



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



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



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

---

# TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

## DESARROLLO DE CATALIZADORES DE $\text{Co}_3\text{O}_4$ NANOCRISTALINOS PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS

---

**Alumno/a** *Gabilondo Nieto, Maitane*

**Fecha** *Junio 2014*

**Director/a**

*Dra. Beatriz de Rivas*

**Curso Académico**

*2013/14*

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Contaminación atmosférica.....	1
1.2. Compuestos orgánicos volátiles.....	1
1.3. Fuentes de emisión de COV.....	2
1.3.1. Transporte.....	2
1.3.2. Procesos de combustión estacionaria.....	3
1.3.3. Uso de disolventes.....	3
1.3.4. Procesos industriales.....	3
1.4. Efectos nocivos de los COV.....	4
1.4.1. Efectos nocivos sobre la salud humana.....	4
1.4.2. Agotamiento del ozono estratosférico.....	5
1.4.3. Formación de ozono fotoquímico a nivel del suelo.....	5
1.5. Legislación.....	6
1.6. Técnicas de eliminación de COV.....	7
1.7. Catalizadores sólidos.....	8
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>9</b>
<b>3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS.....</b>	<b>10</b>
3.1. Óxidos de cobalto.....	10
3.1.1. Síntesis de óxidos de cobalto.....	10
3.2. Actividad y selectividad de los catalizadores en la oxidación de COV-Cl.....	12
3.2.1. Equipo de reacción y análisis de la oxidación catalítica de COV-Cl.....	12
3.2.1.1. Procedimiento de reacción.....	14
3.3. Técnicas de caracterización.....	16
3.3.1. Adsorción física de gases.....	16
3.3.1.1. Procedimiento experimental.....	17
3.3.2. Difracción de rayos X.....	18

3.3.2.1. Procedimiento experimental.....	18
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido .....	18
3.3.3.1. Procedimiento experimental.....	18
3.3.4. Reducción a temperatura programada.....	18
3.3.4.1. Procedimiento experimental.....	19
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>20</b>
4.1. Propiedades texturales y estructurales.....	20
4.1.1. Adsorción física de gases .....	20
4.1.2. Difracción de rayos X .....	21
4.1.3. Microscopía electrónica de barrido .....	24
4.2. Propiedades redox .....	27
4.3. Comportamiento catalítico .....	28
4.3.1. Estudio de la actividad .....	29
4.3.2. Comparación con otros catalizadores.....	30
4.3.3. Correlación entre la actividad y las propiedades de los catalizadores .....	31
4.3.4. Distribución de productos .....	33
4.3.5. Selectividad hacia productos .....	34
4.3.5.1. Selectividad CO <sub>2</sub> .....	35
4.3.5.2. Selectividad HCl/Cl <sub>2</sub> .....	35
4.3.6. Estudios cinéticos.....	37
<b>5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>41</b>
5.1. Resumen .....	41
5.2. Conclusiones .....	42
<b>6. NOMENCLATURA.....</b>	<b>43</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>45</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se presenta como uno de los problemas más importantes de las últimas décadas. Los efectos negativos de esta problemática son de carácter tanto global como local y han desencadenado una serie de daños que afectan al medio ambiente y a la salud de los seres vivos, entre ellos los seres humanos.

El origen de la contaminación atmosférica se sitúa en los procesos que se derivan del aumento de la población, del desarrollo industrial, de la urbanización y del transporte. En la actualidad las industrias emplean una gran cantidad de sustancias químicas que son nocivas para el medio ambiente. Entre ellas destacan los compuestos orgánicos volátiles (COV), los cuales se emiten a la atmósfera cada vez en mayor medida. La creciente contaminación ha supuesto la implantación de una legislación medioambiental cada vez más severa. Como consecuencia, las compañías están estudiando varias alternativas con el fin de cumplir las restricciones y de continuar con su marcha económica. Entre las posibles soluciones destacan los procesos catalíticos, los cuales representan más del 90% de entre los métodos llevados a cabo para el tratamiento químico.

### 1.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La definición de contaminación atmosférica dada por la Directiva 84/360/CEE, del Consejo de 28 de junio de 1984, correspondiente a la acción contra la contaminación del aire procedente de instalaciones industriales es la siguiente: "La introducción en la atmósfera, por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o de energía que tengan una acción nociva de tal naturaleza que ponga en peligro la salud del hombre, que cause daños a los recursos biológicos y a los ecosistemas, que deteriore los bienes materiales y que dañe o perjudique las actividades recreativas y otras utilidades legítimas del medio ambiente".

Las fuentes de contaminantes atmosféricos se clasifican en dos grandes categorías. La primera de ellas corresponde a un origen natural, como pueden ser la descomposición de la materia orgánica, erupciones volcánicas, meteoritos, fuegos... Por otra parte se encuentran las fuentes antropogénicas, es decir, las emisiones contaminantes debidas a la actividad humana. Entre ellas se encuentran los procesos industriales, combustiones, transporte... Aunque las emisiones naturales ocurren en mayor medida, las antropogénicas se presentan como la mayor amenaza para la biosfera debido a la variedad de contaminantes. Estas sustancias pueden reaccionar entre ellas o con los elementos de la atmósfera produciendo smog fotoquímico, lluvia ácida u ozono troposférico. Las emisiones atmosféricas se constituyen principalmente de: dióxido de carbono, monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y otros compuestos orgánicos que por condensación dan lugar a materia particulada en suspensión (Generalitat Valenciana, 2013).

### 1.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

La definición de los COV dada por la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de los mismos en su uso en disolventes orgánicos en determinadas aplicaciones e instalaciones, es la siguiente: "Engloba todas aquellas sustancias de base carbono presentes en la atmósfera con una presión de vapor igual o superior a 0,01 kPa a 293,15 K".

Los COV pertenecen a una categoría de compuestos orgánicos no homogénea, de modo que los impactos producidos por estas sustancias también son variados. Estos compuestos se caracterizan por presentar elevada movilidad dado que se volatilizan fácilmente del suelo o el

agua y se transportan a distancias grandes. Se puede encontrar una gran variedad de COV que se clasifican de la siguiente forma (Coava y Tovar).

- Oxigenados: alcoholes, cetonas, ésteres y éteres de glicol
- Alifáticos y aromáticos
- Halogenados

En el grupo de los halogenados destacan los compuestos orgánicos volátiles clorados (COV-Cl). Estos contaminantes son ampliamente utilizados como reactivos y disolventes dada su compatibilidad con la mayoría de las materias primas y su no inflamabilidad. El problema principal es que se trata de compuestos xenobióticos y resistentes a la biodegradación, es decir, persisten en el medio ambiente. Los COV-Cl se clasifican como gases peligrosos y se incluyen en la lista de los 17 productos químicos altamente perjudiciales cuyas emisiones pretende reducir la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (USEPA). Además, según un informe de la Academia Nacional de las Ciencias de EEUU los compuestos clorados aumentan la absorción y emisión de radiación infrarroja, lo que se traduce en el aumento de la temperatura de la tierra y el consecuente cambio climático (Lemus y cols., 2012).

### **1.3. FUENTES DE EMISIÓN DE COV**

Las fuentes antropogénicas de compuestos orgánicos volátiles se pueden dividir en cuatro categorías, las cuales se subdividen a su vez en 87 subcategorías (Theloke y Friedrich, 2007).

- Transporte
- Procesos de combustión estacionaria
- Uso de disolventes
- Procesos industriales

#### **1.3.1. Transporte**

La emisión de COV desde los vehículos a motor es un problema que representa el 40% de las emisiones antropogénicas en Europa Occidental. La mayor parte de estas emisiones proviene del escape, aunque también se producen pérdidas desde otros puntos de la cadena de abastecimiento de combustible. Las pérdidas por evaporación pueden producirse durante el llenado y almacenamiento del tanque de combustible o mientras el motor se está enfriando. También se debe tener en cuenta la temperatura de arranque en frío, de modo que cuanto menor es la temperatura mayor es la emisión de COV.

#### **1.3.2. Procesos de combustión estacionaria**

La combustión incompleta de combustibles fósiles produce CO y COV, de tal forma que cuanto más incompleta es la reacción, mayor es la producción de estos contaminantes. Por otra parte, cuanto más ligero es el combustible fósil que reacciona, menor es la cantidad de COV emitidos. De este modo, es preferible emplear combustibles gaseosos o líquidos en lugar de carbón, madera u otros combustibles sólidos.

### 1.3.3. Uso de disolventes

Cuando se habla de disolventes se trata, generalmente, de disolventes orgánicos. Estos son una de las principales fuentes de COV en los países industrializados. En la industria se emplean grandes cantidades de disolventes como medio de reacción. Sin embargo, este tipo de aplicación por lo general no se considera una de las fuentes más importantes de emisión, dado que la tasa de evaporación de los disolventes es considerada despreciable frente a las ingentes cantidades que se emplean como materia prima.

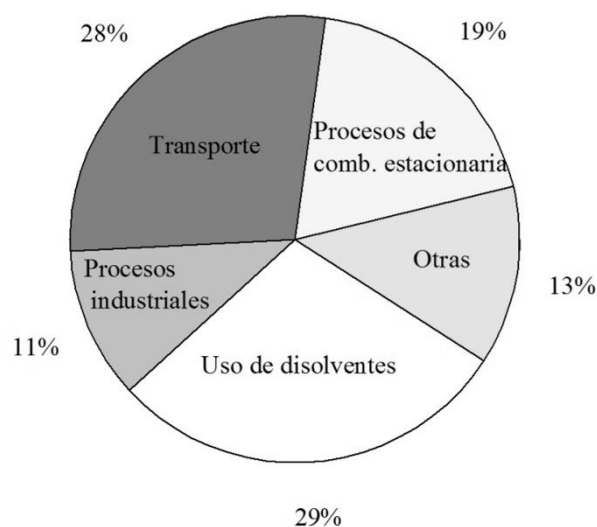
Sin embargo, cuando se trata del uso de disolventes en pinturas, adhesivos o productos de limpieza la evaporación de los compuestos orgánicos volátiles es considerable, dado que en estos casos las emisiones son intencionadas. Los disolventes empleados en este sector presentan una elevada presión de vapor y esto acompañado de las elevadas temperaturas durante el tratamiento conlleva grandes emisiones de orgánicos.

El uso de disolventes está caracterizado por presentar emisiones con una gran variedad de COV y por abarcar amplios campos que van desde la industria hasta uso doméstico. Un ejemplo de ello son las pinturas, dado que se emplean en actividades tan diversas como construcción naval, fabricación de metales no ferrosos...

### 1.3.4. Procesos industriales

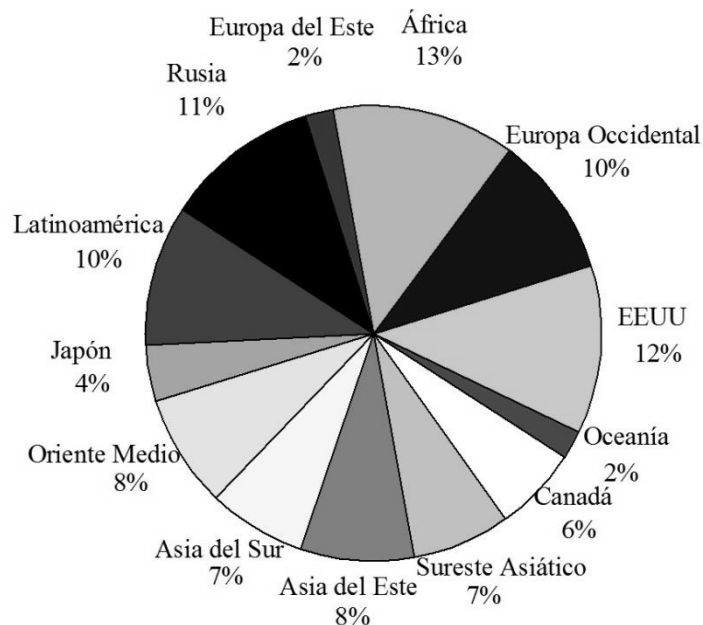
Los procesos industriales más importantes en la emisión de compuestos orgánicos volátiles son los correspondientes a la producción de productos químicos orgánicos, aglomerados y alimentos (Hewitt, 1998). En esta categoría destacan aquellos procesos que producen compuestos orgánicos halogenados, los cuales se emplean en la síntesis de plásticos, insecticidas, etc. En este grupo se encuentran la producción de cloruro de vinilo y ácido tereftálico, cuyas emisiones ascienden a miles de toneladas al año.

A modo de ejemplo se tiene la distribución de las fuentes mundiales de emisión de compuestos orgánicos volátiles del año 2005 (Figura 1). Se puede observar que la cantidad de emisiones en función de la fuente sigue este orden: uso de disolventes > transporte > procesos de combustión estacionaria > otras > procesos industriales.



**Figura 1.** Distribución de las fuentes de emisión de COV del año 2005 (Ritcher, 2011).

Por otra parte, en la Figura 2 se muestra la aportación de distintas regiones a la emisión total de COV en el año 1995. Se puede observar que la cantidad de emisiones está relacionada con el grado de desarrollo y tamaño de la región.



**Figura 2.** Distribución de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles mundiales del año 1995 (Evuti, 1997).

#### 1.4. EFECTOS NOCIVOS DE LOS COV

La peligrosidad de estos compuestos radica en tres motivos principalmente: elevada volatilidad y persistencia en el medio ambiente, facilidad de transporte a grandes distancias desde el foco de emisión y capacidad de transformación en otros compuestos más tóxicos o peligrosos para el hombre, fauna y/o medio ambiente (Suárez y cols., 2001).

Entre los diversos efectos que producen se encuentran el aumento de la concentración de ozono a nivel del suelo y la formación de aerosoles orgánicos secundarios. Además, favorecen la disminución del ozono estratosférico y por lo tanto el agravamiento del efecto invernadero. Por otro lado, algunos componentes pueden ser cancerígenos, teratogénicos o mutagénicos para los seres humanos. Es por ello que actualmente se están implantando o preparando diversas directivas de la Comisión Europea para limitar las emisiones tanto de los compuestos orgánicos volátiles como los contaminantes secundarios (Theloke y Friedrich, 2007). Una de las categorías más importantes de COV corresponde a los compuestos organoclorados, los cuales se encuentran entre los contaminantes atmosféricos que más preocupan actualmente. Este grupo representa una gran cantidad de productos tóxicos, lo que combinado con una velocidad de degradación biológica baja da lugar a efectos muy perjudiciales.

##### 1.4.1. Efectos nocivos sobre la salud humana

La USEPA basándose en los estudios epidemiológicos llevados a cabo ha identificado algunos de los COV como aire tóxico o carcinógeno. La exposición a concentraciones de estos compuestos por encima del límite permitido suele producir efectos agudos y crónicos sobre la salud humana. Entre estos daños se encuentran los dolores de cabeza, vómitos, mareos, cáncer, daño renal... Otro de los impactos de estas sustancias es la formación de

olores. En la Tabla 1 se muestran algunos de los efectos dañinos producidos por distintos compuestos orgánicos volátiles.

**Tabla 1.** Daños producidos por distintos COV.

<b>COV</b>	<b>Efectos dañinos</b>
Benceno	Cancerígeno
Tolueno	Dolor de cabeza y mareos
Xileno	Irritación de ojos y vías respiratorias, efecto narcótico, depresión del sistema nervioso y muerte
Cloroformo	Afecta al sistema central nervioso provocando depresión, mareos, daños en riñón e hígado, daños en la piel
Etileno, estireno	Agotamiento de la capa de ozono
Acetaldehído, acetona	Irritación de ojos y vías respiratorias
Fenol	Olor desagradable y toxicidad
Epóxidos	Toxicidad, cancerígeno, explosivo
Éteres	Producción de peróxidos, afecta al sistema reproductivo
Cloruro de vinilo, freón	Formación del agujero de la capa de ozono, cancerígeno, tóxico, efecto invernadero, cambio climático
Aminas	Mal olor, cancerígeno

#### **1.4.2. Agotamiento del ozono estratosférico**

Los compuestos orgánicos volátiles también producen la reducción de la capa de ozono estratosférica dado que facilitan la formación de contaminantes secundarios altamente tóxicos, los cuales son el ozono troposférico y peroxiacetilnitrato, que conllevan el efecto invernadero mundial. Gran parte de los COV son suficientemente estables como para permanecer en la atmósfera, resistir procesos de eliminación en la troposfera y ascender hasta la estratosfera destruyendo el ozono activo y favoreciendo la reducción de la capa de ozono estratosférica.

#### **1.4.3. Formación de ozono fotoquímico a nivel del suelo**

Estas sustancias tóxicas participan en reacciones fotoquímicas complejas en presencia de luz solar y de óxidos de nitrógeno formando ozono, el cual es un componente importante de la contaminación del aire urbano. A nivel del suelo este compuesto no solo produce daños sobre la salud humana, sino que también produce impactos sobre los cultivos, plantas y árboles. Se pueden producir elevadas concentraciones de ozono durante los episodios de contaminación fotoquímica en verano, de modo que es posible que se superen los criterios ambientales establecidos para proteger tanto a humanos como a ecosistemas naturales (Evuti, 1997).

### **1.5. LEGISLACIÓN**

Se han publicado en todo el mundo leyes para el control de los contaminantes orgánicos en el aire. En lo que respecta a Europa, existen dos directivas en materia de COV. La primera de ellas corresponde a la Directiva 1999/13/CE sobre emisiones de disolventes, la cual se viene aplicando plenamente desde 2007. Esta directiva establece los valores límite de emisiones para 20 categorías distintas de procesos que emplean disolventes. La determinación de dichos límites se rige por los procesos de producción y la capacidad instalada.

Por otra parte se encuentra la Directiva 2004/42/CE sobre productos, la cual introduce nuevos límites para los compuestos orgánicos volátiles en relación a productos y materiales

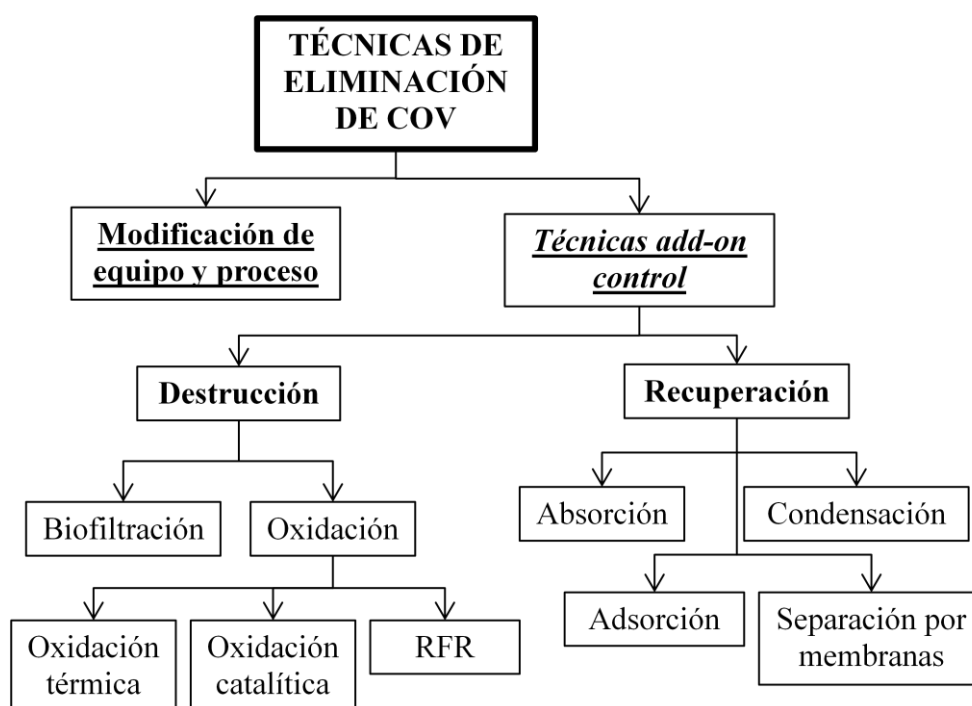


específicos que contienen dichos compuestos. Entre estos se encuentran determinadas pinturas y barnices aplicados a edificios.

### 1.6. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE COV

En la actualidad hay muchas técnicas disponibles para el control de las emisiones de COV. Estas técnicas se clasifican en dos grupos: modificación del proceso y equipos *add-on-control* (Khan y Ghosal, 2000).

En la primera categoría, el control de las emisiones se lleva a cabo modificando los equipos de proceso o el proceso en sí. Ésta se presenta como la opción más eficiente y eficaz. Consiste en llevar cambios tales como la sustitución de materias primas para reducir la entrada de compuestos orgánicos volátiles al proceso, modificación de las condiciones de operación para reducir al mínimo la formación o la volatilización de los compuestos y el reemplazo de equipos para reducir la probabilidad de escapes de los orgánicos al medio ambiente. Sin embargo, su aplicabilidad es limitada, dado que por lo general no es posible modificar el proceso. Es por ello que se emplea la alternativa de las técnicas *add-on control*, en la que se tiene que adoptar un método adicional para regular las emisiones. Esta técnica se subdivide a su vez en dos sub-grupos: destrucción y recuperación de COV. En la Figura 3 se presenta la clasificación global de las técnicas de eliminación de compuestos orgánicos volátiles.



**Figura 3.** Clasificación de las técnicas de control de COV.

En lo que respecta a la recuperación de COV, los procedimientos empleados son la condensación, absorción, adsorción y membranas de separación.

La absorción consiste en poner en contacto la corriente contaminada con un disolvente líquido para transferir los compuestos a eliminar de la fase gaseosa a la líquida. En la adsorción, los COV quedan retenidos en la superficie de un material. Respecto a la condensación, este método se vale de la sobresaturación como fuerza motriz, la cual se consigue por refrigeración

o presurización. Las membranas de separación por su parte presentan una gran variedad de modos de transporte y separación.

La destrucción de los COV se lleva a cabo mediante diferentes tipos de oxidación, tales como energía térmica y catalítica, y la digestión anaerobia realizada por microbios (biofiltración).

La biofiltración es una técnica que se basa en la capacidad de los microorganismos para convertir, bajo condiciones aeróbicas, los contaminantes orgánicos en agua, dióxido de carbono y biomasa.

En la oxidación térmica, el equipo está diseñado para llevar a cabo la destrucción del 95 al 99% de los COV. Estos sistemas pueden ser diseñados para manejar caudales que van desde 0,5 hasta 50 m<sup>3</sup>/s y concentraciones entre 100 y 2000 ppm. El tiempo de residencia nominal oscila entre 0,5 y 1 s. Los compuestos indeseados son quemados a temperaturas entre 700 y 980 °C siendo ésta elegida en función del tipo y de la concentración del material en la corriente de ventilación, de la destrucción y de la eficacia de la eliminación.

Por otra parte, la oxidación catalítica es muy similar a la térmica. La diferencia más importante es el intervalo de temperaturas, siendo en este caso 370-480 °C. Esto es posible gracias a que los catalizadores reducen las necesidades de energía de la combustión. Además, los sistemas catalíticos pueden trabajar en las mismas condiciones de operación que la incineración térmica. La oxidación catalítica es adecuada para concentraciones bajas o para operaciones cíclicas.

Por último, también existe la oxidación catalítica en Reactor de Flujo Inverso (RFR), en el cual la dirección del flujo de alimentación es invertida periódicamente, operando bajo condiciones transitorias que mejoran el aprovechamiento de calor del proceso. La utilización de este tipo de oxidación catalítica es reducida por su complejidad.

Debido a los requerimientos energéticos en la oxidación térmica y al desarrollo de catalizadores activos y estables en las condiciones de operación se llega a la conclusión de que la oxidación catalítica se presenta como la tecnología más eficaz en la eliminación de COV-Cl.

## **1.7. CATALIZADORES SÓLIDOS**

La variable operacional más importante en la oxidación catalítica es la selección del catalizador apropiado, de modo que sus características deben ser:

- Altamente activo a bajas temperaturas.
- Selectivo, lo que se traduce en la no formación de productos de oxidación parcial.
- Estable, debiendo ser baja la velocidad de desactivación.

Dicho esto, se puede concluir que la reacción catalítica está influenciada por dos aspectos principalmente: grado de conversión y selectividad.

Hasta ahora los estudios de oxidación catalítica de COV se han centrado en catalizadores de metales nobles soportados y de óxidos de metales de transición. (Liotta, 2010). Entre los metales nobles, destacan los catalizadores de platino en la eliminación de COV-Cl de corrientes gaseosas. También cabe destacar el paladio, aunque su utilización ha sido más

reducida. A pesar de que los metales nobles tienen una elevada actividad en la oxidación de compuestos clorados, presentan un problema de envenenamiento del catalizador debido al HCl y Cl<sub>2</sub> formados en la reacción. Además, las altas temperaturas a las que tienen lugar las combustiones pueden provocar la sinterización de la fase metálica. Por otro lado, el elevado precio y las dificultades de suministro hacen que el uso de estos metales esté limitado (Ma y cols., 2014). Todo esto ha hecho que el empleo de óxidos metálicos esté en auge, ya que aunque su actividad es menor que la de catalizadores de metales nobles, su resistencia al envenenamiento es mayor.

En la oxidación catalítica de compuestos orgánicos clorados, el catalizador debe establecer el mecanismo de reacción de forma que se favorezca la cinética de la reacción de combustión y se disminuya la velocidad de transformación de reacciones secundarias, como pueden ser las oxidaciones parciales y cloraciones. En ocasiones, las reacciones secundarias conllevan la formación de compuestos altamente tóxicos, los cuales pueden ser más perjudiciales que los reactivos de partida. Por ello, el catalizador adecuado para oxidación catalítica de COV-Cl además ser capaz de reducir la temperatura a la cual tiene lugar la combustión, debe ser selectivo hacia los productos de oxidación total, CO<sub>2</sub>, HCl y Cl<sub>2</sub>. De este modo, se busca producir la mínima cantidad posible de productos de oxidación parcial, los cuales pueden resultar ser más tóxicos que los reactivos.

Por otro lado, la desactivación del catalizador puede provocar un empeoramiento en la economía del proceso y una bajada en la selectividad. Es por ello que en la actualidad esta problemática está tomando gran importancia en las reacciones de oxidación de COV. La desactivación se puede producir por cuatro razones. La primera de ellas es el envenenamiento, el cual consiste en la desactivación por la quimisorción irreversible de ciertas moléculas presentes en el medio sobre los centros activos, disminuyendo así el número de centros disponibles para la reacción. Por otra parte se encuentra el envejecimiento, el cual corresponde a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción. La sinterización se debe al crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos durante la reacción. Finalmente, en el ensuciamiento la desactivación del catalizador es debida a depósitos carbonosos que se adsorben fuertemente en la superficie del catalizador, dando lugar al bloqueo de parte de los centros activos del mismo (González y cols., 1999).

## 2. OBJETIVOS

En los últimos años se está adquiriendo mayor conciencia social en torno a las emisiones de COV-Cl debido a su carácter tóxico y nocivo, es por ello que se están desarrollando y estableciendo técnicas para el control de estos contaminantes. Las ventajas de la oxidación catalítica sobre la oxidación térmica han llevado a elegir la primera de ellas como una alternativa eficaz y económica. Aun y todo, el éxito del tratamiento vendrá determinado por el catalizador empleado, de forma que un catalizador adecuado deberá ser capaz de reducir la temperatura requerida para la oxidación de los contaminantes. Además, el mecanismo de reacción deberá ser aquel que conlleve la destrucción completa, sin la producción de subproductos que pueden resultar ser más perjudiciales.

Hasta ahora, los catalizadores más empleados en la oxidación catalítica de COV-Cl han sido los metales nobles. A pesar de la elevada actividad que presentan en la reducción de estos compuestos, presentan desventajas ligadas al alto coste, baja estabilidad térmica y la susceptibilidad a envenenamiento. Es por ello que en la actualidad los esfuerzos se están centrando en desarrollar catalizadores de óxidos de metales de transición que muestren una actividad comparable. Entre ellos destacan los óxidos de cobalto (II, III), los cuales son catalizadores eficaces en la combustión a baja temperatura de los hidrocarburos no clorados, monóxido de carbono y el hollín de diésel. Sin embargo, la aplicación de estos catalizadores en la oxidación en fase gas de los compuestos organoclorados apenas ha sido estudiada.

Dicho esto, el objetivo principal de este proyecto es estudiar la influencia de la nanoestructura de catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la destrucción de contaminantes organoclorados en fase gas, concretamente 1,2-dicloroetano. Éste se trata de un compuesto modelo seleccionado dado que su presencia en emisiones gaseosas de industrias químicas es elevada.

### 3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS

#### 3.1. ÓXIDOS DE COBALTO

El cobalto se compone de 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 suele presentar estados de oxidación bajos, siendo los estados de oxidación +2 y +3 habituales. También es considerable el número de complejos con estado de oxidación +1. Por el contrario, los compuestos en los que el cobalto está en estado de oxidación +4 son poco frecuentes. Por otro lado, el óxido de cobalto (II, III),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , presenta aniones de oxígeno que forman una red cristalina cúbica centrada en las caras, en la que los cationes  $\text{Co}^{+2}$  ocupan posiciones tetraédricas y los cationes  $\text{Co}^{+3}$  ocupan posiciones octaédricas.

En este proyecto el catalizador que se va a emplear corresponde a la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este óxido presenta aplicaciones muy variadas como son: catálisis heterogénea, material del ánodo de las baterías de litio-ion recargable, sensores de estado sólido, dispositivos eléctricos, energía solar fotosensibles que absorben los materiales y pigmentos (Nanomaterial, 2013).

En el campo de la catálisis, se pueden encontrar publicaciones con distintos métodos de síntesis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , entre los que destacan algunos como calcinación directa, método sol-gel, precipitación, descomposición térmica, etc. En función del método de preparación las propiedades del catalizador serán distintas, de modo que la técnica se elegirá en base a las propiedades deseadas. En cuanto al uso del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la oxidación catalítica de COV-Cl en fase gas, la actividad del óxido de cobalto (II, III) está asociada a su elevado contenido en oxígeno móvil y a su facilidad para la formación de especies oxigenadas altamente activas ( $\text{O}^-$  o  $\text{O}^{2-}$ ). Estas propiedades están relacionadas principalmente con el tamaño de cristal. Es por ello que la preparación controlada de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1-50 nm) despierta un gran interés debido a su impacto sobre el rendimiento y aplicaciones.

##### 3.1.1. Síntesis de óxidos de cobalto

Para llevar a cabo este proyecto se han empleado óxidos de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), los cuales se han obtenido mediante diversos métodos de preparación. Los catalizadores sintetizados se pueden clasificar en 3 grupos, en función de la estructura o morfología que se pretende obtener: Co-nanorods (1D), Co-nanosheets (2D) y Co-nanocubos (3D) (Tabla 2).

**Tabla 2.** Morfología y nomenclatura de los catalizadores empleados.

<b>Morfología</b>	<b>Nomenclatura</b>
<i>Nanorod</i>	Co-R1
	Co-R2
	Co-R3
<i>Nanosheet</i>	Co-S1
	Co-S2
Nanocubo	Co-C1
	Co-C2
	Co-C3

En cada procedimiento de síntesis se ha empleado uno de los siguientes precursores de cobalto: acetato de cobalto ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, >98%), cloruro de cobalto

( $\text{CoCl}_2$ , Sigma Aldrich, 98%) o nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, >98%). El método de preparación elegido es el de tratamiento hidrotérmico. Junto al precursor ha sido necesario añadir un surfactante, el cual actúa como director de la estructura del cobalto, con la finalidad de obtener  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con la forma deseada. A continuación se van a describir los diversos métodos empleados.

- Co-R1: Se han pesado 10 g de  $\text{CoCl}_2$ , los cuales se han disuelto en 400 ml de agua desionizada. En esta disolución se han adicionado 1,25 g de urea ( $\text{CO}(\text{NH}_3)_2$ , Fluka, 99,5%). El tratamiento hidrotérmico ha tenido lugar a 110 °C durante 12 h (Wang y cols., 2005).
- Co-R2: Se han tomado 18 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y se han mezclado con 150 ml de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Panreac, 99,5%). En esta mezcla se han añadido 15 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Calbiochem, 99%). La disolución se ha mantenido a 160 °C durante 24 h (Lian y cols., 2006).
- Co-R3: Se han disuelto 5,85 g de  $\text{CoCl}_2$  en 720 ml de agua desionizada. A continuación se han añadido 9 g de hexametilentetraamina (HMT, Panreac, 99%). La mezcla resultante se ha calentado a 100 °C durante 24 h (Yu y cols., 2008).
- Co-S1: Se han pesado 25 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  junto con 33 g de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich) y se han adicionado sobre una disolución acuosa de 200 ml, compuesta por  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  y agua al 50%. Finalmente se han añadido 500 ml de hidróxido de sodio 0,4 M (NaOH, Panreac, 99%) para obtener el  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . La mezcla se ha calentado a 120 °C durante 12 h (Hou y cols., 2005).
- Co-S2: Se han disuelto 10,2 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  en 680 ml de agua desionizada. A continuación se han vertido 51 ml de trietilenamina (TEA, Panreac, 99,5%) en la disolución. La mezcla se ha calentado a 140 °C durante 24 h (Liu y cols., 2008).
- Co-C1: Se han tomado 12,45 g de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  y 40 g de PVP, el cual actúa como surfactante, y se han disuelto en 400 ml de agua desionizada. La mezcla se ha calentado a 90 °C y es entonces cuando se ha añadido amoníaco gota a gota ( $\text{NH}_3$ , Panreac, 25%) 2 M hasta alcanzar un pH de 8,5. Finalmente se han adicionado 7,5 ml de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich, 30%) al 1,35% y la disolución se ha mantenido a 90 °C durante 5 h (Zhao y cols., 2011).
- Co-C2: Se han pesado 10 g de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  y se han disuelto en 500 ml de agua desionizada. A continuación se ha añadido  $\text{NH}_3$  2 M hasta obtener un pH de 9,5. La mezcla obtenida se ha calentado a 180 °C durante 10 h (Tripathy y cols., 2008).
- Co-C3: Se han tomado 12,45 g de  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  junto con 40 g de polietilenglicol (PEG 20000, Merck) y se han disuelto en una mezcla acuosa al 50% de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . A continuación se ha goteado hidróxido de potasio (KOH, Panreac, 85%) 1 M hasta obtener un pH de 8,5. Finalmente, se han añadido 15 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y la mezcla se ha calentado a 160 °C durante 10 h (Yang y cols., 2007).

Finalmente, todos los precursores de los catalizadores resultantes se han lavado y secado a 110 °C durante la noche. Posteriormente se han calcinado a 500 °C en aire durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C  $\text{min}^{-1}$ . A continuación, los gránulos de catalizador con un diámetro de 0,3-0,5 mm se han preparado mediante un proceso de compresión de los polvos

de óxido en una prensa hidráulica (Specac), trituración y tamizado. Previo al estudio de su comportamiento catalítico, las muestras obtenidas han sido caracterizadas mediante diversas técnicas analíticas.

### **3.2. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN DE COV-Cl**

La actividad en las oxidaciones catalíticas de COV-Cl se suele estudiar mediante el análisis de la evolución de la conversión con la temperatura, que resulta en las curvas de ignición o *light-off*. Estas curvas presentan dos parámetros característicos:  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , que son la temperatura necesaria para que tenga lugar el 50 y 90% de la conversión, respectivamente.

Otro aspecto muy importante es el análisis de la selectividad del catalizador en la reacción de oxidación, dado que se deben evitar las reacciones secundarias. En el caso de la combustión de compuestos organoclorados la reacción a prevenir es la oxidación parcial, la cual puede conducir a la formación de subproductos altamente tóxicos.

Dicho esto, los catalizadores deben presentar una elevada actividad y deben ser selectivos hacia la formación de los productos de oxidación completa  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCl}$ . Para el estudio adecuado de la actividad y selectividad de catalizadores en la oxidación catalítica de COV-Cl es necesario tanto el diseño de un equipo en el cual realizar las reacciones como la selección de un sistema de análisis para su seguimiento.

#### **3.2.1. Equipo de reacción y análisis de la oxidación catalítica de COV-Cl**

El equipo de reacción empleado para el estudio de la actividad de los catalizadores corresponde a un reactor de lecho fijo encamisado MICROACTIVITY-Reference modelo MAPXL1M6, el cual está totalmente monitorizado por ordenador. Este equipo permite trabajar con alimentaciones tanto gaseosas como líquidas. El reactor está compuesto por un tubo de cuarzo, el cual se encuentra en el interior de una cámara de cerámica que opera en un intervalo de temperaturas de operación muy amplio, desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

En la Figura 4 se presenta el esquema del equipo, el cual se puede dividir en dos zonas: zona de alimentación de reactivos líquidos y gaseosos, y de reacción. Por una parte, se pueden observar las líneas de alimentación de gases, las cuales corresponden a nitrógeno y oxígeno. Cada línea posee una válvula de corte junto con un medidor-controlador de flujo másico. Por otra parte, se encuentra la línea de alimentación de líquidos 1,2-dicloroetano. Esta corriente dispone de un depósito de 50 ml junto con un medidor-controlador de flujo másico.

A continuación, los reactivos se conducen a través de un homogeneizador de 2 litros con el fin de asegurar la homogeneización de ambos. Seguidamente, la corriente se dirige hacia una válvula de 6 vías para canalizar la corriente gaseosa hacia el reactor o cortocircuitarlo (*bypass*).

En cuanto a la zona de reacción, el flujo de gas se introduce en el equipo, precalentándose en el horno (HOT BOX) hasta una temperatura de 90 °C con el fin de evitar posibles condensaciones en las líneas. Finalmente, el efluente del reactor se dirige a la zona de análisis, la cual consiste en un borboteador de  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  y un cromatógrafo de gases que se describen a continuación.

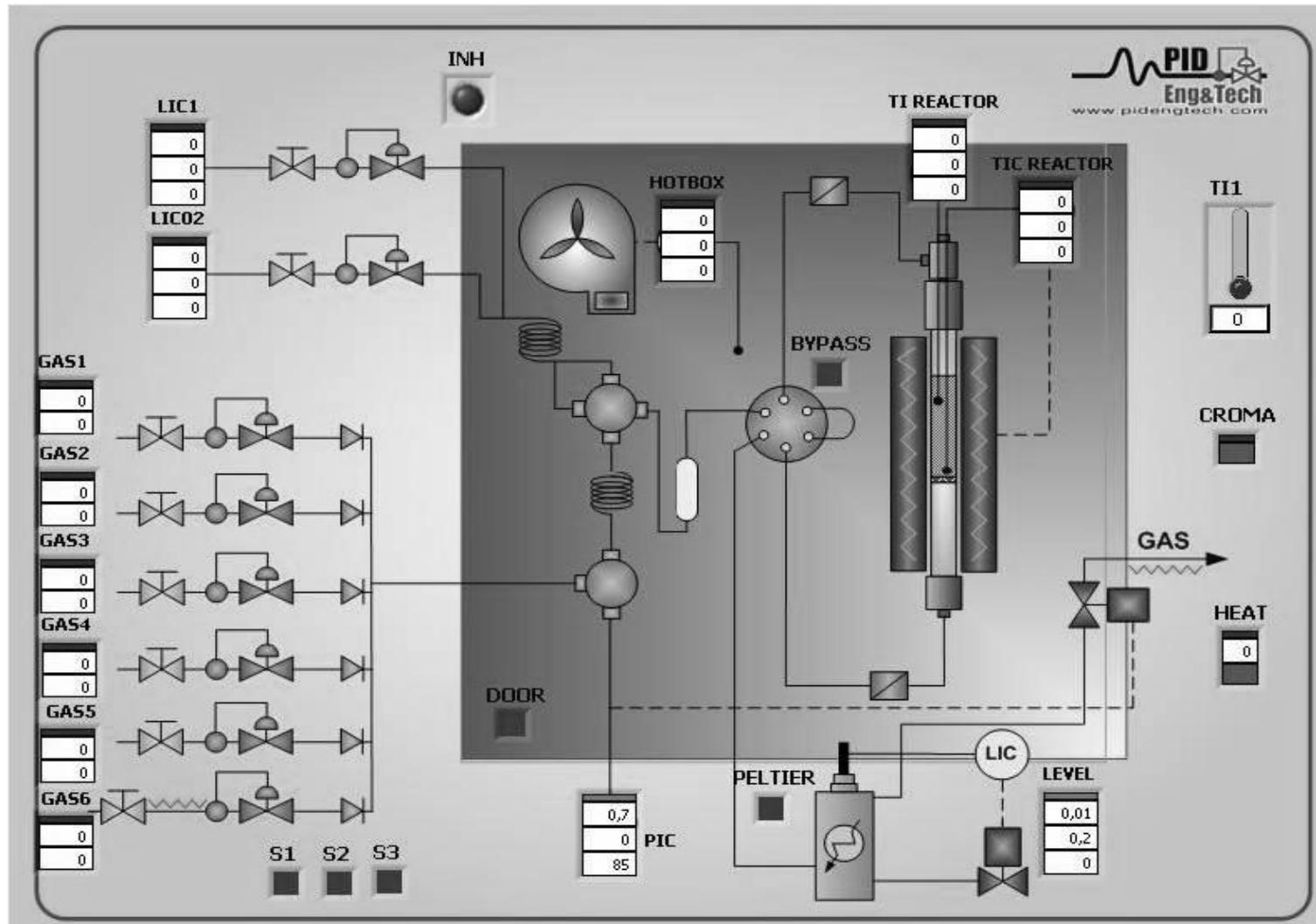


Figura 4. Esquema del equipo experimental de reacción.



Con el objetivo de llevar a cabo un seguimiento continuo de la reacción se ha diseñado un sistema de análisis en línea con el reactor que permite la obtención de los datos experimentales en un corto plazo de tiempo. De este modo es posible conocer la concentración del reactivo y de los productos durante el transcurso de la reacción y determinar así los valores de actividad y selectividad.

Mediante cromatografía es posible medir la concentración del reactivo y de todos los productos, exceptuando el cloruro de hidrógeno y el cloro molecular. Para estos dos productos se emplean los métodos de potenciometría y volumetría, respectivamente. En lo que respecta a la cromatografía de gases, se trata de una técnica apropiada para la separación de mezclas gaseosas o fácilmente vaporizables dado que los componentes de una mezcla se desplazan con diferentes velocidades a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. El proceso consiste en la inyección de una pequeña cantidad de muestra en la corriente de gas inerte (fase móvil) que circula a través de la columna cromatográfica. De este modo, los compuestos salen de la columna a intervalos de tiempo discretos y pasan a un sistema de detección. El sistema de detección se requiere para medir la muestra y ofrecer una señal proporcional a la cantidad de sustancia que fluye por el detector.

El cromatógrafo empleado para el estudio es el Cromatógrafo de gases Hewlett-5890 Series II que tiene 3 columnas y 2 detectores.

La línea 1 está compuesta por una columna capilar HP-VOC en la cual se separan el reactivo y los productos de reacción antes de llegar al detector de captura de electrones (ECD). El objetivo del ECD es detectar sustancias que tienen afinidad por los electrones, es decir, los compuestos halogenados.

La línea 2 está constituida por dos columnas capilares y un detector de conductividad térmica (TCD), dado que el ECD no es capaz de detectar los compuestos no halogenados. El principio del TCD consiste en comparar la conductividad térmica de dos flujos de gas, los cuales corresponden a la corriente de salida de la columna y la corriente de referencia.

A continuación, se hace pasar el efluente del reactor por un borboteador que contiene 0,5 l de NaOH 0,0125 M durante 12 minutos. La disolución obtenida en este borboteo es la que se analiza mediante los métodos de potenciometría y volumetría. En cuanto a la potenciometría, la técnica consiste en determinar la composición de una disolución a partir del potencial que aparece entre dos electrodos. De este modo es posible medir la concentración de una sustancia de interés en una disolución acuosa.

El procedimiento experimental consiste en verter 200 ml de la disolución borboteada en un vaso de precipitados de 250 ml, al cual se añaden 1,2 ml de  $H_3PO_4$  al 10% para disminuir el pH hasta 7, 4 ml de  $NaNO_3$  2 M como ajustador de fuerza iónica (disolución ISA) y un agitador magnético para mantener una agitación vigorosa. Las muestras se guardan a temperatura ambiente para ser analizadas a la vez.

Previo al análisis de las muestras, se realiza la calibración del equipo. Para la el ajuste se preparan tres patrones en el intervalo lineal de concentración-signal del electrodo disolviendo la cantidad de NaCl correspondiente en un litro de disolución 0,0125 M. Además se añaden las disoluciones ajustadoras del pH y la fuerza iónica. Cabe destacar que el NaCl debe ser secado previamente durante al menos 2 horas a 120 °C con el fin de eliminar su humedad.

Finalmente, se determina la curva de calibrado a partir de los patrones y se prosigue realizando la medida de la concentración de cloruro en las muestras a temperatura ambiente y manteniendo constante la agitación.

Por otra parte se encuentra el método volumétrico del N,N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD). Esta técnica se emplea para medir el contenido de  $\text{Cl}_2$  en el efluente gaseoso del reactor. Se fundamenta en determinar el volumen empleado de una disolución de sulfatoferrosoamonio (FAS) para destruir el complejo cloro-DPD. De este modo se establece el contenido en cloro.

El procedimiento experimental comienza tomando 100 ml de la disolución borboteada en un erlenmeyer de 250 ml. Entonces se añaden 0,6 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 10% para reducir el pH ( $6 < \text{pH} < 8$ ), 5 ml de disolución tampón de fosfatos ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHPO}_4$ , EDTA y  $\text{HgCl}_2$ ) y 5 ml de disolución DPD.

En cuanto se añade el DPD la disolución toma color rosáceo, por lo que se valora rápidamente con una disolución FAS hasta que desaparezca el color característico. Dado que la disolución FAS es un patrón secundario, se debe valor previamente con una disolución patrón de dicromato potásico 0,1 M.

#### 3.2.1.1. Procedimiento de reacción

El catalizador en forma de gránulos (0,3 y 0,5 mm) es pesado (0,85 g) y diluido en  $1 \text{ cm}^3$ . A continuación se coloca en el reactor de cuarzo junto con el termopar tipo K introducido por la parte superior.

Se establece una corriente fija de  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de aire a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante un controlador másico de gases y se eleva la temperatura hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo dichas condiciones durante 3 h. Acto seguido se inyectan  $0,13 \text{ g min}^{-1}$  de DCE mediante un controlador másico de líquidos, el cual está presurizado con  $\text{N}_2$  para obtener la concentración deseada en la corriente (1000 ppm).

La reacción se realiza a temperatura programada desde  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta la temperatura a la que se ha calcinado el catalizador, con un intervalo de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  entre muestra y muestra. Para cada temperatura se toma una muestra del efluente para su análisis cromatográfico mediante inyección por válvula y tras coger la muestra, el efluente se borbotea en la disolución captadora de NaOH durante 12 minutos, tiempo suficiente para obtener una medida precisa de HCl y  $\text{Cl}_2$ .

Para concluir, se analizan las concentraciones de HCl y  $\text{Cl}_2$  en la disolución captadora mediante las técnicas de potenciometría y método volumétrico de DPD. Una vez finalizados los procedimientos experimentales, se lanza la siguiente temperatura de reacción, por lo que se carga una nueva disolución captadora.

En cuanto a las disoluciones empleadas, para la determinación de la concentración de cloruro de hidrógeno y cloro molecular se han empleado las disoluciones descritas a continuación:

- Disolución captadora de NaOH 0,0125 M: se toman 5 g de NaOH y se disuelven con agua destilada en un matraz aforado de 1 l. Se toman 50 ml de esta disolución y se enrasan con agua destilada hasta un volumen de 500 ml, de modo que se obtiene la concentración requerida.

- Ácido ortofosfórico al 10% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): se miden 34,60 ml de ácido ortofosfórico al 85% y se introducen en un matraz de 500 ml enrasando con agua destilada.
- Disolución tampón: se toman separadamente 46 g de fosfato monopotásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 24 g de fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y 100 ml de EDTA y se introducen en un matraz de 1 l enrasando con agua destilada. Finalmente se añaden 20 mg de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) como conservante.
- Disolución de sulfato de dietil para fenilendiamina (DPD): se toman 1,1 g de sulfato de DPD anhidro y se disuelven en agua destilada, en la cual también se añaden 8 ml de ácido sulfúrico al 25% (1 parte de ácido por cada 3 de agua) y 25 ml de solución EDTA disódico (aproximadamente 0,02 g en peso). Finalmente se enrasa con agua destilada en un matraz aforado hasta un volumen de 1 L.
- Disolución de sulfato ferroso amoniacal (FAS): se disuelven 1,106 g de sulfato ferroso amoniacal.
- Disolución *Ionic Strength Adjuster* 5 M (ISA): se disuelven 212,5 g de nitrato sódico en un matraz aforado de 500 ml enrasando con agua destilada.

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.3.1. Adsorción física de gases

Ésta es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos porosos y la determinación de su área superficial. La medida del área requiere un proceso de adsorción física que conlleva una interacción relativamente débil entre el sólido y el gas (adsorbato). El adsorbato utilizado comúnmente para la determinación de áreas superficiales es el  $\text{N}_2$ , operando a  $-196^\circ\text{C}$ , dado que es la temperatura de ebullición del gas. El área correspondiente a la sección transversal se determina a partir de la densidad del nitrógeno líquido ( $0,81\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) fundamentándose en un modelo de esferas en empaquetamiento compacto. Con el conocimiento del área ocupada por una molécula de adsorbato, se determina el área superficial del sólido a partir del número de moléculas de gas adsorbidas para formar la monocapa, determinado por métodos volumétricos.

Este tipo de adsorción se caracteriza por suponer una interacción energética reducida (Van der Waals), ser escasamente específica al material sólido y ser reversible, pudiéndose obtener la isoterma adsorción-desorción. Estas curvas, propiedad de cada tipo de sólido, se denominan isotermas de BET (Brunauer y cols., 1938). En la Tabla 3 se muestra la clasificación de los tipos de poro en función del tamaño según IUPAC:

**Tabla 3.** Clasificación del tamaño de poro de los sólidos.

Tipo	Diámetro (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	2-50
Macroporos	> 50

El método BET se basa en la representación de la isoterma de BET en su forma linealizada:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

donde  $P$  la presión de equilibrio para un recubrimiento dado de la superficie, representado por  $V$ ,  $V_m$  el volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa sobre la superficie,  $C$  la constante asociada con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato, y  $P_0$  la presión de saturación a la temperatura de operación.

A partir de la representación de  $P/[V(P-P_0)]$  frente a  $P/P_0$  y mediante un ajuste lineal se determinan los valores de la pendiente  $(C-1)/V_m C$  y la ordenada en el origen  $1/V_m C$ . De este modo se obtienen los valores de la constante  $C$  y el volumen de la monocapa. Es preferible trabajar en un intervalo de valores de  $P/P_0$  comprendido entre 0,05 y 0,3 dado que para valores superiores, la medida es errónea por los efectos de condensación capilar.

Una vez establecido el volumen de gas adsorbido en la monocapa se calcula el área superficial de la muestra mediante la siguiente expresión:

$$S_g = V_m \cdot \frac{N_A}{V_{mol}} \cdot A_m \quad (2)$$

donde  $N_A$  el número de avogadro,  $V_m$  el volumen de la monocapa,  $V_{mol}$  el volumen molar del gas y  $A_m$  el área de la sección transversal del adsorbato. Para el cálculo de la superficie específica se divide el área superficial por la masa de catalizador utilizado en la medida.

### 3.3.1.1. Procedimiento experimental

La determinación del volumen de poros y de la superficie específica se ha realizado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno líquido (-196 °C) mediante el método volumétrico. El equipo empleado ha sido Micromeritics modelo TRISTAR II, el cual posee un sistema de vacío, un sistema de distribución y almacenamiento de gases, una zona de muestra, un sistema de medida de presiones y un sistema intermedio que conecta las diferentes partes.

Para el correcto análisis del área superficial de la muestra la masa tomada ha sido la correspondiente una superficie de aproximadamente 30 m<sup>2</sup>. Cuando la muestra se introduce en el equipo, se somete a un proceso de limpieza *in-situ*, que corresponde a una desgasificación con N<sub>2</sub> a 300 °C durante 16 horas. Con este proceso se busca la eliminación de la humedad, el aire y el resto de sustancias que pudieran encontrarse adsorbidas sobre la superficie del sólido. Se termostatiza la muestra en un baño de nitrógeno líquido. La cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas admitida y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen libre a la presión de equilibrio.

Durante la adsorción se añaden sucesivos volúmenes conocidos de gas adsorbato a la muestra y se recogen los valores de presión de equilibrio alcanzados, hasta llegar a la presión de saturación. Finalmente se desarrolla la desorción, la cual consiste en eliminar consecutivamente volúmenes conocidos de gas hasta volver a un valor de presión determinado.

### 3.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) se encuentra dentro del campo de la espectroscopia de rayos X, la cual consiste en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. A partir de este proceso se obtiene un difractograma que se compara con el de una muestra en polvo de un material cristalino. Cada señal o pico del difractograma se halla en una posición angular  $2\theta$ , la cual viene determinada por un espacio interplanar  $d_{hkl}$  y una longitud de onda de radiación  $\lambda$ . Para poder llevar a cabo la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas, etc., se realiza una comparación con el difractograma del fichero de identificación JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), el cual contiene 64.000 espectros de difracción de diferentes materiales cristalinos.

#### 3.3.2.1. Procedimiento experimental

La difracción de rayos X se ha llevado a cabo en un difractómetro modelo X'PERT-MPD de la casa Philips. Los difractogramas se han recogido en un intervalo angular comprendido entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$  en  $2\theta$ , siendo el tamaño de paso  $0,02^\circ$  en  $2\theta$ . Se ha operado con pletina rotatoria y se ha acumulado intensidad en cada paso durante un segundo. El software controlador del equipo es X'PERT Data Collector. Los análisis se han realizado en los laboratorios de Servicios Generales (SGIker) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

### 3.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica (SEM) proporciona información "local", por lo que la muestra a analizar debe ser representativa del material de estudio. La técnica consiste en producir imágenes de una muestra mediante el escaneo con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los átomos en la muestra, produciendo diversas señales que se pueden detectar y que contienen información acerca de la topografía de la superficie de la muestra y la composición. El haz de electrones generalmente se escanea en un patrón de exploración de trama, y la posición del haz se combina con la señal detectada para producir una imagen.

#### 3.3.3.1. Procedimiento experimental

La técnica SEM se ha llevado a cabo empleando el equipo Schottky que tiene una resolución de 30 kV. De esta forma, se han obtenido imágenes claras con una cámara CCD de alta resolución. En ambas técnicas se han depositado gotas de emulsión, las cuales se han creado por sonicación de las muestras de polvo en etanol, sobre rejillas de carbono y se han dejado con la parte superior en aire seco. Los análisis se han llevado a cabo por los laboratorios de Servicios Generales (SGIker) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

### 3.3.4. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica frecuentemente empleada en catálisis a la hora de caracterizar óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Esta técnica se fundamenta en la detección de los gases desprendidos durante el proceso de reducción. A partir de este análisis es posible determinar la temperatura de reducción y la capacidad de reducción de un catalizador.

El proceso consiste en reducir el sólido por la acción de una mezcla gaseosa con carácter reductor, comúnmente hidrógeno, a medida que va aumentando la temperatura de forma lineal. En el desarrollo de esta técnica se observa uno o varios consumos de hidrógeno a determinadas temperaturas, las cuales son propiedad de las distintas especies presentes en el sólido.

Finalmente, se deben tener en cuenta durante el análisis una serie de factores como el caudal de gas reductor, la fracción molar de hidrógeno en el gas, la masa de muestra, el tamaño de partícula y del reactor, y la velocidad de calentamiento dado que estos agentes delimitan la precisión del análisis.

#### 3.3.4.1. Procedimiento experimental

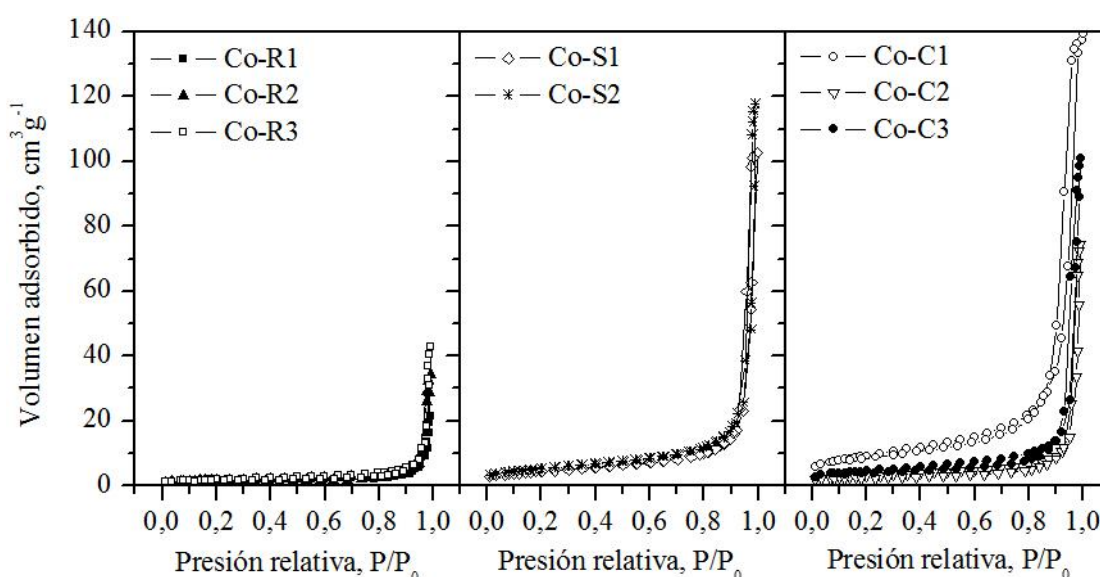
El equipo empleado para llevar a cabo el análisis de TPR ha sido Autochem 2920 de Micromeritics dotado de un detector TCD para la recogida de datos. Para el acondicionamiento se hace circular durante 1 hora una corriente de 5% O<sub>2</sub>/He a 550 °C a través de un lecho de 0,02 g colocado en un tubo de cuarzo en forma U. Después, la muestra es enfriada a -20 °C con ayuda de nitrógeno líquido. Cuando se alcanza esta temperatura, se hace circular a través del lecho 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de una mezcla de 5% H<sub>2</sub>/Ar desde una temperatura de -20 °C hasta 950 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Una vez alcanzada la temperatura máxima, se mantiene durante 1 hora.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES

#### 4.1.1. Adsorción física de gases

El estudio de las propiedades texturales de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante la adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Previo al análisis, las muestras han sido desgasificadas durante 16 h con un flujo continuo de nitrógeno. A partir del perfil de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a baja temperatura es posible determinar la textura del sólido poroso. En la Figura 5 se representa el volumen de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa para los diferentes óxidos de cobalto sintetizados. Se puede observar que el perfil de las isotermas obtenidas se ajusta al tipo IV según la clasificación de Brunauer, el cual corresponde a materiales mesoporosos.



**Figura 5.** Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los óxidos sintetizados.

Las isotermas muestran que en términos generales el volumen adsorbido varía considerablemente con la estructura del cristal así como con el método de síntesis. Dicho esto, las muestras con estructura *nanorod* presentan los menores volúmenes adsorbidos para una determinada presión relativa, mientras que el máximo lo presenta el Co-C1. Los resultados de los *nanosheets* son algo superiores a los de los nanocubos Co-C2 y Co-C3.

Por otro lado, la Figura 5 muestra que en el caso de los catalizadores *nanorods* y *nanosheets* el método de síntesis apenas afecta al volumen adsorbido, mientras que en los nanocubos obtenidos sí se aprecia la influencia del método de preparación sobre el mismo.

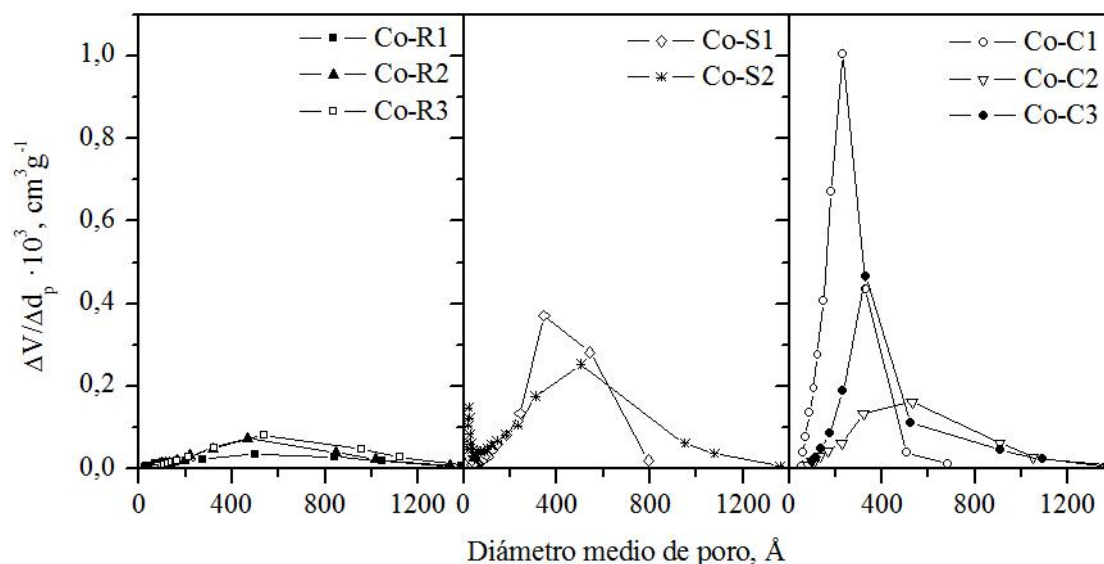
En la Tabla 4 se muestran los resultados más relevantes obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción. En cuanto al área superficial, se puede observar que los catalizadores sintetizados con estructura *nanorod* son los que menores áreas superficiales presentan en comparación con las otras dos morfologías. En el caso de los nanocubos, se puede apreciar una variación notable del área desde  $11\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Co-C2) hasta  $33\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Co-C1). Sin embargo, esta variación no es tan significativa en los *nanosheets*, los cuales presentan valores intermedios de 16 y  $19\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , coincidiendo con el resultado para el catalizador Co-C3.

**Tabla 4.** Resultados BET de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos.

Catalizador	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	D <sub>p</sub> medio, nm
Co-R1	5	0,03	43
Co-R2	6	0,05	44
Co-R3	7	0,07	49
Co-S1	16	0,16	34
Co-S2	19	0,18	35
Co-C1	33	0,21	23
Co-C2	11	0,12	44
Co-C3	16	0,16	36

En la Figura 6 se presenta la distribución del tamaño de poro para los óxidos de cobalto sintetizados mediante distintos métodos. Estos han sido calculados empleando el método BJH para la curva de desorción. Los resultados muestran que el procedimiento de síntesis influye significativamente sobre el tamaño de poro, aunque todas las muestras presentan el máximo para valores en torno a 300-500 Å, exceptuando el nanocubo Co-C1 con un tamaño de aproximadamente 250 Å. Debido a que los valores de diámetro de poro obtenidos son elevados, se podría pensar que se trata de poros intersticiales. Estos poros se habrían formado durante la etapa de compresión en la adecuación del tamaño de partícula.

En el caso de los catalizadores *nanorods*, *nanosheets* y Co-C2 se puede apreciar una distribución de diámetros de poro amplia. Sin embargo, las cantidades de volumen adsorbido en las muestras *nanosheets* y Co-C2 son superiores a las de los *nanorods*. Cabe destacar que para los catalizadores Co-C1 y Co-C3 se ha obtenido una distribución más estrecha, siendo los tamaños de poro más homogéneos. Por otro lado, las muestras Co-S2 y Co-S1 presentan una curva bimodal con un volumen adsorbido considerable para valores de diámetro bajos.

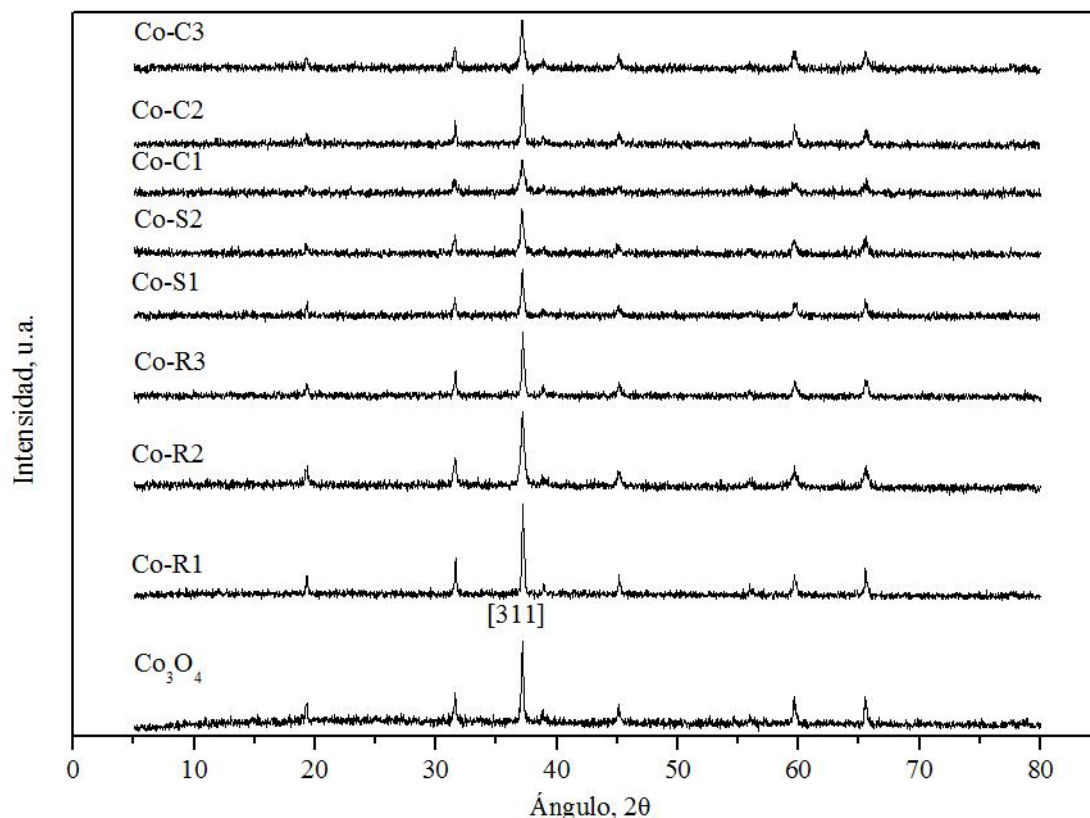
**Figura 6.** Distribución de tamaño de poros de los distintos catalizadores.

#### 4.1.2. Difracción de rayos X

Las propiedades estructurales de los catalizadores han sido determinadas mediante la técnica de difracción de rayos X. A partir de los resultados ha sido posible determinar la estructura cristalina y los parámetros de red de las muestras de óxido de cobalto.



Comparando los difractogramas de los diversos catalizadores sintetizados, presentados en la Figura 7, con los resultados de las fichas JCPDS del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  PDF-42-1467 se concluye que los óxidos sintetizados corresponden al óxido de cobalto (II, III) con estructura cristalina cúbica. Además, las fichas proporcionan la información relativa a los índices de Miller [hkl], que una vez asignados se emplean para el cálculo de los parámetros de red. Cabe destacar que no se han detectado picos relacionados con la fase  $\text{CoO}$  o con compuestos intermedios, de modo que en la calcinación todo se ha transformado en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figura 7.** Difractogramas de los óxidos de cobalto sintetizados.

La Ley de Bragg es el principio empleado para determinar la difracción producida por una estructura cristalina. Esta ley determina los ángulos en los que los rayos X son difractados por un sólido con estructura atómica periódica (materiales cristalinos), siendo su expresión:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión expresado en radianes.

Dado que la estructura cúbica presenta  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , únicamente se requiere determinar un parámetro para definir la celda unidad, el cual se denomina  $a_0$ . La siguiente ecuación cristalográfica empleada para estructuras cristalinas (Ecuación 4) establece la relación entre los índices de Miller de los picos más intensos y los parámetros de red, los cuales se muestran en la Tabla 5. Para la obtención de los parámetros se ha utilizado el ángulo perteneciente al pico más intenso de cada muestra.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = [h^2 + k^2 + l^2] \frac{1}{a^2} \quad (4)$$

**Tabla 5.** Parámetros de red característicos de los óxidos de cobalto.

Catalizador	2θ, °	Índice Miller	d, Å	a, Å	Estructura
Co-R1	37,12	(311)	2,422	8,033	Cúbica
Co-R2	37,12	(311)	2,422	8,034	Cúbica
Co-R3	37,09	(311)	2,424	8,038	Cúbica
Co-S1	37,20	(311)	2,417	8,017	Cúbica
Co-S2	37,15	(311)	2,420	8,027	Cúbica
Co-C1	37,11	(311)	2,423	8,035	Cúbica
Co-C2	37,11	(311)	2,423	8,035	Cúbica
Co-C3	37,18	(311)	2,418	8,020	Cúbica

Los resultados de la Tabla 5 muestran que todos los catalizadores muestran parámetros de red muy similares y a su vez concuerdan con los datos encontrados en las fichas JCPDS.

Del mismo modo, los difractogramas de rayos X permiten determinar el tamaño de cristal a partir de la anchura a media altura de los picos. La fórmula de Scherrer (Ecuación (5)) es la expresión empleada para especificar las dimensiones del cristal,  $D$ :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

donde  $K$  es el factor de forma (0,9, establecido de forma empírica),  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico considerado y  $\beta$  es la anchura del pico a media altura expresada en radianes. Este último parámetro se calcula a partir de la anchura del pico  $B$  y una corrección instrumental  $b$  mediante la Ecuación (6):

$$\beta = B - b \quad (6)$$

**Tabla 6.** Tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados.

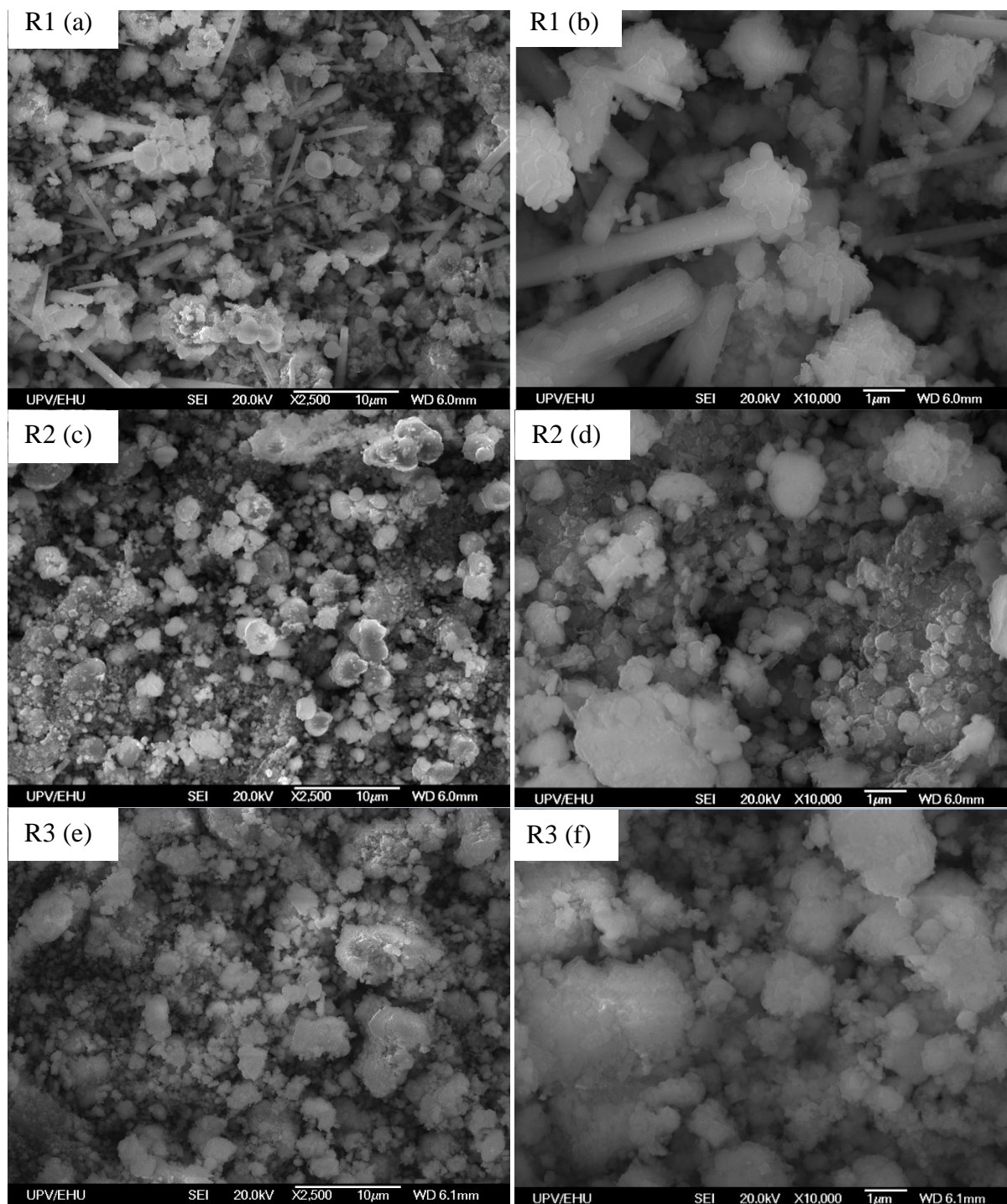
Catalizador	D (nm)
Co-R1	92
Co-R2	39
Co-R3	76
Co-S1	55
Co-S2	44
Co-C1	26
Co-C2	65
Co-C3	46

En los resultados de la Tabla 6 se puede observar que en términos generales los *nanorods* presentan los tamaños de cristal mayores, mientras que los nanocubos tienen los valores más bajos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en BET, dado que cuanto mayor es el tamaño del cristal menor es el área superficial. Esto se cumple en todos los óxidos excepto para el *nanorod* Co-R2, el cual presenta un tamaño de cristal no acorde a su área superficial.

Cabe destacar que el nanocubo Co-C1 presenta el menor tamaño de cristal, 26 nm, correspondiéndose también con el óxido de mayor área superficial.

#### 4.1.3. Microscopía electrónica de barrido

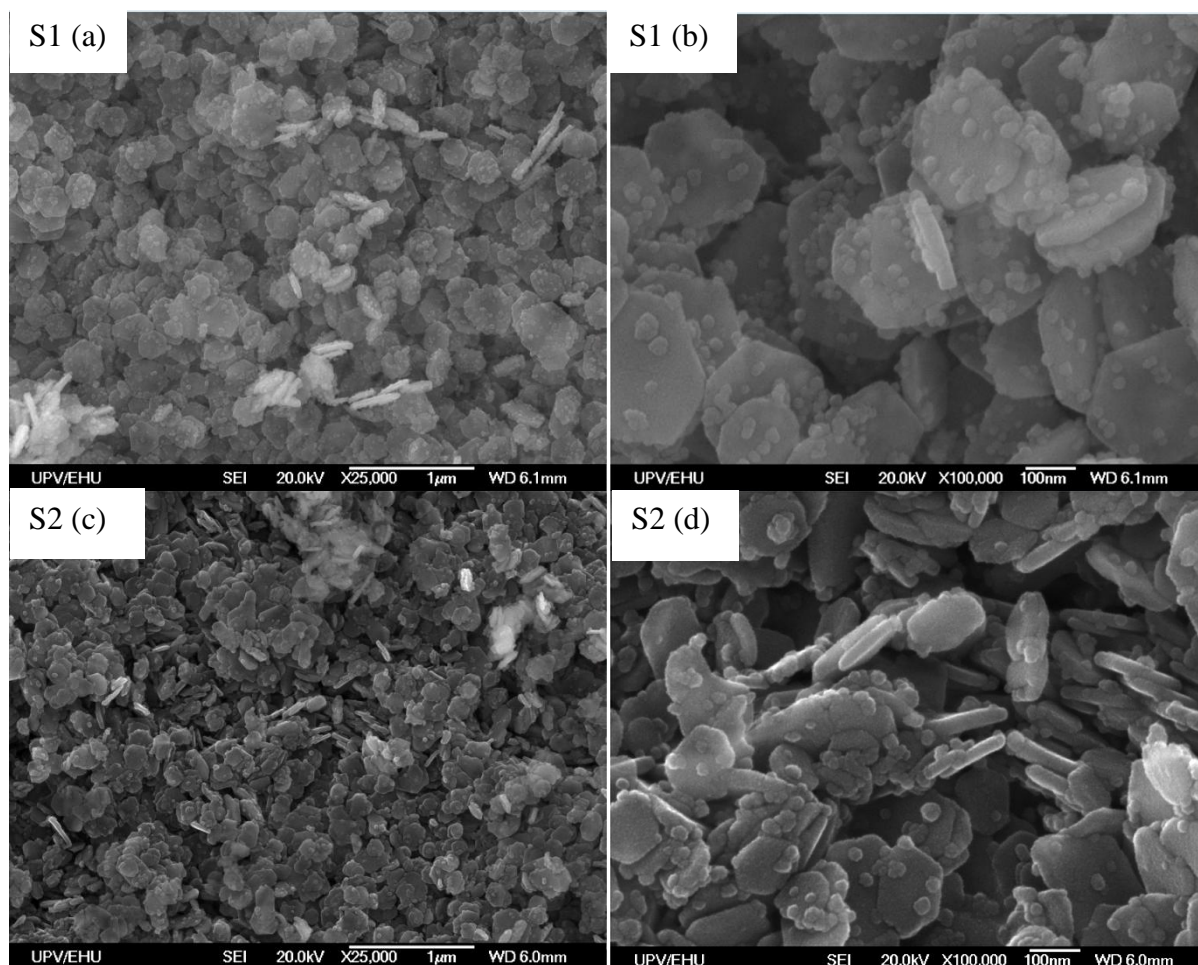
Las Figuras 8, 9 y 10 muestran las imágenes SEM para los catalizadores sintetizados, representándose según la estructura deseada.



**Figura 8.** Imágenes SEM de los precursores de óxidos de cobalto con la morfología *nanorod*.

Las imágenes mostradas se presentan en diferentes escalas para cada morfología, con el fin de apreciar lo más adecuadamente posible cada estructura debido a la diferencia de tamaño de cristal de las muestras y a la aglomeración de los cristales. De este modo, los *nanorods* se muestran con una escala de 2500:1 y 10000:1, los *nanosheets* de 25000:1 y 100000:1 y los nanocubos de 100000:1 y 250000:1.

Se puede apreciar en la Figura 8 que únicamente se ha obtenido la estructura *nanorod* de forma parcial para la muestra Co-R1. Así, aproximadamente la mitad de este catalizador presenta esta estructura, mientras que el resto se muestra en forma particulada irregular. En el caso de los otros dos catalizadores, Co-R2 y Co-R3, se aprecia una estructura irregular de tamaño heterogéneo, de forma que el objetivo de morfología *nanorod* no se ha cumplido. Por otro lado, en el caso de la muestra Co-R2 se puede observar que las partículas se encuentran más aglomeradas que para Co-R3.

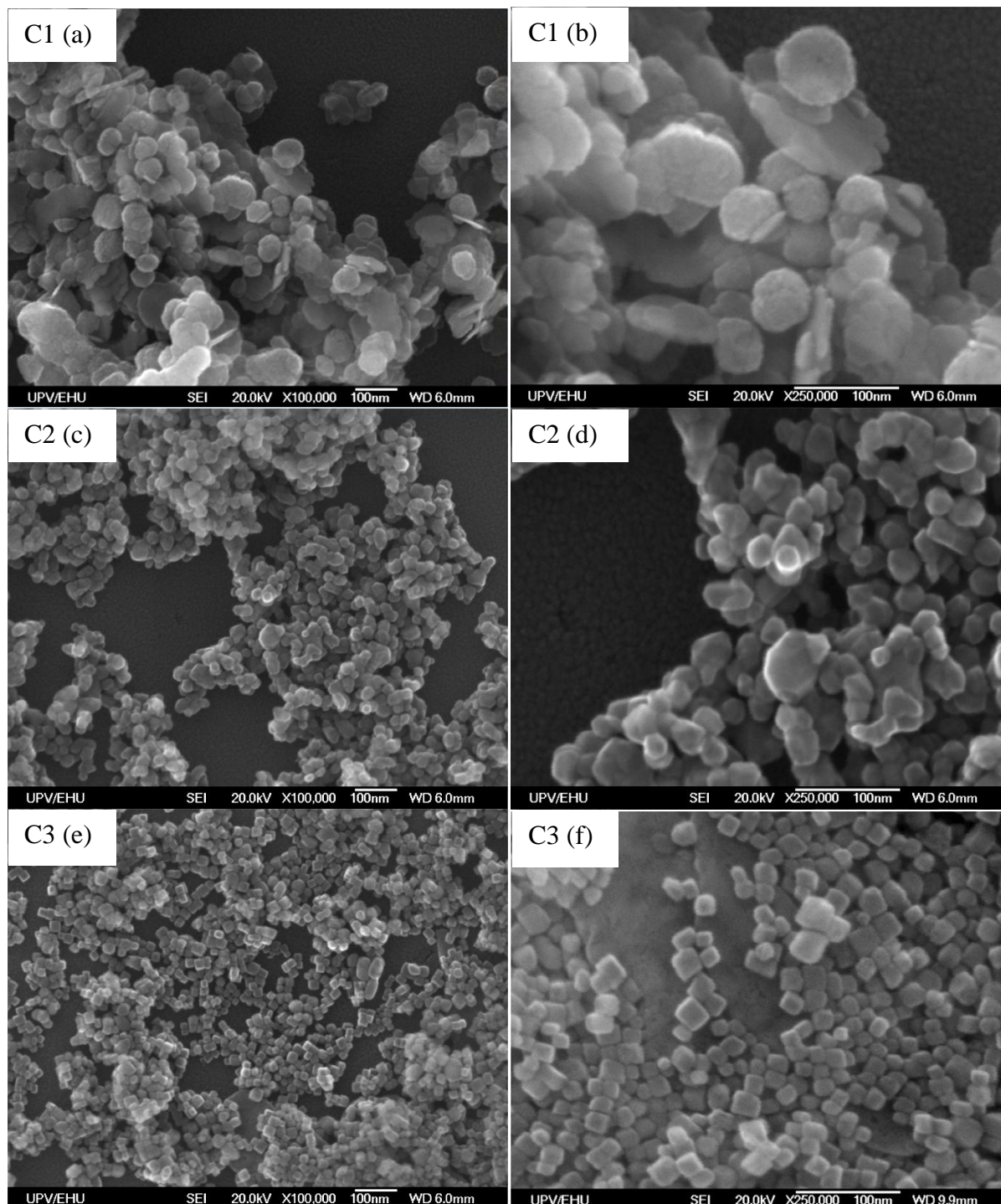


**Figura 9.** Imágenes SEM de los precursores de óxidos de cobalto con la morfología *nanosheet*.

Tal y como se observa en la Figura 9 en el caso de los catalizadores sintetizados en 2D la morfología se asemeja en mayor medida a lo esperado. De este modo, se aprecia la estructura laminar tanto en la muestra Co-S1 como en la Co-S2. Por lo tanto, se puede concluir que los métodos de síntesis empleados sí resultan en la estructura deseada. Este hecho se ve reflejado en el área superficial y tamaño de cristal, dado que los valores son mejores en el caso de los *nanosheets* que en los *nanorods*. Por otra parte, estos catalizadores presentan pequeñas partículas adheridas a la superficie de las estructuras laminares no porosas. Estas partículas



podrían asociarse con un sólido mesoporoso obtenido por calcinación directa, el cual tendría poros intraparticulares, los cuales podrían ser responsables de los bajos valores de diámetro de poro que presentan los catalizadores *nanosheets*.



**Figura 10.** Imágenes SEM de los precursores de óxidos de cobalto con la morfología nanocubo.

En la Figura 10 se puede observar que la morfología nanocubo únicamente se ha obtenido en el caso del óxido Co-C3. Para el catalizador Co-C1 se aprecia que la morfología se asemeja más a la de los *nanosheets*, dado que es en dos dimensiones. A diferencia los anteriores, en

este caso no se tienen partículas adheridas. Por otra parte, el Co-C2 presenta una estructura similar a la nanocubo, aunque los vértices no están bien definidos.

Por otra parte, evaluando la escala empleada en cada una de las estructuras se puede observar que ésta va en concordancia con el tamaño de cristal, dado que disminuye de la siguiente forma: *nanorod* > *nanosheet* > nanocubo. Además, las imágenes SEM no desmienten el excepcional tamaño de cristal del catalizador Co-R2 obtenido en la difracción de rayos X, aunque en las imágenes solo se pueden apreciar aglomeraciones.

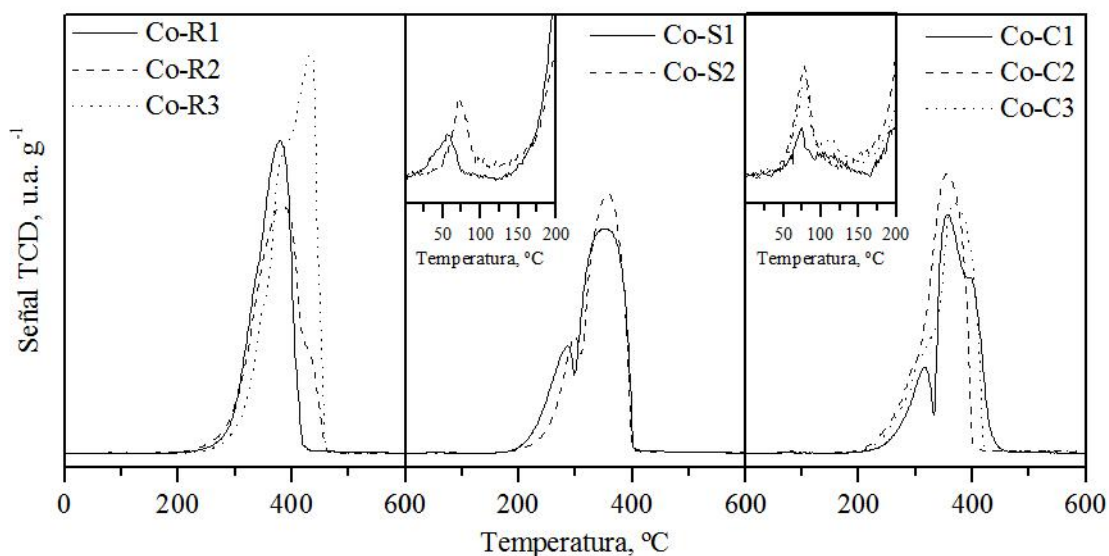
#### 4.2. PROPIEDADES REDOX

La técnica empleada para determinar las propiedades redox ha sido la reducción a temperatura programada. Este método es el más habitual, siendo el H<sub>2</sub> el agente reductor más común.

La bibliografía consultada (Sexton y cols., 1986) establece que la reducción del óxido de cobalto (II, III) comienza a aproximadamente 200 °C. Posteriormente, se producen dos etapas en el proceso de reducción. La primera de ellas corresponde al primer pico, y está relacionado con la reducción del Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup> con su asociado cambio estructural en CoO (Ecuación (7)). Posteriormente, se produce un segundo pico, el cual coincide con la reducción de CoO a cobalto metálico (Ecuación (8)).



En la Figura 11 se presentan los perfiles de la señal TCD de los ensayos de TPR sobre los óxidos de cobalto sintetizados. Se puede apreciar que los perfiles de reducción cambian considerablemente con el método de preparación empleado.



**Figura 11.** Perfiles de reducción a temperatura programada de los óxidos de cobalto.

El perfil de las curvas varía en función del método de síntesis de tal forma que no todos los catalizadores presentan dos picos. En el caso de la muestra Co-C1 se pueden apreciar 3 picos. Por otra parte, en el caso de los catalizadores *nanorods* no se ve claramente la diferencia entre

ambos picos. Esto se debe a que el  $\text{Co}^{3+}$  comienza a reducirse a temperaturas altas, de modo que el  $\text{Co}^{2+}$  se reduce rápidamente después.

En cuanto a las temperaturas de los picos, éstas difieren considerablemente en función del método de preparación empleado. Aun y todo, en términos generales las temperaturas de los dos picos de los catalizadores *nanosheets* y nanocubos se asemejan a las encontradas en la bibliografía. En todos los casos se observa que la reducción completa se obtiene para temperaturas inferiores de 500 °C. A partir del consumo de hidrógeno para cada uno de los picos se obtiene la relación de áreas de ambos picos, la cual podría dar una idea de la reducción a baja y alta temperatura

**Tabla 7.** Temperatura y consumo de hidrógeno para los picos de la señal TCD.

Catalizador	Consumo de $\text{H}_2$ 1 <sup>er</sup> pico, $\text{mmol g}^{-1}$	T 1 <sup>er</sup> pico, °C	Consumo de $\text{H}_2$ 2 <sup>o</sup> pico, $\text{mmol g}^{-1}$	T 2 <sup>o</sup> pico, °C
Co-R1	3,72	336	13,74	371
Co-R2	2,51	324	16,42	384
Co-R3	3,58	353	15,01	433
Co-S1	4,07	286	13,91	351
Co-S2	3,86	298	13,04	357
Co-C1	3,16	316	12,28	356
Co-C2	2,92	303	14,49	355
Co-C3	4,46	331	12,69	367

Los resultados de la Tabla 7 muestran que la reducción comienza en primer lugar para los catalizadores *nanosheets*. Sin embargo, la muestra Co-C1, aunque también presenta una estructura en 2 dimensiones, presenta peores propiedades redox. La diferencia en las temperaturas de reducción podría deberse a la presencia de partículas adheridas sobre los *nanosheets* Co-S1 y Co-S2. Éstas podrían corresponderse con pequeñas partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenido por calcinación directa. Debido a su pequeño tamaño, las partículas serían más fáciles de reducirse que las estructuras laminares sobre las que se encuentran. Por otra parte, se tiene que el óxido Co-R3 es el que peor reducibilidad muestra, debido a que presenta las temperaturas mayores para el primer y segundo pico.

Cabe destacar que la mayoría de catalizadores muestran una relación de áreas próxima a 3, por lo que se cumple la relación estequiométrica de las Ecuaciones (7) y (8). Por otro lado, en general todos los catalizadores muestran consumos de hidrógeno similares al estimado teóricamente.

Además de los dos picos estudiados, también cabe mencionar la presencia un pequeño pico a una temperatura de aproximadamente 100 °C para los catalizadores de morfología *nanosheet* y nanocubo. Este pico se asocia con oxígeno de alta movilidad que se encuentra en la superficie, el cual se habría formado durante la calcinación. (Nanoscale, 2009).

### 4.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

Se ha estudiado la reactividad de los catalizadores en la descomposición oxidativa del DCE haciendo circular un flujo de aire seco de  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , con una concentración nominal de 1000 ppm de DCE, a través de un lecho catalítico de 0,85 g, diluido con cuarzo inerte (1-1,25 mm). Dado que el lecho catalítico es de  $1 \text{ cm}^3$  aproximadamente, se determina que la

velocidad espacial es de  $30.000 \text{ h}^{-1}$ , asemejándose así a las condiciones en procesos industriales.

En estudios previos (de Rivas y cols., 2012) se evaluaron los efectos de transporte. Estos estudios se basaron en los criterios de Mears y determinaron la ausencia de control difusional en cuanto a la transferencia de masa y calor en el sistema de reacción. La influencia de la transferencia de masa se estimó calculando el criterio adimensional Weisz-Prater. Por otra parte, la transferencia interna de calor se evaluó mediante la estimación de gradientes de temperatura internos en función de la velocidad de reacción. La experimentación determinó que con una velocidad lineal de paso de gas superior a  $0,05 \text{ m/s}$  y un diámetro de partícula inferior a  $0,7 \text{ mm}$  no existe control difusional ni externo ni interno. Es más, se concluyó que los gradientes de temperatura son despreciables tanto desde la fase gaseosa a la superficie de la partícula como en el interior de la misma. Es por ello que se han especificado una velocidad lineal de paso de gas de  $0,08 \text{ m/s}$  y un diámetro de partícula comprendido entre  $0,3-0,5 \text{ mm}$ .

La experimentación se ha llevado a cabo empleando DCE como compuesto modelo de la categoría de COV-Cl con dos carbonos y una relación  $\text{H/Cl} > 1$ . Este compuesto está clasificado como intermedio-alto en cuanto a su facilidad de destrucción en comparación con, por ejemplo, olefinas con dos carbonos, tales como dicloroetileno y tricloroetileno. La selección se ha basado en que se trata de uno de los componentes más frecuentes en las emisiones gaseosas de la industria química. Su uso está extendido como intermedio en la síntesis de policloruro de vinilo (PVC). Otras aplicaciones menos importantes son su empleo como disolvente en la limpieza de textiles, metal desengrasante y disolvente de pintura, material de partida para pinturas, barnices, etc.

En primer lugar, se han estudiado las propiedades catalíticas que describen la actividad de los catalizadores sintetizados. A continuación se ha evaluado la distribución de productos derivados de la oxidación de DCE para el intervalo de temperaturas de  $200-500 \text{ }^\circ\text{C}$ . De esta forma, se ha determinado la selectividad de los distintos óxidos preparados hacia los productos de interés,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{Cl}_2$  (productos de oxidación completa).

### 4.3.3. Estudio de la actividad

La actividad de los óxidos se ha determinado a partir de las curvas de ignición, las cuales representan la conversión de DCE en función de la temperatura. La conversión ha sido calculada mediante la Ecuación (9):

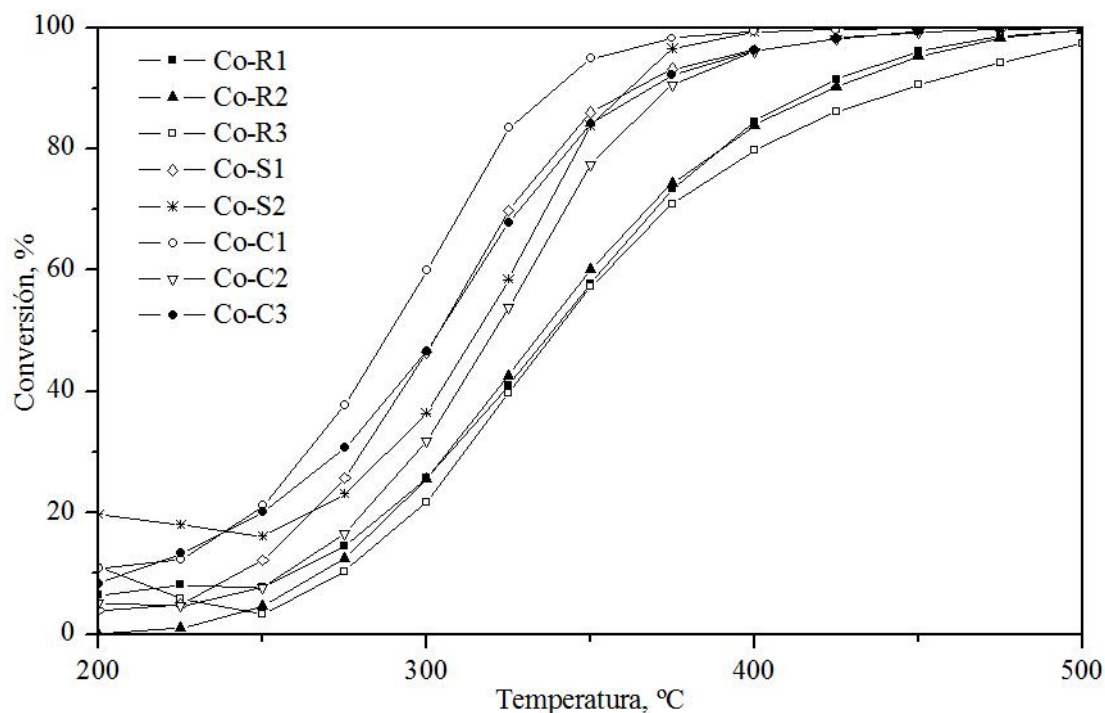
$$\text{Conversión (\%)} = \frac{F_E - F_S}{F_E} \cdot 100 \quad (9)$$

donde  $F_E$  y  $F_S$  son el número de moles de DCE a la entrada y salida del reactor, respectivamente.

En la Figura 12 se muestran las curvas de ignición de la destrucción oxidativa del DCE de los diferentes óxidos de cobalto sintetizados. Se ha encontrado en la bibliografía (de Rivas y cols., 2011) que la reacción homogénea comienza a aproximadamente  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y que para la temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  solo se obtiene una conversión del 20%. Por otra parte, la reacción con un catalizador de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de referencia, obtenido por calcinación directa, presenta valores de parámetros característicos de  $T_{50} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_{90} = 465 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este hecho muestra que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un catalizador activo para esta reacción. Por otro lado, el empleo de los catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizados en este proyecto aceleran en mayor medida la reacción deseada. Por lo



tanto, el método de preparación es un factor clave para la obtención de un catalizador adecuado. En todos los casos exceptuando la muestra Co-R3 se consigue eliminar por completo el DCE para un intervalo de temperaturas comprendido entre 400-500 °C. Para el caso de la oxidación térmica las necesidades energéticas son muy superiores a los 500 °C, por lo que con el empleo de catalizador se puede apreciar una bajada significativa en la temperatura de operación.



**Figura 12.** Curvas de ignición de los óxidos de cobalto en la oxidación de DCE.

En la Tabla 8 se muestran los parámetros característicos de las curvas de ignición,  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , de los catalizadores sintetizados. Se pueden apreciar diferencias considerables para los parámetros en función de la ruta de síntesis utilizada, evidenciando que el método de preparación es un factor clave para la obtención de un catalizador de óxido de cobalto (II, III) de una gran actividad. Se puede observar que la mejor actividad la presenta el catalizador Co-C1, dado que presenta los valores de  $T_{50}$  y  $T_{90}$  más bajos. Los catalizadores nanocubos restantes, Co-C2 y Co-C3, y los *nanosheets* muestran valores superiores. Sin embargo, los *nanorods* presentan valores muy superiores y por lo tanto tienen el peor comportamiento en cuanto a actividad se refiere. Por otro lado, la actividad catalítica para  $T_{50}$  sigue esta tendencia:  $\text{Co-C1} > \text{Co-S1} > \text{Co-C3} > \text{Co-S2} > \text{Co-C2} > \text{Co-R2} > \text{Co-R1} \approx \text{Co-R3}$ .

**Tabla 8.** Parámetros característicos de las curvas de ignición,  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , de los óxidos.

Catalizador	$T_{50}$ , °C	$T_{90}$ , °C
Co-R1	339	420
Co-R2	333	424
Co-R3	339	448
Co-S1	304	360
Co-S2	316	360
Co-C1	289	337
Co-C2	321	374
Co-C3	304	368

#### 4.3.4. Comparación con otros catalizadores

Debido a la elevada actividad mostrada por el catalizador Co-C1, es importante comparar su comportamiento con otros catalizadores previamente utilizados en la destrucción de COV-C1 bajo condiciones idénticas en términos de concentración de DCE (1000 ppm en el aire), flujo total de gas ( $500 \text{ ml min}^{-1}$ ) y velocidad espacial ( $635 \text{ g h mol}^{-1}_{\text{DCE}}$ ). La comparación se va a llevar a cabo con catalizadores de metales nobles soportados sobre alúmina, zeolitas protónicas, óxidos mixtos de Ce/Zr y óxidos mixtos de Mn/Zr. Los resultados presentados en la Tabla 9 se obtuvieron en los laboratorios de UPV/EHU en la oxidación de DCE utilizando catalizadores soportados y máscicos.

**Tabla 9.** Comparación de la oxidación de DCE sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con otros catalizadores presentados en la bibliografía.

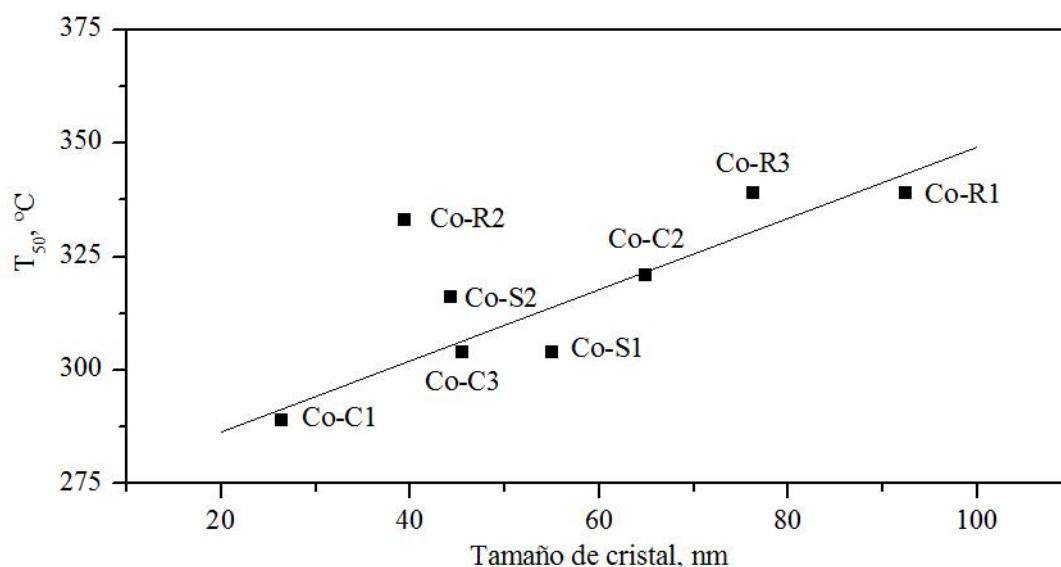
Catalizador	$T_{50}$ , °C
H-Y(Si/Al=2,6)	325
H-ZSM-5(Si/Al=27,4)	275
H-MOR(Si/Al=5,2)	290
H-Ydesaluminizada(Si/Al=3,3)	300
H-Ydesaluminizada (Si/Al=4,3)	280
H-Ydesaluminizada (Si/Al=6,2)	265
H-Ydesaluminizada (Si/Al=8,9)	350
$\text{CeO}_2$	345
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	335
$\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$	330
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	310
$\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$	315
$\text{ZrO}_2$	365
$\text{Mn}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$	375
$\text{Mn}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	355
$\text{Mn}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	335
$\text{Mn}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$	305
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	320
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	345
$\text{Al}_2\text{O}_3$	380
Pt(0,44wt.%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	320
Pd(0,42wt.%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	300
$\kappa\text{-CeZrO}_4$ (pirocloro)	275
Co-C1	289

Se puede observar que el catalizador Co-C1 presenta valores de temperatura similares a las zeolitas, las cuales presentan los valores de  $T_{50}$  más bajos. Por otra parte, se podría pensar que el Co-C1 es el óxido puro que mejor comportamiento de actividad presenta, dado que presenta valores de temperatura significativamente inferiores al resto. Por lo tanto, se puede concluir que el método de preparación del catalizador Co-C1 puede ser considerado como alternativa a los metales nobles, catalizadores de referencia típicos.

#### 4.3.5. Correlación entre la actividad y las propiedades de los catalizadores

El análisis de los resultados de actividad y caracterización físico-química de los catalizadores muestra que la actividad catalítica es función de la morfología, del área superficial, tamaño de cristal y propiedades redox. La oxidación de DCE está principalmente controlada por la movilidad de oxígeno. Cuanto mayor es la movilidad de oxígeno menor es la estabilidad térmica de las especies adsorbidas, lo que conlleva la destrucción más rápida. De este modo, la actividad mostrada por los óxidos de cobalto en la destrucción de compuestos clorados se asocia al alto poder oxidante de los iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ .

Aunque todos los óxidos de cobalto presentan la misma fase,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la Figura 13 sugiere que existe una cierta dependencia entre el tamaño de cristal y la actividad, la cual a su vez está estrechamente relacionada con las propiedades redox. La tendencia general es que cuanto menor es el tamaño de cristal, mayor es  $T_{50}$ , exceptuando el catalizador Co-R2. Esta muestra presenta un tamaño de cristal pequeño en relación a su  $T_{50}$ , pero las imágenes SEM muestran que se trata de partículas irregulares. Por lo tanto, la baja actividad del catalizador Co-R2 podría deberse a este hecho. Por otra parte, basándose en la suposición de que la reacción se produce a través del mecanismo de Mars-Van Krevelen involucrando oxígeno vía un ciclo redox, la actividad estaría asociada a especies oxigenadas ( $\text{O}^-$  o  $\text{O}^{2-}$ ). Estas especies, las cuales se habrían formado durante la calcinación, se encontrarían en la superficie del catalizador proporcionando reactividad elevada en la oxidación de compuestos organoclorados. Los catalizadores *nanosheets* y nanocubos presentan mejor actividad que los *nanorods*, lo cual podría estar asociado a la presencia de especies altamente activas en la superficie del catalizador, tal y como muestra el perfil de la señal del TCD para la temperatura de 100 °C aproximadamente.



**Figura 13.** Relación entre el tamaño de cristal y  $T_{50}$  para los óxidos de cobalto sintetizados.

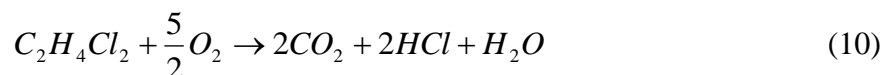
Por otro lado, las imágenes SEM muestran que el catalizador que mejor actividad muestra, Co-C1, realmente no presenta una estructura en 3 dimensiones, sino que se asemeja en mayor medida a la morfología *nanosheet*. Por lo tanto, dado que los dos *nanosheets* también presentan elevada actividad, la estructura en 2 dimensiones sería la estructura deseada. El mejor comportamiento catalítico de la muestra Co-C1 en comparación a los otros dos *nanosheets* sintetizados podría deberse, además del tamaño de cristal y área superficial, a la

homogeneidad en la estructura (los catalizadores Co-S1 y Co-S2 presentan partículas adheridas sobre la morfología laminar). Estas partículas adheridas presentarían una menor actividad debido a que su morfología no se corresponde con la *nanosheet*. Por otro lado, se podría pensar que la diferencia de actividad de los catalizadores Co-C2 y Co-C3, además del área superficial y tamaño de cristal, también podría deberse a que el primero de ellos no presenta una estructura nanocubo desarrollada, dado que los vértices de los cristales no están bien definidos.

El análisis de los resultados de tamaño de cristal calculados mediante difracción de rayos X y el área superficial determinada por adsorción física muestra que en términos generales cuanto menor es el tamaño de cristal mayor es el área superficial. A su vez se puede concluir que cuanto mayor es el área superficial mayor es la actividad.

#### 4.3.6. Distribución de productos

La reacción de oxidación total del 1,2-dicloroetano es la correspondiente a la Ecuación (10):



Teniendo en cuenta las suposiciones de que el número de moles de gas no varía, que todos los átomos de carbono se oxidan a  $CO_2$  y que los átomos de cloro se transforman en HCl, la concentración de  $CO_2$  y HCl a la salida del reactor sería el doble de la concentración del reactivo a la entrada.

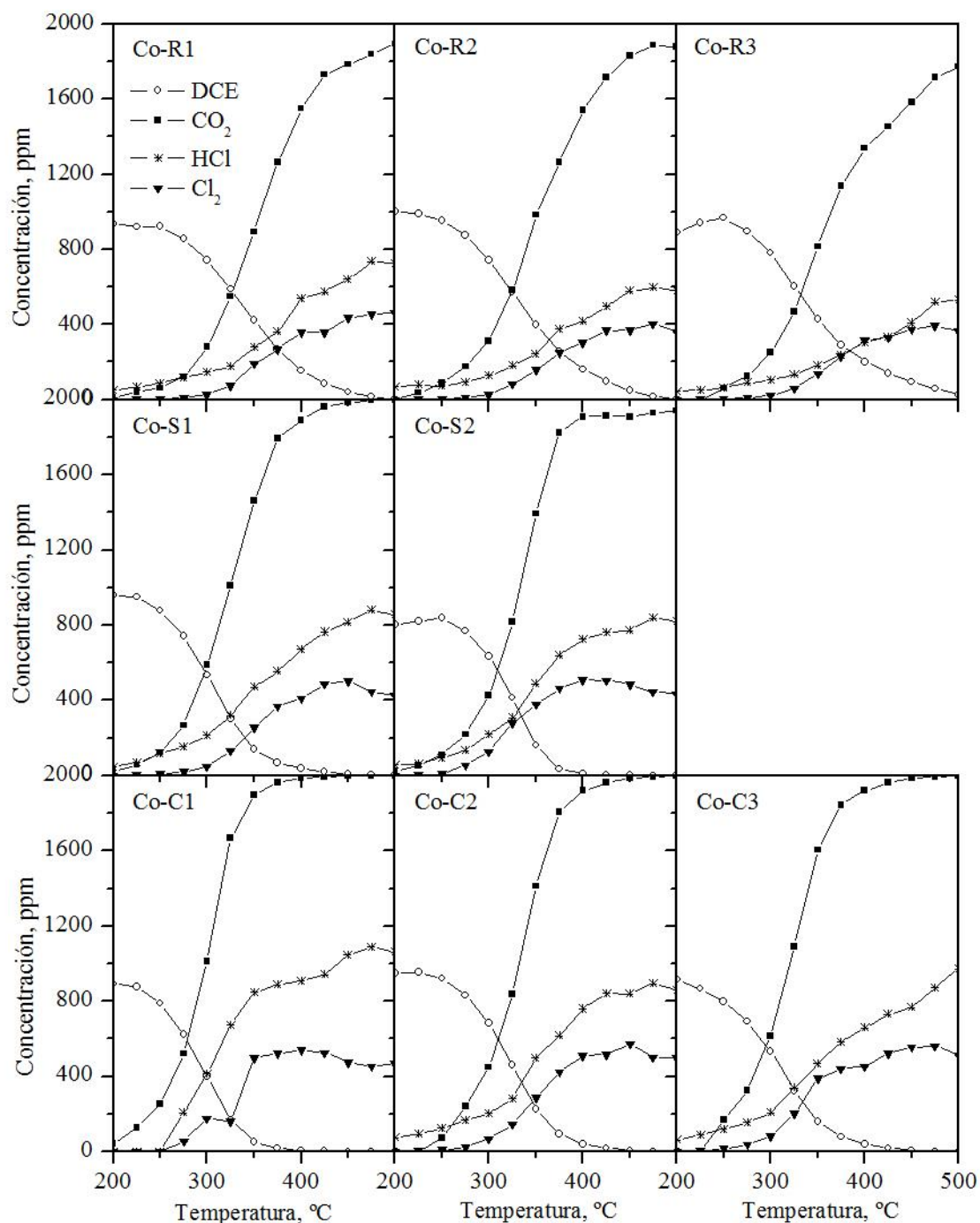
Los principales productos obtenidos en la reacción de oxidación de DCE son los correspondientes a la oxidación completa, es decir,  $CO_2$ , HCl y  $Cl_2$ . Por otra parte, es digno de mencionar que no se detecta CO como subproducto, el cual procede de la reacción secundaria de la oxidación incompleta. Esto se asocia con la capacidad que tiene el  $Co^{3+}$  de oxidar el CO (Liu y cols., 2013).

Dado que se obtiene cloro molecular a la salida del reactor, se concluye que tiene lugar la reacción de oxidación del cloruro de hidrógeno a partir de la reacción “Deacon” (Ecuación (11)):



En la Figura 14 se presenta la distribución de productos para la oxidación de DCE. Se puede observar que para temperaturas intermedias la conversión de 1,2-dicloroetano asciende rápidamente, mientras que en los extremos la tasa de conversión se ralentiza. También se aprecia que la tendencia de las concentraciones de HCl y  $Cl_2$  en función del tiempo es distinta para cada catalizador, y por lo tanto, para cada método de síntesis. En términos generales los *nanorods* presentan concentraciones de HCl y  $Cl_2$  próximas, mientras que las otras dos morfologías presentan valores más distantes. Los *nanosheets* y nanocubos presentan una concentración considerable de estos dos productos para temperaturas elevadas, en torno a 900 ppm y 400 ppm, respectivamente, mientras que los valores de los *nanorods* son ligeramente inferiores. Aun y todo, en general todos los catalizadores muestran una mayor concentración de HCl que  $Cl_2$ .

Por otro lado, dado que en la mayoría de casos no se cierra el balance de cloro, y en algunos casos tampoco el de carbono, en el efluente del reactor se tienen subproductos. Los resultados del cromatógrafo muestran que los subproductos más abundantes son: tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), percloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), tricloroetano ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), cloroanhidro ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ), tricloroetileno ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) y dicloroetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ). Cabe destacar que las concentraciones de estos subproductos no superan en ningún caso 25 ppm. En ocasiones, los subproductos son más tóxicos y peligrosos que los propios reactivos que se quieren eliminar, por lo que se deben seleccionar catalizadores que favorezcan la reacción principal y reduzcan la velocidad de las reacciones secundarias.



**Figura 14.** Distribución de productos en la oxidación de DCE para los diferentes óxidos de cobalto sintetizados en función de la morfología.

### 4.3.7. Selectividad hacia productos

Después de analizar la distribución de productos se procede al estudio de la selectividad, dado que un catalizador adecuado además de ser capaz de oxidar a menor temperatura, debe ser selectivo hacia los productos de oxidación completa,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{Cl}_2$ . De este modo, debe producir la mínima cantidad posible de productos de oxidación parcial, los cuales pueden resultar ser más tóxicos que los compuestos de partida.

#### 4.5.6.1. Selectividad $\text{CO}_2$

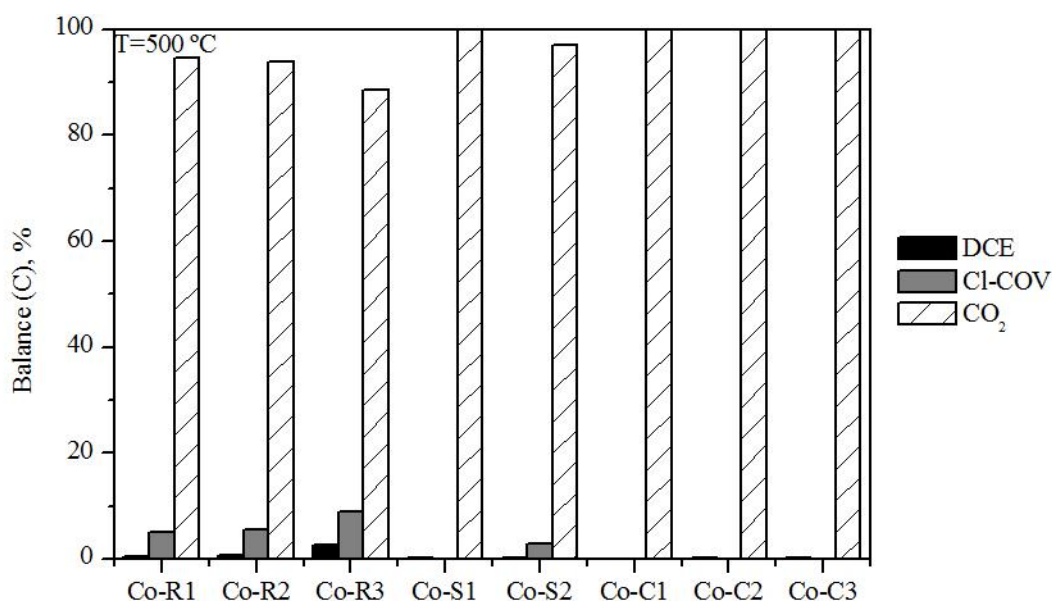
La selectividad hacia  $\text{CO}$  no ha sido estudiada dado que no se ha formado en las reacciones. La selectividad de  $\text{CO}_2$  ha sido calculada mediante la Ecuación (12):

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{\sum_i x \cdot [\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \cdot 100 \quad (12)$$

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

Los resultados de selectividad hacia  $\text{CO}_2$  superan el 90% para todos los catalizadores, aunque los óxidos de mayor actividad, *nanosheet* y *nanocubo*, presentan mejores selectividades que los *nanorods*, siendo los valores próximos al 100%.

En la Figura 15 se muestra el balance de carbono para la descomposición oxidativa de DCE sobre los óxidos de cobalto sintetizados. A partir de los resultados se concluye que el óxido de cobalto es un catalizador con gran potencial oxidante, produciendo una oxidación mayoritaria a  $\text{CO}_2$ . De esta forma, sólo se aprecian subproductos carbonados en el caso de los *nanorods*, y la muestra Co-S2 en menor medida. Para el resto de los catalizadores se tiene que el carbono se encuentra casi en su totalidad en forma de  $\text{CO}_2$ . Cabe destacar que en ninguno de los casos se produjo  $\text{CO}$ , lo cual se debe a la capacidad que tiene el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de oxidar el  $\text{CO}$ .



**Figura 15.** Balance de carbono para los óxidos de cobalto preparados.

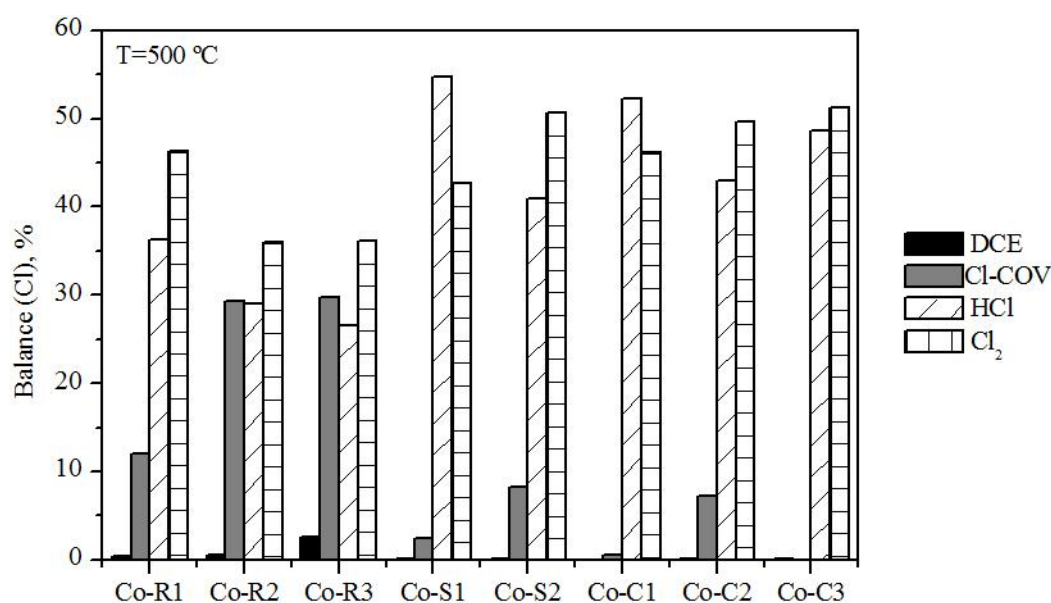
4.5.6.2. Selectividad HCl/Cl<sub>2</sub>

Como se ha explicado con anterioridad, el cloro molecular se forma a partir de la oxidación de HCl en la reacción “Deacon” (Ecuación (11)). Los valores de selectividad de HCl y Cl<sub>2</sub> se han determinado mediante las Ecuaciones (13) y (14):

$$S_{HCl} = \frac{[HCl]}{\sum_i^N z \cdot [C_x H_y Cl_z]_i + [HCl] + 2 \cdot [Cl_2]} \cdot 100 \quad (13)$$

$$S_{Cl_2} = \frac{2 \cdot [Cl_2]}{\sum_i^N z \cdot [C_x H_y Cl_z]_i + [HCl] + 2 \cdot [Cl_2]} \cdot 100 \quad (14)$$

La suma de las selectividades de HCl y Cl<sub>2</sub> es superior al 80% en todos los catalizadores, exceptuando los *nanorods* Co-R2 y Co-R3. No obstante, los únicos catalizadores que presentan una suma de selectividades de HCl y Cl<sub>2</sub> de aproximadamente 100% son el Co-C1 y Co-C3, lo que expresa que el resto de los catalizadores producen subproductos clorados. El mal comportamiento en cuanto a selectividad de las muestras Co-R2 y Co-R3 está asociado a las peores propiedades redox que presentan, de modo que requieren mayores temperaturas para oxidar el DCE.



**Figura 16.** Balance de cloro para los óxidos de cobalto sintetizados.

El balance de cloro se muestra en la Figura 16. Se puede observar que en todos los óxidos el balance de cloro en Cl<sub>2</sub> es mayor que para HCl, exceptuando los catalizadores Co-S1 y Co-C1. La mayor presencia de cloro en forma de cloro molecular expresa que la reacción “Deacon” está desplazada hacia la derecha en las condiciones de reacción. El hecho de que para las muestras Co-S1 y Co-C1 el balance de cloro en HCl sea mayor podría deberse a que una vez alcanzada una conversión del 100% para DCE se favorece la formación de HCl. Se debe tener en cuenta que la formación de Cl<sub>2</sub> es indeseable en cuanto al medioambiente, dado que se trata de un gas tóxico. En cuanto al HCl, éste es menos tóxico y corrosivo, además de ser fácilmente absorbido y neutralizado de la corriente gaseosa con una disolución caústica y

descargado como salmuera. Por otro lado, la importancia de la presencia de estos subproductos organoclorados es superior en el balance de cloro frente al de carbono, debido a que la relación Cl/C en estos compuestos es superior a 1. Este hecho concuerda con los subproductos presentados en el apartado anterior.

En cuanto a la actividad, se ha determinado que el catalizador Co-C1 presenta  $T_{50}$  similar a las zeolitas. Sin embargo, para el estudio catalítico también se debe tener en cuenta la selectividad. Los resultados para el catalizador Co-C1 muestran que la selectividad de carbono hacia  $CO_2$  y de cloro hacia HCl y  $Cl_2$  es del 100%, por lo que no se producen reacciones secundarias ni subproductos. Sin embargo, las zeolitas aunque presentan una elevada actividad, muestran una selectividad baja hacia los productos de oxidación completa. Por lo tanto, se podría concluir que el catalizador que mejor comportamiento catalítico presenta de los estudiados hasta ahora es la muestra Co-C1.

#### 4.3.8. Estudios cinéticos

Se ha encontrado en la bibliografía (de Rivas y cols., 2012) que el modelo redox de Mars-Van Krevelen es el mecanismo generalmente aceptado para la reacción de oxidación catalítica sobre óxidos de metales de transición. En este mecanismo el hidrocarburo reacciona con el oxígeno superficial resultando en la reducción y formación de vacantes de oxígeno. La segunda etapa, la limitante en velocidad, consiste en la re-oxidación de la vacante del óxido de metal reducido por el oxígeno presente en la fase gas. De acuerdo con ello, la velocidad de reacción puede ser expresada por la Ecuación (15):

$$r = \frac{k_{red} P_{COV} k_{ox} P_{O_2}}{k_{ox} P_{O_2} + \gamma k_{red} P_{COV}} \quad (15)$$

donde  $k_{red}$  es la constante de velocidad de la oxidación del hidrocarburo por el oxígeno superficial,  $k_{ox}$  es la constante de velocidad de la re-oxidación superficial y  $\gamma$  es el coeficiente estequiométrico de oxígeno para la reacción de oxidación de hidrocarburos. Para las condiciones con exceso de oxígeno, condiciones esperadas en todas las aplicaciones comerciales de esta reacción, el término  $k_{ox} P_{O_2}$  es considerablemente mayor que  $k_{red} P_{COV}$ , y por lo tanto, la ecuación de velocidad se simplifica en una cinética de tipo potencial (Ecuación (16)):

$$r \approx k P_{COV} \quad (16)$$

Los datos de actividad se han analizado considerando una cinética de pseudo primer orden en DCE y de orden cero para el oxígeno (debido a su gran concentración). Estas dependencias empíricas son usualmente encontradas en la bibliografía de la combustión de COV-Cl, siendo útil para la comparación de catalizadores. Se ha asumido que estos requisitos son válidos para los catalizadores de cobalto estudiados en la combustión de DCE en corrientes de compuestos organoclorados en aire diluido.

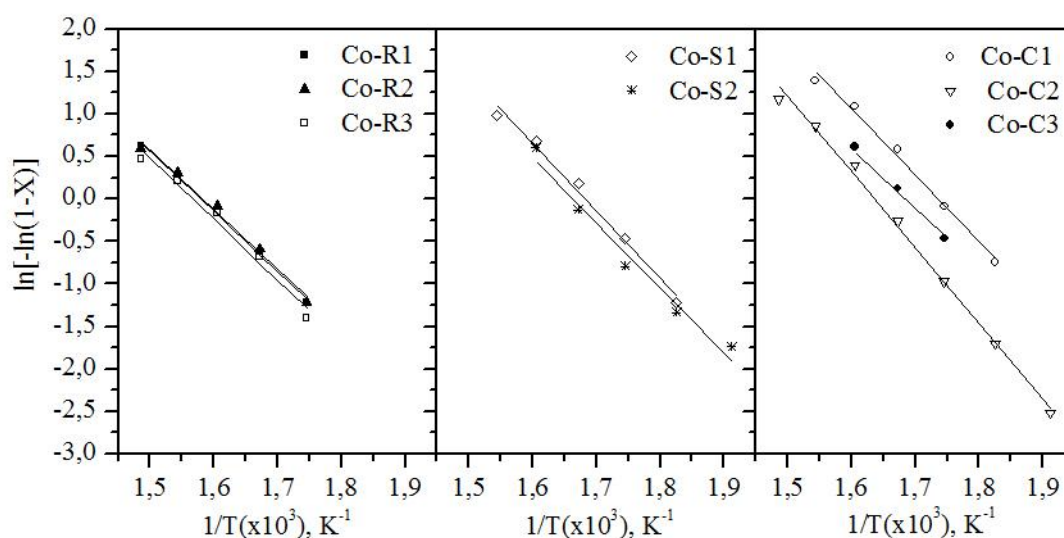
Por otro lado, los parámetros cinéticos para la oxidación catalítica de DCE, energía de activación y factor pre-exponencial, se pueden determinar por métodos diferenciales o integrales. Dado que la actividad de los óxidos de cobalto ha sido elevada, difícilmente se han obtenido conversiones inferiores al 10%, de modo que el método elegido para estimar los parámetros ha sido el integral. Por lo tanto, suponiendo que el cambio de densidad del gas



reactivo es considerado insignificante, la Ecuación (17) linealizada puede ser derivada para un reactor integral:

$$\ln[-\ln(1-X)] = \ln \left[ k_0 P_{DCE_0} \left( \frac{W}{F_{DCE_0}} \right) \right] - \frac{E_A}{RT} \quad (17)$$

donde  $X$  es la conversión fraccional de DCE,  $k_0$  es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius y  $W/F_{DCE_0}$  es la velocidad espacial horaria en peso. Los valores de conversión seleccionados para el modelado cinético han sido los correspondientes a la región lineal para la actividad de los distintos catalizadores sintetizados, con el fin de minimizar el error experimental a bajas temperaturas y la contribución de la reacción homogénea a altas temperaturas.



**Figura 17.** Ajuste de pseudo-primero orden de los resultados experimentales para los catalizadores sintetizados.

La Figura 17 muestra la evolución de la conversión con la temperatura. Las líneas continuas representan el ajuste cinético de la Ecuación (17). Los parámetros cinéticos se calculan a partir de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la constante de velocidad de reacción.

**Tabla 10.** Valores de la energía de activación para los óxidos sintetizados.

Catalizador	$E_A$ , $\text{kJ mol}^{-1}$	$k_0$ , $\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-1}$	$r^2$
Co-R1	59,1	300	0,9975
Co-R2	58,5	269	0,9903
Co-R3	59,9	316	0,9789
Co-S1	66,0	2478	0,9890
Co-S2	63,3	3813	0,9855
Co-C1	64,7	2900	0,9986
Co-C2	63,7	1204	0,9847
Co-C3	61,6	1060	0,9920

En la Tabla 10 se muestran los resultados de energía de activación, factor pre-exponencial y bondad del ajuste. En cuanto a la energía de activación, los resultados experimentales obtenidos a partir de la representación de la Ecuación (17) son bastante similares entre sí dado que se encuentran en el intervalo 58,1-66 kJ·mol<sup>-1</sup>. Por lo tanto, se considera que el método de síntesis no afecta al mecanismo de reacción. Además, se ha encontrado en la bibliografía (de Rivas y cols., 2012) que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de DCE. Por otro lado, la suposición de pseudo-primer orden queda confirmada dado que la bondad de los ajustes presentan valores elevados.

En cuanto a los valores de factor pre-exponencial, estos se han tomado como una indicación de la actividad relativa de los Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizados, dado que todas las muestras presentan valores de energía de activación muy similares. De este modo, los catalizadores que mayor constante cinética tienen son también los más activos, es decir, los *nanosheets* y el nanocubo Co-C1.

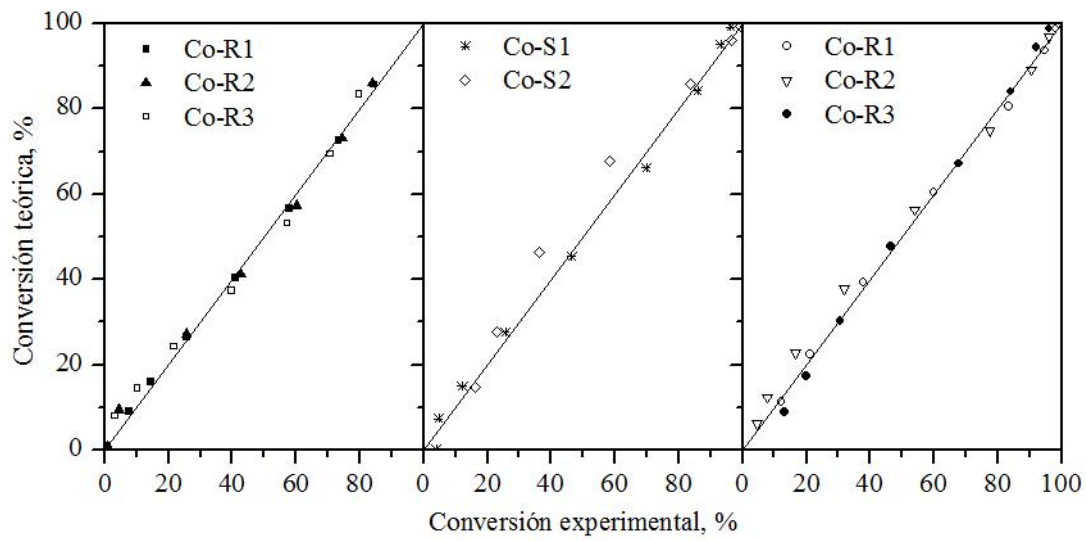
Tal y como se muestra en la Tabla 11, los resultados obtenidos para los catalizadores sintetizados concuerdan con los encontrados en la bibliografía (de Rivas y cols., 2012) para la combustión de una variedad de COV-Cl sobre óxidos de metales de transición. En todos los casos la concentración de oxígeno ha sido de aproximadamente 21%. Particularmente, se puede observar que la energía de activación en la oxidación del DCE del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de oxalato de cobalto con estructura *nanorod* se asemeja a los valores obtenidos para los catalizadores de tratamiento hidrotérmico. Además, se tiene que T<sub>50</sub> para el catalizador de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de la bibliografía es algo mayor que para el Co-C1 sintetizado en este proyecto.

**Tabla 11.** Comparación de la oxidación de VOC clorado con catalizadores de óxido de metal reportados en la bibliografía.

Catalizador	COV-Cl	Concentración COV-Cl, ppm	GHSV, h <sup>-1</sup>	T <sub>50</sub> , °C	E <sub>A</sub> , kJmol <sup>-1</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Clorometano	6500-43000	25700	>470	46,8
Ce/zeolita Y	Diclorometano	1500-2000	3500	325	55,5
Materiales carbonados porosos	Diclorometano	60000	16	250	46
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (precipitación)	Diclorometano	50-1000	15000	310	56,7
Titanio sulfatado	Diclorometano	950	2210	210	35,2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dicloroetano	50-200	80000	300	58,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (oxalato <i>nanorod</i> )	1,2-Dicloroetano	1000	15000	290	55,8
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-Cloropropano	1000-33000	447000	150	60,6
Aerogel de cromo	2-Cloropropano	1000	60000	200	58,5
LaFeO <sub>3</sub>	Tricloroetileno	100-500	4800	400	50,5
Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tricloroetileno	1100-2200	47000	350	48,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tricloroetileno	1100-2200	47000	270	43,6
Fe/La/ZrO <sub>2</sub>	Tricloroetileno	10000	10000	350	58,3

En la Figura 18 se compara la conversión teórica calculada a partir del modelo con la conversión experimental obtenida en el laboratorio. Dado que ambos valores de conversión son muy similares para todos los catalizadores, se concluye que expresión de velocidad cinética propuesta proporciona una correlación de datos precisa para el intervalo de temperaturas estudiado (200-500 °C). De este modo, se tiene que conceptualmente concuerda

con la ecuación simplificada de velocidad de reacción con exceso de oxígeno de de Mars-van Krevelen.



**Figura 18.** Comparación de los datos experimentales (símbolos) y valores calculados (línea sólida; Ec. (17)) de conversión para la ecuación de velocidad para diferentes temperaturas.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 5.1. RESUMEN

Las emisiones atmosféricas contienen compuestos que son muy perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Dentro de los variados contaminantes de los procesos industriales destacan los compuestos orgánicos volátiles, especialmente los organoclorados. Estos compuestos presentan una elevada toxicidad y es por ello que la legislación cada vez es más severa y establece más restricciones para regular las emisiones.

Con el objetivo de cumplir las leyes, en los últimos años se están estudiando posibles técnicas para reducir las emisiones de COV-Cl. Tradicionalmente las tecnologías empleadas para la eliminación de estos contaminantes han sido la incineración térmica y la adsorción. Sin embargo, actualmente la oxidación catalítica se presenta como una alternativa a la oxidación térmica, dado que gracias a la presencia de un catalizador se consiguen disminuir las reacciones secundarias y las necesidades energéticas. La eficacia de esta tecnología viene determinada por las propiedades del catalizador. De esta forma, un catalizador no sólo debe ser altamente activo, sino que también debe ser selectivo hacia los productos de combustión completa, evitando los mecanismos de reacción que den lugar a productos de oxidación parcial o subproductos aún más tóxicos que el compuesto de partida. Otra de las características que debe presentar un buen catalizador es la estabilidad, presentando una elevada resistencia a la desactivación en las condiciones de operación.

El propósito de este proyecto ha sido la preparación y evaluación catalítica de catalizadores de óxido de cobalto (II, III) para la oxidación de 1,2- dicloroetano. Este contaminante ha sido seleccionado como compuesto modelo del grupo de COV-Cl debido a las ingentes cantidades que emiten los procesos industriales del mismo y a su carácter nocivo para la salud.

El estudio se ha centrado en la obtención de determinadas nanoestructuras a partir de diversos métodos de síntesis. Este parámetro influye sobre los resultados de la descomposición oxidativa de DCE, dado que las propiedades físico-químicas afectan sobre el comportamiento catalítico.

En primer lugar, mediante diversos métodos de preparación se han sintetizado catalizadores con estructura *nanorod*, *nanosheet* y nanocubo. Se ha encontrado que los óxidos con morfología *nanosheet* presentan propiedades adecuadas para la descomposición oxidativa del DCE. Aunque el propósito del método de síntesis de la muestra Co-Cl era obtener un catalizador nanocubo, el resultado ha sido un óxido de estructura *nanosheet*, el cual ha mostrado el comportamiento catalítico más atractivo en términos de actividad y selectividad. Los 2 catalizadores *nanosheets* restantes también han presentado un comportamiento adecuado.

Por otro lado, cabe destacar el buen comportamiento de los óxidos sintetizados en cuanto a selectividad se refiere, dado que no se ha formado CO para ninguno de los catalizadores en el intervalo de temperaturas estudiado.

## 5.2. CONCLUSIONES

A continuación se muestran las conclusiones más notables obtenidas en este proyecto:

- La estructura nanocrystalina y el método de preparación establecen las propiedades físico-químicas del catalizador.

El catalizador Co-C1 presenta la mejor actividad para el intervalo de temperaturas estudiado (200-500 °C). Esta muestra presenta el menor tamaño de cristal, el cual se ha determinado mediante la difracción de rayos X, y la mayor área superficial, la cual se ha especificado a partir de la adsorción física de nitrógeno. Por lo tanto, este catalizador presenta las mejores propiedades físicas en comparación con el resto de óxidos sintetizados. Este hecho muestra que el método de síntesis influye significativamente sobre las propiedades físicas.

Por otro lado, la influencia de la estructura nanocrystalina también se observa en los resultados de actividad obtenidos. De este modo, los catalizadores *nanosheets* y el nanocubo Co-C1, el cual también tiene morfología *nanosheet* tal y como muestran las imágenes SEM, presentan los mejores resultados de actividad. Por lo tanto, se concluye que el catalizador deseado debería presentar la morfología *nanosheet* con un pequeño tamaño de partícula y elevada superficie.

- Los resultados de actividad muestran que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un óxido activo en la destrucción oxidativa de DCE. Además, los productos principales de la reacción se corresponden con los de la reacción de oxidación completa, de modo que los resultados de selectividad hacia estos productos son elevados. La capacidad oxidativa del óxido de cobalto (II, III) está relacionada con las propiedades redox a baja temperatura (100 °C) que muestran los catalizadores *nanosheets* y nanocubos. Cabe destacar que ninguna muestra resulta en la formación del producto de oxidación parcial CO. Además, para el caso de los catalizadores más activos no se aprecia la presencia de subproductos clorados, presentando selectividades de aproximadamente 100% hacia los productos de interés.

## 6. NOMENCLATURA

[hkl]	Índices de Miller
a,b,c	Parámetros característicos de la celda unidad
$A_m$	Área de la sección transversal de la celda unidad
$B$	Anchura experimental
$b$	Corrección debida al aparato
$C$	Constante de la ecuación BET
$D$	Tamaño del cristal
$d_{hkl}$	Distancia interplanar
$D_p$	Diámetro de poro
$E_A$	Energía de activación
$F_{DCE0}$	Flujo molar de DCE a la entrada del reactor
GHSV	Velocidad espacial ( <i>Gas hourly spacial velocity</i> )
$K$	Factor de forma
$k_0$	Constante cinética
$k_{ox}$	Constante de velocidad de la re-oxidación superficial
$k_{red}$	Constante de velocidad de la oxidación del hidrocarburo por el oxígeno
$N_A$	Número de Avogadro
$T_{50}$	Temperatura a la que tiene lugar el 50% de la conversión
$T_{90}$	Temperatura a la que tiene lugar el 90% de la conversión
$P$	Presión
$P_0$	Presión de saturación del adsorbato
$R$	Constante de los gases perfectos
$S_{BET}$	Superficie BET de un sólido
$S_g$	Superficie específica de un sólido
$T$	Temperatura
$V_m$	Volumen de gas adsorbido en la monocapa
$V_{mol}$	Volumen de gas del gas adsorbato
$V_p$	Volumen de poros
$W$	Masa de catalizador
$X$	Conversión

### 6.1. LETRAS GRIEGAS

$\alpha, \beta, \gamma$	Ángulos de la celda unidad
$\beta$	Anchura del pico a media altura
$\Delta$	Diferencia
$\gamma$	Coeficiente estequiométrico de oxígeno para la reacción de oxidación de hidrocarburos
$\lambda$	Longitud de onda
$\theta$	Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro

### 6.2. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COV-Cl	Compuestos orgánicos volátiles clorados
DCE	1,2- dicloroetano
DPD	N,N-dietil- <i>p</i> -fenildiamina ( <i>N,N-Diethyl-p-phenylendiamine</i> )

ECD	Detector de captura de electrones ( <i>Electron Capture Detector</i> )
EDTA	Ácido atilendiaminacético ( <i>Ethylene Diamine Tetraacetic Acid</i> )
FAS	Sulfato ferrosoamónico ( <i>Ferrous Ammonium Sulphate</i> )
ISA	Regulador de fuerza iónica ( <i>Ionic Strength Adjustor</i> )
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
JCPDS	Comité mixto de estándares de difracción de polvo ( <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> )
PVC	Policloruro de vinilo ( <i>Poly Vinyl Chloride</i> )
RFR	Reactor de Flujo Inverso ( <i>Reverse Flow Reactor</i> )
SEM	Microscopía electrónica de barrido en inglés ( <i>Scanning electron microscope</i> )
TCD	Detector de conductividad térmica ( <i>Thermal Conductivity Detector</i> )
TPR	Desorción a temperatura programada ( <i>Temperature Programmed Reduction</i> )
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de EEUU ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
XRD	Difracción de rayos X ( <i>X-Ray Diffraction</i> )

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., (1938). The adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.

Coava, J.C., Tovar, U.J., (2009). Caracterización de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) por cromatografía de alta velocidad. Universidad Nacional de Colombia Medellín.

de Rivas, B., López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., Gutiérrez Ortiz, J.I., (2012). Highly active behaviour of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from oxalate nanorods in the oxidation of chlorinated short chain. *Chem. Eng. J.*, 184, 184– 192.

de Rivas, B., López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., Gutiérrez Ortiz, J.I., (2011). Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for gas-phase chlorinated VOC abatement. *J. Catal.*, 281, 88–97.

Directiva 84/360/CEE, del Consejo de 28 de junio de 1984, correspondiente a la acción contra la contaminación del aire procedente de instalaciones industriales.

Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de los mismos en su uso en disolventes orgánicos en determinadas aplicaciones e instalaciones.

Directiva 2004/42/CE relativa a los valores límite para los compuestos orgánicos volátiles en relación a productos y materiales específicos que contienen dichos compuestos.

Evuti, A.M., A synopsis on biogenic and anthropogenic volatile organic compounds emissions: Hazards and control. *Inter. J. Eng. Sci.*, 22, 145-153.

González, J.R., González, J.A., González, M.P., Gutiérrez, J.I., Gutiérrez, M.A., (1999). *Cinética química aplicada*, (Eds.) Síntesis, Madrid, pp. 201-206.

Hewitt, C.N., (1998). *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, (Eds.) Academic Press, San Diego, pp. 3-24.

Hou, Y., Kondoh, H., Shimojo, M., Kogure, T., Ohta, T., (2005). High-yield preparation of uniform cobalt hydroxide and oxide nanoplatelets and their characterization. *J. Phys. Chem.*, 109, 19094-19098.

Khan, F.I., Ghosal, A.K., (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prevent. Proc.*, 13, 527-545.

Lemus, J., Martín-Martínez, M., Palomar, J., Gómez-Sainero, J., Gilarranz, M.A., Rodríguez J., (2012). Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 211-212, 246-254.

Li, Y., Zhao, J., Dan, Y., Ma, D., Zhao, Y., Hou, S., Lin, H., Wang, Z., (2011). Low temperature aqueous synthesis of highly dispersed  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes and their electrocatalytic activity studies. *Chem. Eng. J.*, 166, 428-434.

Lian, S., Wang, E., Gao, L., Xu, L., (2006). Fabrication of single-crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods via a low-temperature solvothermal process. *Mater. Lett.*, 61, 3893-3896.



- Liotta, L.F., (2010). Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Appl. Catal.*, 100, 403-412.
- Liu, C., Liu, Q., Bai, L., Dong, A., Liu, G., When, S., (2012). Structure and catalytic performances of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for low temperature CO oxidation prepared by dry and wet synthetic routes. *J. Mol. Catal.*, 370, 1– 6.
- Liu, X., Yi, R., Zhang, N., Shi, R., Li, X., Qiu, G., (2008). Cobalt hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to cobalt oxide nanorings. *Chem. Asian*, 3, 732-738.
- Ma, X., Suo, X., Cao, H., Guo, J., Lv, L., Sun, H., Zheng, M., (2014). Deep oxidation of 1,2-dichlorobenzene over Ti-doped iron oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 12731-12740.
- Sexton, B.A., Hughes, A.E., Turney, T.W., (1986). An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.*, 97, 390-406.
- Suárez, L., Hurtado, P., Ordóñez, S., Díez, F.V., (2001). Las emisiones de COV y su tratamiento. Estudio de la incineración catalítica. *Ingeniería Química*, 33, 161-166.
- Theloke, J., Friedrich, R., (2007). Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. *Atmos. Environ.*, 41, 4148-4160.
- Tripathy, S.K., Christy, M., Park, N., Suh, E., Anand, S., Yu, Y., (2008). Hydrothermal synthesis of single-crystalline nanocubes of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Mater. Lett.*, 62, 1006-1009.
- Wang, W., Schnoor, J.L., Doi, J., (1996). *Organic Compounds in the Environment*. (Eds.) ASTM International, Columbia.
- Wang, Z., Chen, X., Zhang, M., Qian, Y., (2005). Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorod bunches from a single precursor  $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.35}\text{Cl}_{0.20}(\text{OH})_{1.10}$ . *Solid State Sci.*, 7, 13-15.
- Xie, X., Shen, W., (2009). Morphology control of cobalt oxidenanocrystals for promoting their catalytic performance. *Nanoscale*, 1, 50–60.
- Yu, R., Tao, P., Zhou, X., Fang, Y., (2008). Hydrothermal synthesis of cobalt-basic-carbonate nanobelts. *J. Alloy Compd.*, 461, 574-578.
- Ritcher L., (2011). Pros and cons of soy-Based ink. Disponible en <http://www.brighthub.com/environment/green-computing/articles/114127.aspx> (último acceso febrero de 2014).
- Generalitat Valenciana, (2013). La contaminación ambiental. Disponible en <http://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=4557&idioma=C> (último acceso febrero de 2014).
- Nanomaterial, (2013). ¿Qué son los nanomateriales? Disponible en: <http://what-is-nanotechnology.com/ESnanometales.htm> (último acceso mayo de 2014).