation of chlorinated volatile organic compounds", *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 203-210.
- [113] Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu, M. Dong, S. Li, Z. Wu, Z. Li, Z. Wu, J. Zhang, T. Hu, W. Fan, J. Wang, "Catalytic performance of MnO_x-NiO composite oxide in lean methane combustion at low temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*, 129 (2013) 172-181.
- [114] X. Yuan, S. Chen, H. Chen, Y. Zhang, "Effect of Ce addition on Cr/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane catalytic combustion", *Catalysis Communications*, 35 (2013) 36-39.
- [115] Z. Rui, Y. Huang, Y. Zheng, H. Ji, X. Yu, "Effect of titania polymorph on the properties of CuO/TiO₂ catalysts for trace methane combustion", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372 (2013) 128-136.
- [116] J. Chen, X. Zhang, H. Arandiyán, Y. Peng, H. Chang, J. Li, "Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts", *Catalysis Today*, 201 (2013) 12-18.
- [117] L. Ran, Z. Wang, X. Wang, "The effect of Ce on catalytic decomposition of chlorinated methane over RuO_x catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 470 (2014) 442-450.
- [118] M. Gallastegi-Villa, A. Aranzabal, M. Romero-Sáez, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "Catalytic activity of regenerated catalyst after the oxidation of 1,2-dichloroethane and trichloroethylene", *Chemical Engineering Journal*, 241 (2014) 200-206.
- [119] Y. Wang, H. Liu, S. Wang, M. Luo, J. Lu, "Remarkable enhancement of dichloromethane oxidation over potassium-

-
- promoted Pt/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, 311 (2014) 314-324.
- [120] M. Dinh, J. Giraudon, A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, J. Lamonier, "Post plasma-catalysis for total oxidation of trichloroethylene over Ce-Mn based oxides synthesized by a modified "redox-precipitation route"", *Applied Catalysis B: Environmental*, 172-173 (2015) 65-72.
- [121] T. Cai, H. Huang, W. Deng, Q. Dai, W. Liu, X. Wang, "Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co₃O₄ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167 (2015) 393-405.
- [122] Q. Wang, Y. Peng, J. Fu, G.Z. Kyzas, S.M.R. Billah, S. An, "Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of Co₃O₄/γ-Al₂O₃ as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle", *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169 (2015) 42-50.
- [123] A. Setiawan, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski, A.A. Adesina, M. Stockenhuber, "The stability of Co₃O₄, Fe₂O₃, Au/Co₃O₄ and Au/Fe₂O₃ catalysts in the catalytic combustion of lean methane mixtures in the presence of water", *Catalysis Today*, 258 (2015) 276-283.
- [124] A. Satsuma, T. Tojo, K. Okuda, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Oyama, "Effect of preparation method of Co-promoted Pd/alumina for methane combustion", *Catalysis Today*, 242 (2015) 308-314.
- [125] C. Liu, H. Xian, Z. Jiang, L. Wang, J. Zhang, L. Zheng, Y. Tan, X. Li, "Insight into the improvement effect of the Ce doping into the SnO₂ catalyst for the catalytic combustion of methane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177 (2015) 542-552.
-

- [126] T.H. Lim, S.J. Cho, H.S. Yang, M.H. Engelhard, D.H. Kim, "Effect of Co/Ni ratios in cobalt nickel mixed oxide catalysts on methane combustion", *Applied Catalysis A: General*, 505 (2015) 62-69.
- [127] M.M. Fiuk, A. Adamski, "Activity of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts in combustion of low concentrated methane", *Catalysis Today*, 257 (2015) 131-135.
- [128] G. Ercolino, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, V. Specchia, "Pd/ Co_3O_4 -based catalysts prepared by solution combustion synthesis for residual methane oxidation in lean conditions", *Catalysis Today*, 257 (2015) 66-71.
- [129] H. Liao, M. Liu, P. Zuo, "Preparation of Pd/($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x$) $\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /cordierite catalysts and its catalytic combustion activity for methane", *Catalysis Communications*, 76 (2016) 62-66.
- [130] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, "Optical recognition of CO and H_2 by use of gas-sensitive Au- Co_3O_4 composite films", *Journal of Materials Chemistry*, 7 (1997) 1779-1783.
- [131] W. Li, L. Xu, J. Chen, " Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors", *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 851-857.
- [132] J. van de Loosdrecht, B. Balzhinimaev, J.-. Dalmon, J.W. Niemantsverdriet, S.V. Tsybulya, A.M. Saib, P.J. van Berge, J.L. Visagie, "Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation?", *Catalysis Today*, 123 (2007) 293-302.
- [133] X. Xie, Y. Li, Z. Liu, M. Haruta, W. Shen, "Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods", *Nature*, 458 (2009) 746-749.

-
- [134] H. Lin, Y. Chen, "The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen", *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 171-175.
- [135] S. Sadasivan, R.M. Bellabarba, R.P. Tooze, "Size dependent reduction-oxidation-reduction behaviour of cobalt oxide nanocrystals", *Nanoscale*, 5 (2013) 11139-11146.
- [136] J. Pal, P. Chauhan, "Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals", *Materials Characterization*, 61 (2010) 575-579.
- [137] W. Jennings, "Analytical gas chromatography", Academic Press, San Diego (1987).
- [138] Dabrio-Bañuls M.V., F. Farré-Ríus, J.A. García-Dominguez, M. Gassiot-Matas, R. Matínez-Utrilla, "Cromatografías de gases I", Alhambra, Madrid (1971).
- [139] R.P.W. Scott, "Chromatographic Detectors: design, function and operation", Marcel Dekker, Nueva York (1996).
- [140] C. Tashiro, R.E. Clement, in: "Gas Chromatography; Biochemical, Biomedical and Analytical Applications", John Wiley (Ed.). R.E. Clement, Nueva York (1990).
- [141] G. Lanao, "Los electrodos selectivos en el análisis de aguas", GPE, Barcelona (1996).
- [142] P.L. Baley, "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden, Londres (1980).
- [143] D.A. Skoog, J.J. Leary, "Principles of instrumental analysis", Saunders College Publishing, Filadelfia (1992).
- [144] D.C. Harris, "Análisis Químico Cuantitativo", Grupo Editorial Iberoamericano, Mexico D. F. (1992).
-

- [145] J. Rodier, "Análisis de aguas", Omega, Barcelona (1981).
- [146] A.E. Greenberg, R.R. Trusell, L.S. Clesceri, "Standard methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, Washington, D. C. (1992).
- [147] S. Michelt. "A Practical Guide to Characterisation" J. Lynch (Ed.), Technip, Paris (2003).
- [148] M. Faraldos, "Análisis Químico: espectroscopía de absorción y emisión atómica. Preparación de muestras. Análisis elemental" in: "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales", M. Faraldos and C. Goberna (Eds.), CSIC, Madrid (2003) 201-265.
- [149] J.A. Helsen, A. Kuczumow, in: "Handbook of X-Ray Spectrometry", R.R. van Grieken and A.A. Markowicz (Eds.), 2nd ed., CRC Press, Nueva York, 2002, pp. 95-198.
- [150] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, "Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.
- [151] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts", *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [152] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- [153] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [154] K.S.W. Sing, "Empirical method for analysis of adsorption isotherms", *Chemistry & Industry*, London, (1968).

-
- [155] K. Kaneko, "Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysts", *Journal of Membrane Science*, 96 (1994) 59-89.
- [156] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [157] J.I. Langford, D. Louer, "Powder Diffraction", *Reports on Progress in Physics*, 59 (1996) 131-134.
- [158] L. Eriksson, D. Louër, P. Werner, "Crystal structure determination and rietveld refinement of $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 81 (1989) 9-20.
- [159] M. Winterer, R. Delaplane, R. McGreevy, "X-ray diffraction, neutron scattering and EXAFS spectroscopy of monoclinic zirconia: Analysis by rietveld refinement and reverse Monte Carlo simulations", *Journal of Applied Crystallography*, 35 (2002) 434-442.
- [160] H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials", Wiley. (1974).
- [161] H.S. Potdar, S.B. Deshpande, A.S. Deshpande, S.P. Gokhale, S.K. Date, Y.B. Kholam, A.J. Patil, "Preparation of ceria-zirconia ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) powders by microwave-hydrothermal (MH) route", *Materials Chemistry and Physics*, 74 (2002) 306-312.
- [162] S. Murcia-Mascarós, "Difracción de Rayos X", in: "Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales", M. Faraldos and C. Goberna (Eds.), CSIC, Madrid (2003), 465-547.

- [163] I.E. Wachs, "In situ Raman spectroscopy studies of catalysts", *Topics in Catalysis*, 8 (1999) 57-63.
- [164] M.A. Bañares-González, R. Ximena-Valenzuela, "Espectroscopia Raman" in: "Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales", M. Faraldos and C. Goberna (Eds.), CSIC, Madrid (2003), 173-199.
- [165] J.M. Campos-Martín, "Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)" in: "Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales", M. Faraldos and C. Goberna (Eds.), CSIC, (Madrid) (2003), 425-463.
- [166] D.A. Shirley, "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Physical Review B*, 5 (1972) 4709-4714.
- [167] L. Laffont, M. Weyland, R. Raja, J.M. Thomas, P.A. Midgley, "Electron tomography of heterogeneous catalysts", *Journal of Physics: Conference Series*, 179 (2004) 459-462.
- [168] P.A. Midgley, M. Weyland, H. Stegmann, "Fundamentals of Electron Tomography", Oxford University Press, Oxford (2008).
- [169] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. López Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, "Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect", *Catalysis Today*, 77 (2003) 385-406.
- [170] P.A. Midgley, M. Weyland, "Electron tomography" Oxford University Press, Oxford (2008).
- [171] P.A. Midgley, M. Gass, I. Arslan, J. Tong, T.J.V. Yates, A. Hungria, R.E. Dunin-Borkowski, M. Weyland, J.M. Thomas, "Scanning transmission electron tomography", *Microscopy and Microanalysis*, 12 (2006) 1348-1349.

-
- [172] G. Busca, "Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry", *Chemical Reviews*, 107 (2007) 5366-5410.
- [173] H. Matsushashi, K. Arata, "Adsorption and desorption of small molecules for the characterization of solid acids", *Catalysis Surveys from Asia*, 10 (2006) 1-7.
- [174] A. López, M. Mar, "Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) ", in: "Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales", M. Faraldos and C. Goberna (Eds.), CSIC, Madrid (2003), 51-108.
- [175] R.J. Gorte, "Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts", *Catalysis Today*, 28 (1996) 405-414.
- [176] L. Forni, "Comparison of the methods for the determination of surface acidity of solid catalysts", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 8 (1974) 65-115.
- [177] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, "A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods", *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 127-137.
- [178] J.M. Coronado, "Physicochemical Analysis of Industrial Catalysis. A Practical Guide to Characterisation", Lynch, J. (Ed.), Technip, Paris (2003).
- [179] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, "Temperature Programmed Reduction", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 24 (1982) 233-309.
- [180] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, "Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems", *Catalysis Today*, 7 (1990) 309-438.

- [181] K. Zhou, J. Liu, P. Wen, Y. Hu, Z. Gui, "Morphology-controlled synthesis of Co_3O_4 by one step template-free hydrothermal method", *Materials Research Bulletin* 67 (2015) 87-93.
- [182] L. Zhuo, J. Ge, L. Cao, B. Tang, "Solvothermal synthesis of CoO , Co_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanotubes", *Crystal Growth & Design*, 9 (2009) 1-6.
- [183] X.-. Shen, H.-. Miao, H. Zhao, Z. Xu, "Synthesis, characterization and magnetic properties of Co_3O_4 nanotubes", *Applied Physics A*, 91 (2008) 47-51.
- [184] J. Feng, H.C. Zeng, "Size-controlled growth of Co_3O_4 nanocubes", *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 2829-2835.
- [185] H. Xu, H.C. Zeng, "Self-generation of tiered surfactant superstructures for one-pot synthesis of Co_3O_4 nanocubes and their close-and non-close-packed organizations", *Langmuir*, 20 (2004) 9780-9790.
- [186] B. Varghese, Z. Yousheng, D. Ling, V.B.C. Tan, T.L. Chwee, C. Sow, "Structure-mechanical property of individual cobalt oxide nanowires", *Nano Letters*, 8 (2008) 3226-3232.
- [187] Z. Dong, Y. Fu, Q. Han, Y. Xu, H. Zhang, "Synthesis and physical properties of Co_3O_4 nanowires", *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 18475-18478.
- [188] T. Yu, Y. Zhu, X. Xu, Z. Shen, P. Chen, C. Lim, J.T. Thong, C. Sow, "Controlled growth and field-emission properties of cobalt oxide nanowalls", *Advanced Materials*, 17 (2005) 1595-1599.
- [189] W. Zhao, Y. Liu, H. Li, X. Zhang, "Preparation and characterization of hollow Co_3O_4 spheres", *Materials Letters*, 62 (2008) 772-774.

-
- [190] C. Chen, S.F. Abbas, A. Morey, S. Sithambaram, L. Xu, H.F. Garces, W.A. Hines, S.L. Suib, "Controlled synthesis of self-assembled metal oxide hollow spheres via tuning redox potentials: Versatile nanostructured cobalt oxides", *Advanced Materials*, 20 (2008) 1205-1209.
- [191] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, "Fabrication of morphology and crystal structure controlled nanorod and nanosheet cobalt hydroxide based on the difference of oxygen-solubility between water and methanol, and conversion into Co_3O_4 ", *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1938-1945.
- [192] F. Zhan, B. Geng, Y. Guo, "Porous Co_3O_4 nanosheets with extraordinarily high discharge capacity for lithium batteries", *Chemistry - A European Journal*, 15 (2009) 6169-6174.
- [193] Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, Y. Zhao, "Synthesis and magnetic properties of nanoporous Co_3O_4 nanoflowers", *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 257-261.
- [194] L. Yang, Y. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W. Wang, G. Cheng, J. Zhu, "A facile hydrothermal route to flower-like cobalt hydroxide and oxide", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 23 (2006) 4787-4792.
- [195] Z. Wang, X. Chen, M. Zhang, Y. Qian, "Synthesis of Co_3O_4 nanorod bunches from a single precursor $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}$ ", *Solid State Science*, 7 (2005) 13-15.
- [196] G. Bai, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, F. Wang, Z. Zhao, W. Qiu, C.T. Au, "Porous Co_3O_4 nanowires and nanorods: Highly active catalysts for the combustion of toluene", *Applied Catalysis A: General*, 450 (2013) 42-49.
- [197] Y. Hou, H. Kondoh, M. Shimojo, T. Kogure, T. Ohta, "High-yield preparation of uniform cobalt hydroxide and oxide nanoplatelets
-

- and their characterization", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 19094-19098.
- [198] X. Liu, R. Yi, N. Zhang, R. Shi, X. Li, G. Qiu, "Cobalt hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to cobalt oxide nanorings", *Chemistry - An Asian Journal*, 3 (2008) 732-738.
- [199] Y. Li, J. Zhao, Y. Dan, D. Ma, Y. Zhao, S. Hou, H. Lin, Z. Wang, "Low temperature aqueous synthesis of highly dispersed Co_3O_4 nanocubes and their electrocatalytic activity studies", *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 428-434.
- [200] Y. Yang, K. Huang, R. Liu, L. Wang, W. Zeng, P. Zhang, "Shape-controlled synthesis of nanocubic Co_3O_4 by hydrothermal oxidation method", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007) 1082-1086.
- [201] L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, G. Deganello, "CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions", *Applied Catalysis A: General*, 245 (2003) 167-177.
- [202] C. Wang, C. Lee, J. Bi, J. Siang, J. Liu, C. Yeh, "Study on the steam reforming of ethanol over cobalt oxides", *Catalysis Today*, 146 (2009) 76-81.
- [203] Q. Liu, L. Wang, M. Chen, Y. Cao, H. He, K. Fan, "Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane", *Journal of Catalysis*, 263 (2009) 104-113.
- [204] C. Liu, Q. Liu, L. Bai, A. Dong, G. Liu, S. Wen, "Structure and catalytic performances of nanocrystalline Co_3O_4 catalysts for low temperature CO oxidation prepared by dry and wet synthetic

- routes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 370 (2013) 1-6.
- [205] Y. Du, Q. Meng, J. Wang, J. Yan, H. Fan, Y. Liu, H. Dai, "Three-dimensional mesoporous manganese oxides and cobalt oxides: High-efficiency catalysts for the removal of toluene and carbon monoxide", *Microporous and Mesoporous Materials*, 162 (2012) 199-206.
- [206] B.M. Abu-Zied, S.M. Bawaked, S.A. Kosa, W. Schwieger, "Effect of Pr, Sm, and Tb doping on the morphology, crystallite size, and N₂O decomposition activity of Co₃O₄ nanorods", *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015) 580-582.
- [207] S.A. Singh, G. Madras, "Detailed mechanism and kinetic study of CO oxidation on cobalt oxide surfaces", *Applied Catalysis A: General*, 504 (2014) 463-475.
- [208] S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, K. Tenchev, G. Ivanov, G. Kadinov, "Effect of Co and Ce on silica supported manganese catalysts in the reactions of complete oxidation of n-hexane and ethyl acetate", *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 7152-7159.
- [209] B. Solsona, T.E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, S.H. Taylor, "Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 176-184.
- [210] Y. Wang, C. Zhang, Y. Yu, R. Yue, H. He, "Ordered mesoporous and bulk Co₃O₄ supported Pd catalysts for catalytic oxidation of o-xylene", *Catalysis Today*, 242 (2015) 294-299.
- [211] S. Jiang, S. Song, "Enhancing the performance of Co₃O₄/CNTs for the catalytic combustion of toluene by tuning the surface structures of CNTs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141 (2013) 1-8.

- [212] B. Chen, C. Bai, R. Cook, J. Wright, C. Wang, "Gold/cobalt oxide catalysts for oxidative destruction of dichloromethane", *Catalysis Today*, 30 (1996) 15-20.
- [213] S. Krishnamoorthy, J.P. Baker, M.D. Amiridis, "Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts", *Catalysis Today*, 40 (1998) 39-46.
- [214] A. de Paoli, A.A. Barresi, "Deep oxidation kinetics of trieline over LaFeO₃ perovskite catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 1460-1464.
- [215] J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, U. Aurrekoetxea, J.R. González-Velasco, "Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts", *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 148-154.
- [216] J.R. González-Velasco, A. Aranzabal, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "Activity and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons", *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998) 189-197.
- [217] C. Pistarino, E. Finocchio, M.A. Larrubia, B. Serra, S. Braggio, G. Busca, M. Baldi, "A study of the dehydrochlorination of 1,2-dichloropropane over silica-alumina catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 3262-3269.
- [218] C. Pistarino, E. Finocchio, G. Romezzano, F. Brichese, R. Di Felice, G. Busca, M. Baldi, "A study of the catalytic dehydrochlorination of 2-chloropropane in oxidizing conditions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 2752-2760.

-
- [219] M. Kokunešoski, J. Gulicovski, B. Matović, M. Logar, S.K. Milonjić, B. Babić, "Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15", *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 1248-1252.
- [220] O. González, H. Pérez, P. Navarro, L.C. Almeida, J.G. Pacheco, M. Montes, "Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis", *Catalysis Today*, 148 (2009) 140-147.
- [221] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, "Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters", *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 486-499.
- [222] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, "Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas", *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 230-241.
- [223] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis", *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 1-17.
- [224] A.M. Venezia, V. La Parola, L.F. Liotta, G. Pantaleo, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järås, "Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis; Effect of Co loading and support modification by TiO₂", *Catalysis Today*, 197 (2012) 18-23.
- [225] G. Busca, C. Resini, "Vibrational Spectroscopy for the Analysis of Geological and Inorganic Materials", in: "Encyclopedia of Analytical Chemistry", R.A. Meyers (Ed.), J. Wiley and sons, Chichester (2000) 10984-11020.
-

- [226] E. Astorino, J.B. Peri, R.J. Willey, G. Busca, "Spectroscopic Characterization of Silicalite-1 and Titanium Silicalite-1", *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 482-500.
- [227] G. Busca, R. Guidetti, V. Lorenzelli, "Fourier-transform infrared study of the surface properties of cobalt oxides", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 989-994.
- [228] E. Finocchio, T. Montanari, C. Resini, G. Busca, "Spectroscopic characterization of cobalt-containing solid catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 204-205 (2003) 535-544.
- [229] B.A. Sexton, A.E. Hughes, T.W. Turney, "An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts", *Journal of Catalysis*, 97 (1986) 390-406.
- [230] I. López, T. Valdés-Solís, G. Marbán, "Highly Active Cobalt Oxide Catalysts Prepared by SACOP for the Preferential Oxidation of CO in Excess Hydrogen", *ChemCatChem*, 3 (2011) 734-740.
- [231] M. Bevilacqua, T. Montanari, E. Finocchio, G. Busca, "Are the active sites of protonic zeolites generated by the cavities?", *Catalysis Today*, 116 (2006) 132-142.
- [232] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escribano, "FTIR studies on the selective oxidation and combustion of light hydrocarbons at metal oxide surfaces. Part 2. Propane and propene oxidation on Co_3O_4 ", *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 92 (1996) 1587-1593.
- [233] K. Hadjiivanov, "Chapter Two: Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy", *Advances in Catalysis*, 57 (2014) 99-318.

-
- [234] M. Piumetti, B. Bonelli, P. Massiani, S. Dzwigaj, I. Rossetti, S. Casale, L. Gaberova, M. Armandi, E. Garrone, "Effect of vanadium dispersion and support properties on the catalytic activity of V-SBA-15 and V-MCF mesoporous materials prepared by direct synthesis", *Catalysis Today*, 176 (2011) 458-464.
- [235] G. Busca, "The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 723-736.
- [236] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, "Surface acidity of novel mesostructured silicas with framework aluminum obtained by SBA-16 related synthesis", *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 632-635.
- [237] J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, "Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis", *Langmuir*, 26 (2010) 5791-5800.
- [238] M. Piumetti, M. Armandi, E. Garrone, B. Bonelli, "An IR spectroscopy assessment of the surface acidity of mesoporous VO_x-SiO₂ catalysts", *Microporous and Mesoporous Materials*, 164 (2012) 111-119.
- [239] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, "Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule", *Advances in Catalysis*, 47 (2002) 307-511.
- [240] M.J. Pollard, B.A. Weinstock, T.E. Bitterwolf, P.R. Griffiths, A. Piers Newbery, J.B. Paine III, "A mechanistic study of the low-temperature conversion of carbon monoxide to carbon dioxide over a cobalt oxide catalyst", *Journal of Catalysis*, 254 (2008) 218-225.
-

- [241] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, "Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer-Tropsch catalysts", *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 16-25.
- [242] R.D. McLachlan, R.A. Nyquist, "The vibrational spectra of the allyl halides", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 24 (1968) 103-114.
- [243] M. Mesa, L. Sierra, J.-. Guth, "Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous silica type SBA-3", *Microporous and Mesoporous Materials*, 102 (2007) 70-79.
- [244] M. Mesa, L. Sierra, J.-. Guth, "Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, 112 (2008) 338-350.
- [245] T. Garcia, S. Agouram, J.F. Sánchez-Royo, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, I. Vázquez, A. Dejoz, B. Solsona, "Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route", *Applied Catalysis A: General*, 386 (2010) 16-27.
- [246] J. Sun, Q. Kan, Z. Li, G. Yu, H. Liu, X. Yang, Q. Huo, J. Guan, "Different transition metal (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} or VO^{2+}) Schiff complexes immobilized onto three-dimensional mesoporous silica KIT-6 for the epoxidation of styrene", *RSC Advances*, 4 (2014) 2310-2317.
- [247] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.
- [248] E. Rombi, M.G. Cutrufello, L. Atzori, R. Monaci, A. Ardu, D. Gazzoli, P. Deiana, I. Ferino, "CO methanation on Ni-Ce mixed

- oxides prepared by hard template method", *Applied Catalysis A: General*, 515 (2016) 144-153.
- [249] S. Zuo, F. Liu, J. Tong, C. Qi, "Complete oxidation of benzene with cobalt oxide and ceria using the mesoporous support SBA-16", *Applied Catalysis A: General*, 467 (2013) 1-6.
- [250] X. Zhang, P. Zhang, H. Yu, Z. Ma, S. Zhou, "Mesoporous KIT-6 Supported Pd-M_xO_y (M = Ni, Co, Fe) Catalysts with Enhanced Selectivity for p-Chloronitrobenzene Hydrogenation", *Catalysis Letters*, 145 (2015) 784-793.
- [251] M. Králik, Z. Vallušová, P. Major, A. Takáčová, M. Hronec, D. Gašparovicová, "Hydrogenation of chloronitrobenzenes over Pd and Pt catalysts supported on cationic resins", *Chemical Papers*, 68 (2014) 1690-1700.
- [252] B. Solsona, T. García, R. Sanchis, M.D. Soriano, M. Moreno, E. Rodríguez-Castellón, S. Agouram, A. Dejoz, J.M. López Nieto, "Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method", *Chemical Engineering Journal*, 290 (2016) 273-281.
- [253] G. Salek, P. Alphonse, P. Dufour, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, "Low-temperature carbon monoxide and propane total oxidation by nanocrystalline cobalt oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 1-7.
- [254] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, A. Giroir-Fendler, "Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity", *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 81-88.

- [255] J. Taghavimoghaddam, G.P. Knowles, A.L. Chaffee, "Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 358 (2012) 79-88.
- [256] H. Song, U.S. Ozkan, "Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility", *Journal of Catalysis*, 261 (2009) 66-74.
- [257] L.S. Escandón, S. Ordóñez, F.V. Díez, H. Sastre, "Methane oxidation over vanadium-modified Pd/Al₂O₃ catalysts", *Catalysis Today*, 78 (2003) 191-196.
- [258] M.A.G. Hevia, D. Fissore, S. Ordóñez, F.V. Díez, A.A. Barresi, "Combustion of medium concentration CH₄-air mixtures in non-stationary reactors", *Chemical Engineering Journal*, 131 (2007) 343-349.
- [259] V.G. Milt, E.A. Lombardo, M.A. Ulla, "Stability of cobalt supported on ZrO₂ catalysts for methane combustion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 63-73.
- [260] J.Y. Lee, W. Jeon, J. Choi, Y. Suh, J. Ha, D.J. Suh, Y. Park, "Scaled-up production of C₂ hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalysts: Observing hot spots for the selective process", *Fuel*, 106 (2013) 851-857.
- [261] K. Langfeld, B. Frank, V.E. Stempel, C. Berger-Karin, G. Weinberg, E.V. Kondratenko, R. Schomäcker, "Comparison of oxidizing agents for the oxidative coupling of methane over state-of-the-art catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 417-418 (2012) 145-152.

-
- [262] S. Ji, T. Xiao, H. Wang, E. Flahaut, K.S. Coleman, M.L.H. Green, "Catalytic combustion of methane over cobalt-magnesium oxide solid solution catalysts", *Catalysis Letters*, 75 (2001) 65-71.
- [263] R. Paredes, E. Díaz, F.V. Díez, S. Ordóñez, "Combustion of methane in lean mixtures over bulk transition-metal oxides: Evaluation of the activity and self-deactivation", *Energy Fuels*, 23 (2009) 86-93.
- [264] M. Hoffmann, S. Kreft, G. Georgi, G. Fulda, M. Pohl, D. Seeburg, C. Berger-Karin, E.V. Kondratenko, S. Wohlrab, "Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO₂ catalysts via porous glass integration", *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 313-320.
- [265] S. Zheng, Y. Guo, "Catalytic performance of M_x(M = Ni, Co, Cu)O_y/(MgO)_{0.9}(CeO₂)_{0.1} for combustion of methane", *Asian Journal of Chemistry*, 25 (2013) 2289-2292.

