



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

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COBALTO-
HIDROXIAPATITA EN LA OXIDACIÓN DE 1,2
DICLOROETANO.

Alumno/a *Cortázar Bahón, Álvaro*

Fecha *3 de Septiembre de 2015*

Director/a
Dr. Zouhair Boukha

Curso Académico

2014/15

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	1
1.2	FUENTES DE EMISIÓN DE COV-Cl.....	2
1.3	ELIMINACIÓN DE COV-Cl.....	2
1.4	OXIDACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE COV-Cl	3
1.4.1	Metales nobles.....	5
1.4.2	Óxidos metálicos	5
1.4.3	Hidroxiapatitas	5
2	OBJETIVOS.....	8
3	EXPERIMENTAL	9
3.1	SINTESIS DE CATALIZADORES.....	9
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	10
3.2.1	Análisis ICP.....	10
3.2.2	Adsorción física de gases	10
3.2.3	Difracción de rayos X (XRD)	12
3.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	12
3.2.5	Espectroscopía Infrarroja (IR).....	12
3.2.6	Espectroscopía UV-Visible-NIR.....	13
3.2.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	13
3.2.8	Estudio volumétrico de adsorción por pulsos	14
3.3	PROPIEDADES CATALÍTICAS	15
3.3.1	Equipo de reacción	15
3.3.2	Equipo de análisis.....	16
4	RESULTADOS	20
4.1	ANÁLISIS ICP.....	20
4.2	ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES	20
4.3	DIFRACCIÓN RAYOS X (XRD)	23
4.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	26
4.5	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	27
4.6	UV-VISIBLE-NIR.....	29
4.7	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	30
4.8	ESTUDIO VOLUMÉTRICO DE ADSORCIÓN POR PULSOS.....	32

4.9	ACTIVIDAD CATALÍTICA	34
4.9.1	Actividad para la eliminación de DCE.....	34
4.9.2	Distribución de productos	35
4.9.3	Selectividad de los catalizadores.....	36
4.9.4	Estabilidad de los catalizadores.....	39
5	RESUMEN Y CONCLUSIONES	41
5.1	RESUMEN	41
5.2	CONCLUSIONES.....	42
6	NOMENCLATURA	43
7	BIBLIOGRAFIA.....	45

1 INTRODUCCIÓN

La atmósfera es un bien común indispensable para la vida respecto del cual todas las personas tienen el derecho de su uso y disfrute y la obligación de su conservación. Por su condición de recurso vital y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, la calidad del aire y la protección de la atmósfera ha sido, desde hace décadas, una prioridad de la política ambiental. Así, a medida que los procesos de industrialización y de urbanización de grandes áreas territoriales fueron provocando impactos negativos en la calidad del aire, se hizo preciso, tanto en el plano nacional como regional e internacional, la articulación de un amplio repertorio de instrumentos legales tendentes a hacer compatibles el desarrollo económico y social y la preservación de este recurso natural.

Según la Ley 34/2007 a la cual pertenece el párrafo anterior, se define contaminación atmosférica como la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza.

El origen de estos contaminantes atmosféricos, puede ser debido a emisiones de origen natural, entre las que se encuentran erupciones volcánicas, incendios, etc., o emisiones de origen antropogénico, debido a las actividades del ser humano: transporte, procesos industriales y combustiones principalmente. Son estas últimas, las que se presentan como la mayor amenaza para la biosfera debido a la variedad de contaminantes. Entre las principales emisiones atmosféricas se encuentran las de: dióxido de carbono, CO₂, monóxido de carbono, CO, compuestos orgánicos volátiles, COV, óxidos de nitrógeno, NO_x, dióxido de azufre, SO₂, y otros compuestos orgánicos que por condensación dan lugar a materia particulada en suspensión.

1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

La definición de los compuestos orgánicos volátiles, COV, puede darse como, todo compuesto que contenga al menos el elemento carbono y uno o más de los siguientes: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno y que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.

Estos COV pertenecen a una familia muy heterogénea, en la que se identifican más de un millar de compuestos. Entre los más abundantes en la atmósfera se presentan: metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. En cuanto a su clasificación, se pueden dividir en los siguientes grupos:

- Oxigenados
- Alifáticos y alcoholes
- Halogenados

Entre los halogenados, se encuentran los compuestos orgánicos volátiles clorados, COV-Cl, los cuales están considerados como extremadamente peligrosos. Ejemplo de alguno de ellos

son el benceno, el cloruro de vinilo y el 1,2 dicloroetano, con los cuales se trabaja en este proyecto.

Este importante y peligroso grupo de COV es ampliamente utilizado en la industria como agente de limpieza y desengrasante, absorbente químico, aditivo para pinturas, pegamentos y tintas, materia prima para la síntesis de medicamentos y pesticidas,...

Las tres principales razones por las que estos compuestos suponen un riesgo importante para la salud de las personas y para el medio ambiente son: su alta volatilidad y persistencia en el medio ambiente, su capacidad para desplazarse grandes distancias desde el foco de emisión y su capacidad para transformarse en la atmósfera en otros compuestos que también son peligrosos para el ser humano y el medioambiente.

1.2 FUENTES DE EMISIÓN DE COV-CI

Las principales fuentes de emisión de compuestos orgánicos volátiles clorados a la atmósfera, puede clasificarse en los siguientes tres grupos:

- Industria química pesada de síntesis de plásticos, insecticidas, anestésicos, etc. que utiliza hidrocarburos halogenados como materias primas.
- Procesos de acabado, especialmente aquellos basados en el uso de disolventes volátiles.
- Procesos de saneamiento de plantas de compostaje o separadores de aire o de aguas residuales, aguas subterráneas y suelos.

1.3 ELIMINACIÓN DE COV-CI

Aunque existen numerosas técnicas para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, las cuales se pueden resumir en la Figura 1, sería más interesante tratar de atajar los problemas de emisión a partir de mejoras en la eficacia de los procesos para tratar de reducir las cantidades emitidas. La dificultad radica en que en muchos casos esto resulta sumamente complicado y caro. Por ello se emplean técnicas conocidas como add-on control, en las que mientras no se disponga de la tecnología necesaria para evitar esas emisiones, se tiene que adoptar un método correctivo para controlar las emisiones que ya se han producido. Estas técnicas tienden a dos posibilidades: destrucción o recuperación de COV.

De los métodos indicados en la figura 1, la oxidación térmica ha sido durante años no solo la más extendida, sino también la más efectiva para el control de COV. En esta técnica, el equipo está diseñado para llevar a cabo la quema del 95 al 99% de los COV presentes en el foco de emisión a temperaturas comprendidas entre los 700 y 980 °C. Estos sistemas, cuyos tiempos de residencia se encuentran entre 0,5 y 1 segundo, pueden trabajar con caudales que van desde 0,5 hasta 50 m³/s y concentraciones comprendidas entre 100 y 2000 ppm.

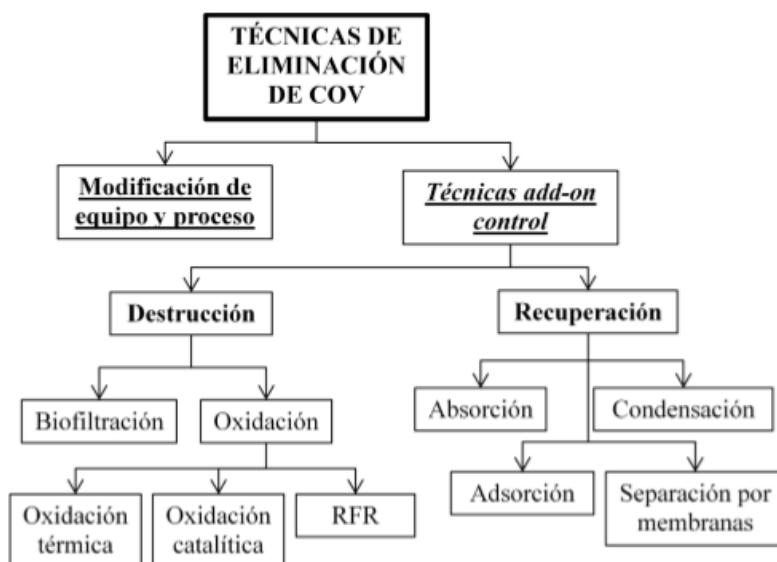


Figura 1 Clasificación de las técnicas de control de COV

No obstante, en las últimas décadas el interés en la oxidación catalítica de los COV clorados ha ido en aumento, como se puede ver en la Figura 2 (Aranzabal y cols., 2013) en la que aparecen el número de publicaciones científicas sobre este tema. Los principales motivos para este cambio de dirección en la investigación sobre la oxidación catalítica de estos compuestos, habrá sido sin duda poder reducir costes por el ahorro energético que se consigue al trabajar a menores temperaturas y con ello poder utilizar equipos menos costosos y evitar la formación de óxidos de nitrógeno.

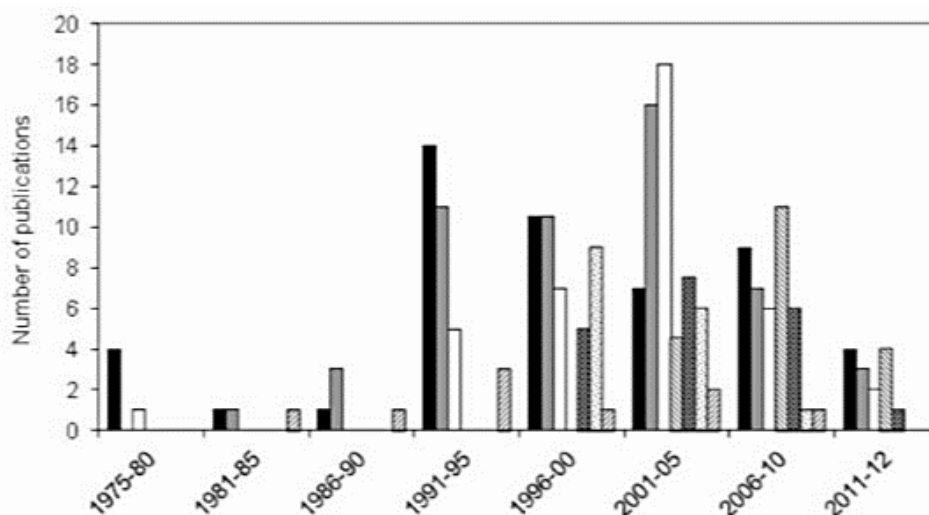


Figura 2 Número de publicaciones sobre COV clorados.

1.4 OXIDACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE COV-CI

A la hora de realizar estudios sobre catálisis heterogénea, los tres principales factores que se buscan son:

- Actividad para conseguir la eliminación a bajas temperaturas.
- Selectividad para conseguir evitar la formación de productos no deseados.
- Durabilidad o estabilidad, es decir, baja velocidad de desactivación.

En el caso de la oxidación de COV-Cl se busca que el catalizador lleve a cabo la oxidación completa de los reactivos hasta dióxido de carbono, CO₂, y ácido clorhídrico, HCl. El cloro, también puede eliminarse en forma de cloro molecular, Cl₂, pero es preferible hacerlo como HCl ya que puede ser eliminado aguas abajo.

Para realizar estudios sobre la oxidación catalítica de COV-Cl se han utilizado principalmente los siguientes compuestos: 1,2 dicloroetano (DCE) por ser el principal contaminante en efluentes gaseosos de plantas de cloruro de vinilo; tricloroetileno (TCE) y diclorometano (DCM) por ser ampliamente utilizados como agentes de limpieza, desengrasantes de metales y encontrarse en efluentes de procesos de remediación de suelos y aguas subterráneas; y clorobenceno (CB). Aunque la reactividad de estos compuestos, puede variar de manera significativa, generalmente, son los hidrocarburos clorados saturados los que se oxidan más rápidamente. Su reactividad está correlacionada con su capacidad de adsorción, la cual es menor para compuestos con mayor número de átomos de cloro en su molécula.

Los estudios para la eliminación mediante oxidación catalítica de COV-Cl han desarrollado cambios de tendencia de los catalizadores utilizados a lo largo de los años. Mientras que en la década de los 70, cuando comenzaron a llevarse a cabo estos estudios, los catalizadores se basaban en metales nobles, posteriormente, la tendencia fue cambiando hacia la utilización de óxidos de metales de transición, zeolitas y actualmente catalizadores basados en cerea-zirconio. En los últimos años, los esfuerzos se están centrando en conseguir catalizadores con mejores propiedades redox y capaces de almacenar oxígeno, tales como combinaciones de cerea, zirconio y vanadio.

Tabla 1: Estudios previos de oxidación de COV-Cl

Catalizador	Concentración VOC	GHSV	T ₅₀	T ₉₀	Referencia
	% vol.				
Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ sulfatado	DCE 0.1	30000	220	270	De Rivas y cols., 2013
CeO₂	DCE/TCE 0.1	30000	320/425	390/490	De Rivas y cols., 2008
ZrO₂	DCE/TCE 0.1	30000	360/440	400/500	De Rivas y cols., 2008
Mn₂O₃	DCE/TCE 0.1	30000	345/365	420/420	De Rivas y cols., 2008
Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂	DCE/TCE 0.1	30000	295/390	395/465	De Rivas y cols., 2008
Mn_{0.4}Zr_{0.6}O₂	DCE/TCE 0.1	30000	305/315	380/380	De Rivas y cols., 2008
Pd/Al₂O₃	TCE 0.1	15000	410	475	Gonzalez-Velasco y cols., 1998
H-ZSM5	TCE 0.1	15000	470	520	Lopez Fonseca y cols., 2001
H-MOR	TCE 0.1	15000	450	500	Lopez Fonseca y cols., 2001
H-Y	TCE 0.1	15000	480	530	Lopez Fonseca y cols., 2001
SiO₂	TCE 0.1	15000	508		Lopez Fonseca y cols., 2005a
ZrO₂	TCE 0.1	15000	480		Lopez Fonseca y cols., 2005a
H-BETA	TCE 0.1	15000	450		Lopez Fonseca y cols., 2005a
Pt/H-BETA	TCE 0.1	15000	380	460	Lopez Fonseca y cols., 2005a
Pd/H-BETA	TCE 0.1	15000	310	380	Lopez Fonseca y cols., 2005b

Habitualmente, la actividad catalítica se ha caracterizado controlando el aumento de la conversión como función de la temperatura para un COV-Cl concreto bajo condiciones de test. El T₅₀ y el T₉₀ se utilizan como indicadores de la reactividad relativa de los catalizadores.

1.4.1 Metales nobles

Los catalizadores basados en estos materiales contienen metales del grupo del platino y se han utilizado por ser muy activos. Pequeñas cantidades de estos metales (0,1 – 0,5 %) sobre soportes de alta superficie específica como γ -Al₂O₃ o SiO₂, son suficiente para asegurar buenas propiedades catalíticas de combustión. Aunque la actividad de estos catalizadores mejora con el aumento de la carga de metal, a partir de cargas mayores al 1% no se han observado mejoras significativas. Debido al exceso de oxígeno en el medio de reacción, estos catalizadores y en especial los de Pd, se oxidan y cloran progresivamente durante el test catalítico.

1.4.2 Óxidos metálicos

Dado que el uso del Pt y el Pd está limitado por su elevado coste y sensibilidad a la desactivación por envenenamiento con el cloro formado en la reacción los óxidos de metales no-nobles han sido una alternativa factible. Los catalizadores más comunes de este grupo son los óxidos de V, Cr, Mn, Fe, Co Ni, Cu, Zn, Nb y Mo. Estos catalizadores se caracterizan por la alta movilidad de sus electrones y por sus estados de oxidación.

Aunque este tipo de catalizadores posean una menor actividad que los conformados por metales nobles, este déficit se compensa con que pueden soportar una mayor carga de metal, ya que no tienen la limitación económica. Pueden tener entre el 5 – 20 % de carga.

Entre los óxidos de metales antes mencionados, se ha determinado que el Cr es el metal más activo aunque presenta problemas de toxicidad en los residuos que genera. Ha sido ampliamente estudiado sobre soportes de Al₂O₃, carbón activado, zeolitas y TiO₂. En los últimos años, se ha trabajado con óxidos de Mn, los cuales han resultado ser más baratos y ecológicos y presentar buena actividad.

Combinaciones de óxidos para aprovechar las ventajas de los metales por separado y las propiedades redox y de almacenamiento de oxígeno de otros óxidos como los de Ce y Zr respectivamente, también han sido estudiadas en la última década.

Últimos estudios, de Rivas y cols. Determinaron una importante mejora cuando los óxidos mixtos de Ce/Zr eran sulfatados, consiguiendo rebajar la T₅₀ en 75°C.

1.4.3 Hidroxiapatitas

Los fosfatos con estructura de apatita del tipo M₁₀(PO₄)₆-(OH)₂, donde M es un catión divalente, representan una amplia familia de materiales con muy diferentes aplicaciones tales como: intercambiadores iónicos para columnas cromatográficas; materiales luminiscentes; utilización como implantes biocerámicos para enfermedades como la artritis reumatoide; electrólitos para pilas de combustible de alta temperatura y catalizadores.

La hidroxiapatita de calcio Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, CaHap, tiene una estructura de red hexagonal cuya composición es muy flexible. La estructura fue descrita por Beevers y McIntyre y confirmada más tarde por Young y colaboradores. Se basa en un ensamblaje compacto de [PO₄]³⁻ y Ca²⁺, que define dos tipos de canales similares a los de las zeolitas. Los primeros de

ellos formados por los iones Ca de tipo (I), tienen un tamaño de 2.5 Å y están rodeados por 9 átomos de oxígeno. Los segundos, son de un diámetro de 3.5 Å aproximadamente y están rodeados por oxígeno e iones Ca de tipo (II). Son estos canales, los que juegan un papel importante en las propiedades ácido-base de las apatitas. Los iones Ca pueden ser intercambiados por diferentes cationes divalentes sin afectar a la estabilidad estructural del fosfato. Aunque no hay acuerdo sobre la capacidad de intercambio se acepta el siguiente orden: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. La cinética de intercambio está controlada por el radio del catión que se intercambia.

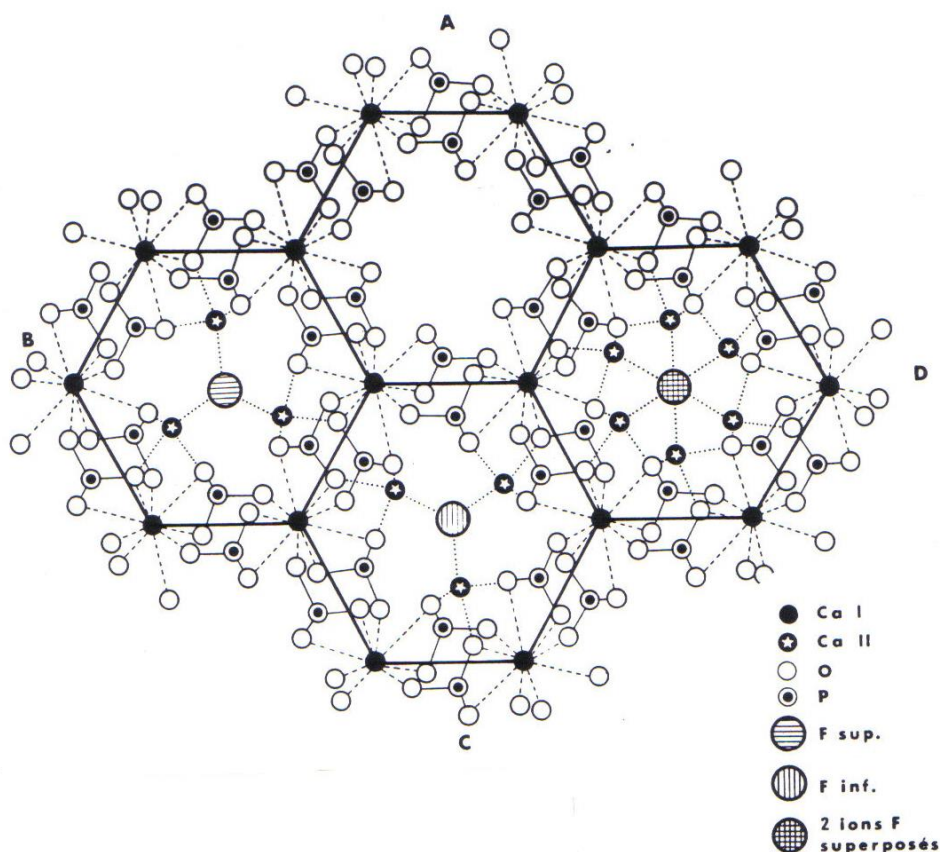


Figura 3 Sección transversal de la hidroxiapatita de calcio, HAP.

Estas características han atraído la atención con respecto a las aplicaciones de fosfatos y apatitas en catálisis heterogénea. Hall y cols. demostraron la eficiencia de apatitas en la deshidratación y deshidrogenación de 2-butanol, y asignaron su actividad deshidrogenadora a su carácter básico. La incorporación de iones de metales de transición en fosfatos alcalinotérreos mejoró su rendimiento en deshidrogenación. La introducción de iones Cu^{2+} y Ni^{2+} en esta matriz crea nuevos centros redox mientras que la incorporación de Cu^{2+} induce actividad en la deshidrogenación del ciclohexano. En ortofosfatos mixtos de cobalto-calcio, $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, la transformación de 2-propanol en acetona se ve favorecida, en contraste con $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$, y la actividad de deshidrogenación se le atribuyó a la formación de iones Co^{3+} durante la activación térmica. La deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros en CaHap fue estudiada en profundidad por Moffat y cols. y Sugiyama y cols. La CaHap cataliza la oxidación parcial de metano a monóxido de carbono e hidrógeno a aproximadamente 600 °C.

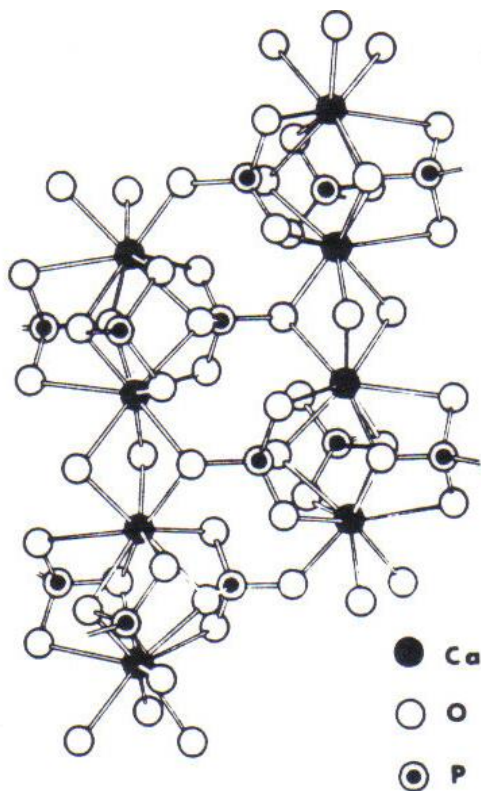


Figura 4 Estructura tridimensional de la hidroxiapatita de calcio

2 OBJETIVOS

En este trabajo se ha estudiado la oxidación catalítica del compuesto 1,2 dicloroetano hacia productos no peligrosos como el ácido clorhídrico y el dióxido de carbono. El objetivo ha sido estudiar el efecto de catalizadores con distintas cantidades de cobalto soportados sobre hidroxiapatita de calcio calcinada a 500°C, considerada un soporte no convencional y ver el efecto de esta reacción sobre los catalizadores. Se han establecido los siguientes objetivos parciales:

- Síntesis del soporte mediante el método de precipitación en medio básico.
- Preparación de los catalizadores de cobalto mediante la impregnación del soporte con una sal de cobalto.
- Caracterización físico-química de los catalizadores.
- Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la oxidación del 1,2 dicloroetano.
- Correlación de la actividad catalítica con las propiedades físico-químicas con el objetivo de determinar las especies activas.

3 EXPERIMENTAL

3.1 SINTESIS DE CATALIZADORES

Se han obtenido catalizadores con distintas cantidades de cobalto soportados sobre hidroxiapatita 500 sintetizada en el laboratorio. Para conseguir el soporte con la mayor superficie específica, necesaria para la catálisis, se ha utilizado el siguiente método encontrado en la bibliografía (Elkabouss y cols., 2004). Con agitación continua, se ha mezclado una solución $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ con una solución $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de nitrato cálcico. El precipitado formado, se ha disuelto con una solución $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido nítrico. Esta disolución se ha añadido gota a gota a una solución de amoníaco para ajustar el pH a 9. Durante la adición y durante 24 horas, la disolución ha sido calentada hasta una temperatura constante de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras filtrar la solución final y lavarla con abundante agua, la muestra ha sido calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para seleccionar los distintos porcentajes a añadir de cobalto, se ha tratado de añadir las cantidades necesarias para formar la monocapa y a partir de ahí cantidades para formar capas completas. Los distintos catalizadores se han nombrado $\text{Co}(z)\text{HAP}$, siendo la z el porcentaje teórico de cobalto añadido. El cobalto, se ha añadido en la mayor parte de los casos por impregnación de la HAP con nitrato de cobalto. A una de las muestras el cobalto se le ha añadido mediante intercambio iónico.

- CoIEHAP : Se han diluido 10 g de hidroxiapatita en 500 mL de agua destilada y se ha dejado agitando durante 24 h. Posteriormente, se ha añadido $\text{Co}(\text{NO}_3)$ y se ha dejado de nuevo agitando durante 24 h. La solución final obtenida, se ha filtrado y se ha limpiado con abundante agua.
- Co1.1HAP : Se han diluido 0,5203 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)$ en 0,5 mL de agua destilada. Con esta disolución, se han impregnado 10 g de hidroxiapatita 500 para conseguir teóricamente un catalizador con un 1% de cobalto. De la misma forma se prepararon 4 catalizadores de contenidos de cobalto superiores (4-20%).

Tras la impregnación de la HAP con nitrato de cobalto, se han secado las muestras para finalmente someterlas a una calcinación de $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores son: (i) análisis ICP para determinar si los % de cada elemento, se corresponden con los de la bibliografía; (ii) adsorción física de nitrógeno para la determinación de las propiedades físicas: superficie BET, distribución del volumen de poros y diámetro de poro; (iii) Difracción de Rayos X para la determinación de las propiedades estructurales; (iv) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para ver la superficie del catalizador tras la adición de la fase activa; (v) análisis UV-Visible-IR para la determinación de la simetría y la coordinación del cobalto; (vi) análisis IR para determinar la pureza de la muestra y descartar la presencia de carbonato y/o pirofosfatos; (vii) reducción a temperatura programada (TPR) para conocer la capacidad de reducción del catalizador; (viii) estudio volumétrico de adsorción de NH_3 y CO_2 por pulsos para cuantificar la acidez y la basicidad.

3.2.1 Análisis ICP

La espectrometría de masas por acoplamiento inductivo se trata de una técnica para determinar la composición química de manera cuantitativa de una muestra determinada, tanto si los elementos presentes se encuentran a nivel mayoritario como en trazas. El análisis ICP es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Por un lado, el plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que junto a un espectrómetro de masas (MS) a vacío, constituye el equipo de ICP-MS. La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar.

Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador para ser detectados y cuantificados.

El análisis se ha llevado a cabo en los laboratorios de SGIker de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU. Para ello, disgrega la muestra a analizar de aproximadamente 0,03 gramos en una solución de 2,5 mL de agua regia (25% HNO_3 + 75% HCl). Para facilitar la disgregación se introduce la muestra en el microondas MARS Xtraction durante 3 horas. La muestra disgregada en 2,5 mL se diluye hasta 250 mL en matraz aforado. De esta disolución, se saca la muestra de 10 mL aproximadamente.

3.2.2 Adsorción física de gases

La adsorción física de gases es una de las técnicas más empleadas para determinar la superficie específica de cualquier sólido poroso (Sílice, alúmina, zeolita, carbón activo, óxido de magnesio y etc.), así como el tamaño o tipo de los poros. La adsorción física se basa en la acumulación de un adsorbato en la superficie de un sólido debido a las fuerzas de atracción que este ejerce sobre él, suponiendo que se da un empaquetamiento compacto del adsorbato en forma de esfera. El adsorbato más comúnmente utilizado es el nitrógeno, cuya área transversal de $0,162 \text{ nm}^2$. Durante el proceso, si los poros son lo suficientemente grandes, las moléculas se van adsorbiendo formando una monocapa. Cuanto menor sea el tamaño de poro mayor será el potencial de adsorción.

Según la IUPAC, los tipos de poro se clasifican en función de su tamaño en los siguientes:

Tabla 2 Clasificación de sólidos porosos de la IUPAC según tamaño de poro

Tipo	Diametro (nm)
Microporo	< 2
Mesoporo	2 - 50
Macroporo	> 50

Para el cálculo del área superficial se emplea el ajuste que representa la ecuación BET, cuya forma linealizada y simplificada viene representada por la siguiente ecuación (1):

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

donde P es la presión (kPa); V es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa en el equilibrio (cm³/g); P₀ es la presión de saturación del adsorbato (kPa); V_m es el volumen de adsorbato requerido para formar la monocapa sobre la superficie del sólido (cm³/g), C la constante asociada con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato.

A partir de la representación de P/[V(P-P₀)] frente a P/P₀ 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.

Una vez establecido el volumen de gas adsorbido en la monocapa se calcula el área superficial de la muestra mediante la ecuación (2):

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m \cdot N_A}{m \cdot V_{mol}} A_m \quad (2)$$

donde V_m el volumen de la monocapa (cm³/g); N_A el número de Avogadro, V_{mol} el volumen molar del adsorbato (cm³/g); A_m el área de la sección transversal del adsorbato (nm²); y m la masa de la muestra (g).

La determinación de la superficie específica y el tamaño de poro se han realizado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de la muestra con nitrógeno líquido a una temperatura de -196 °C mediante método volumétrico. El equipo utilizado ha sido el TriStar II de Micromeritics, formado por 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.

En primer lugar, la muestra se somete a una desgasificación a 300 °C durante 4 horas para eliminar la humedad y las posibles impurezas adsorbidas en la muestra. Posteriormente, se temple la muestra en un baño de nitrógeno líquido. La cantidad de gas adsorbida por la muestra 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 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.

3.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

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 que atraviesa la muestra. 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 2θ , la cual viene determinada por un espacio interplanar d_{hkl} y una longitud de onda de radiación λ . 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.

Por otro lado, se puede calcular el tamaño de los cristales mediante la ecuación de Scherrer Ecuación (4) referida a la deconvolución de los picos de difracción observados:

$$d_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

donde k es el factor de forma (0,9, establecido de forma empírica), λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de difracción del pico considerado y β es la anchura del pico a media altura expresada en radianes.

La difracción de rayos X se ha llevado a cabo en el difractómetro XPERT-MPD de Philips. Los difractogramas se han recogido en un intervalo angular comprendido entre 10° y 100° en 2θ , siendo el tamaño de paso $0,02^\circ$ en 2θ . Se ha operado con pletina rotatoria y se ha acumulado intensidad en cada paso durante un segundo. El software controlador del equipo es XPERT 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).

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica está basada en la irradiación de la muestra con un haz de electrones. Dichos electrones son emitidos por un filamento y acelerados por una diferencia de potencial. Los electrones se enfocan a través de unas lentes condensadoras para formar un haz paralelo que incide sobre la muestra. Cuando los electrones atraviesan la muestra, estos se dispersan y son enfocados con una lente objetivo. A continuación se amplifican con una lente amplificadora y finalmente forman la imagen deseada.

El equipo empleado fue un microscopio de transmisión de electrones *Philips CM200*, equipado con un cañón de LaB_6 como fuente de a 200 kV que permite alcanzar resoluciones de hasta $2,7 \text{ \AA}$, que se obtiene en una cámara CCD de alta resolución. La preparación de la muestra así como la adquisición de las imágenes TEM se ha llevado a cabo en los servicios generales de la Universidad del País Vasco.

3.2.5 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Esta técnica se basa en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. En una molécula, todos los átomos vibran alrededor de la distancia interatómica media. Existen dos modos principales de vibración, alargamiento y flexión, y éstos están cuantizados. La

absorción de luz infrarroja con una energía o frecuencia apropiada ($2.5-15 \mu\text{m}$; $4.000-666 \text{ cm}^{-1}$) excita a la molécula desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula vibrará de un modo determinado gracias a la energía que se le ha suministrado.

La frecuencia o longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. Esto hace posible asignar frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales específicos, ya que, aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los demás enlaces situados cerca, el rango de variación es pequeño.

Dicho esto conviene destacar que sólo se observará un pico en el espectro de infrarrojo en el caso de que el movimiento de vibración, alargamiento o flexión, vaya acompañado de un cambio en el momento dipolar. Así mismo, cuanto más polar sea un enlace más intenso será el pico correspondiente a su frecuencia de vibración. La aplicación más habitual de la espectroscopia de infrarrojo en química orgánica es de tipo cualitativo y reside en la identificación de determinados grupos funcionales de una molécula para los que se observan bandas características en determinadas regiones del espectro (véase tabla adjunta).

La espectroscopía IR se ha llevado a cabo en el espectrofotómetro de Agilent Technologies, modelo Cary 600 FTIR Spectrometers en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para realizar las medidas de la absorbancia, al disponer una muestra sólida, se ha preparado una pastilla diluyendo una pequeña cantidad de la muestra a analizar en KBr y se ha prensado a 4 Tm durante 30 segundos. Se ha realizado un ensayo en blanco (sin muestra) con el espectrofotómetro y se ha introducido la pastilla para realizar el análisis IR.

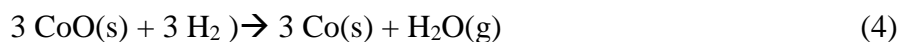
3.2.6 Espectroscopía UV-Visible-NIR

La espectroscopía UV-Visible-NIR es una técnica basada en el proceso de absorción de la radiación con longitudes de onda entre 160 y 2400 nm por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado y su posterior relajación. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Visible se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis-NIR son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

3.2.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica que permite caracterizar los óxidos metálicos presentes en el catalizador y a las características catalíticas que estas le confieren, es importante conocer cuáles y en qué cantidad están presentes. 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.

La reducción a temperatura programada es una técnica comúnmente utilizada para analizar la reducibilidad de las especies presentes en los catalizadores utilizando un agente reductor, el hidrógeno. En el caso que nos ataña el hidrógeno, reduce las especies presentes conforme a la Ecuación (3) y (4). Esta caracterización, aporta información sobre la cantidad de especies reducibles en el catalizador y su naturaleza, así como las posibles interacciones entre ellas.



La técnica, se basa en hacer circular la corriente gaseosa del agente reductor por la muestra de catalizador que se coloca en un reactor de cuarzo de lecho fijo en forma de U, mientras que la temperatura aumenta linealmente. Se van guardando los datos de consumo del agente reductor tanto en función del tiempo como de la temperatura y se obtienen gráficamente una serie de picos de reducción a ciertas temperaturas que corresponden a las diferentes especies presentes en el catalizador.

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 de las muestras de 0,05 g aproximadamente se hace circular durante 30 minutos una corriente de 5%O₂/He a 500 °C. La muestras están colocadas en un tubo de cuarzo en forma U. Después, la muestra es enfriada hasta la temperatura ambiente. Al alcanzar la temperatura ambiente, comienza la TPR, haciendo circular a través de la muestra una mezcla de 5%H₂/Ar desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y manteniéndola a la temperatura deseada durante 30 minutos. En esta etapa hay que utilizar una papilla de propanol enfriado con nitrógeno líquido para eliminar el agua que se haya generado durante la reducción y que esta no interfiera en la medida del TCD. El enfriamiento final, se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de Helio por la muestra.

3.2.8 Estudio volumétrico de adsorción por pulsos

El estudio volumétrico de adsorción de NH₃ y CO₂ por pulsos es una técnica utilizada para determinar la acidez y la basicidad superficial de los sólidos. Esta técnica se basa en la quimisorción de estas moléculas de carácter básico/ácido sobre los centros de carácter opuesto del sólido estudiado.

Para la determinación del carácter ácido de la superficie del sólido, se hacen pasar a través de la muestra cantidades conocidas de amoniaco en forma de pulsos. Midiendo la cantidad de amoniaco saliente, no adsorbido, se conoce por diferencia la cantidad adsorbida en cada pulso.

Para la determinación del carácter básico de la superficie del sólido, se ha utilizado el mismo principio, pero se ha adsorbido CO₂ en lugar del NH₃.

Para la determinación de la acidez y basicidad de la superficie de los catalizadores sintetizados, se ha utilizado el Autochem 2920 de Micromeritics dotado de un detector TCD para el análisis mediante diferencia térmica de la corriente saliente de amoniaco. Previamente al desarrollo de la determinación de la acidez y la basicidad con las moléculas de NH₃ y CO₂,

se somete a la muestra a un pretratamiento para su limpieza que consiste en hacer pasar una corriente de 5% O₂/He a 500°C a través de la muestra.

El ensayo, se ha desarrollado emitiendo pulsos de $2,23 \cdot 10^{-5}$ moles de NH₃ y de $1,11 \cdot 10^{-5}$ moles de CO₂. Estas concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono se encontraban diluidas en 25 cc de He en cada pulso, por lo que se tenía una concentración de un 2% y un 1% en volumen para cada caso.

3.3 PROPIEDADES CATALÍTICAS

Se ha estudiado la actividad de los catalizadores de cobalto sintetizados en la descomposición oxidativa del DCE. Para ello, se ha hecho circular un flujo de aire seco de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, con una concentración nominal de 1000 ppm de DCE, a través de un lecho catalítico de 0,85 g de catalizador con un diámetro de partícula comprendido entre 0,3-0,5 mm (para considerar despreciables los gradientes de temperatura tanto desde la fase gaseosa a la superficie de la partícula, como en el interior de las partículas del catalizador), con cuarzo fino (1-1,25 mm). Para completar el lecho, se ha añadido sobre la mezcla de cuarzo fino y catalizador cuarzo más grueso (1,7-2,4 mm) hasta completar 2 cm^3 . Dado que el lecho catalítico es de 1 cm^3 aproximadamente, se determina que la velocidad espacial es de 30.000 h^{-1} , asemejándose así a las condiciones en procesos industriales.

En los primeros ensayos, se ha estudiado tanto la capacidad catalítica del catalizador como la distribución de los productos resultantes de la oxidación para el intervalo de temperaturas de 150-500 °C. El objetivo de estos ensayos, es comprobar si los catalizadores son capaces de eliminar de manera efectiva el DCE de la corriente de entrada a una temperatura menor y comprobar si esa eliminación está orientada a productos de oxidación completa, CO₂ y HCl. Además, se ha realizado un estudio de estabilidad durante 48 horas tanto del soporte como del catalizador que mejores resultados ha dado a una temperatura correspondiente a la T₅₀ para comprobar que tanto la actividad del catalizador no disminuye como que la distribución de productos sigue siendo la adecuada.

3.3.1 Equipo de reacción

Para el estudio del comportamiento de los catalizadores en la oxidación del DCE, se ha utilizado el reactor de lecho fijo MICROACTIVITY-Reference MAPXL1M6, el cual está totalmente monitorizado. Este equipo permite trabajar con alimentaciones tanto gaseosas como líquidas. La zona de reacción está formada por un tubo de cuarzo en el que se introduce el lecho catalítico y que se encuentra en el interior de una cámara cerámica, con el objetivo de aislar la zona de reacción y poder conseguir trabajar a temperaturas de hasta 900 °C.

En la Figura 4 se muestra el esquema del equipo. En él, se pueden distinguir dos zonas: la zona de alimentación y la 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 conseguir una buena homogeneización entre ellos. Seguidamente, la corriente se dirige hacia una válvula de 6 vías para canalizar la corriente gaseosa hacia el reactor o cortocircuitarlo (bypass).

Una vez homogeneizada la corriente de reactivos, se precalienta a una temperatura de 90 °C en la denominada HOT BOX para evitar posibles condensaciones en la corriente de reactivos. Tras pasar por el lecho catalítico, el efluente se dirige a la zona de análisis, la cual consiste en un cromatógrafo de gases, para medir el los compuestos orgánicos, y en un borboteador, para medir el HCl/Cl₂ generados.

3.3.2 Equipo de análisis

3.3.2.1 Cromatografía de gases

Se trata de una técnica de análisis con la que es posible medir tanto la concentración saliente de reactivo, como de productos, exceptuando el ácido clorhídrico y el cloro molecular. Esta técnica se caracteriza por ser capaz de distinguir la concentración de distintos componentes de una mezcla gaseosa o fácilmente vaporizable basándose en que cada componente de la misma, se desplaza a una velocidad determinada a través de la fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. El proceso consiste en la inyección de una pequeña cantidad de muestra, correspondiente a 7 segundos de flujo, 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.

3.3.2.2 Potenciometría

Como ya se ha dicho, para medir el HCl y el Cl₂, la cromatografía de gases no se trata de una técnica válida. Para hacer estas mediciones se toma la muestra con el borboteador, haciendo pasar el efluente del reactor durante 12 minutos por los 0,5 l de solución de NaOH 0,0125 M que este contiene. La solución obtenida en este borboteo es la que se analiza mediante los métodos de potenciometría y volumetría.

Para la determinación del HCl se utiliza la potenciometría. Esta 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 solución borboteada en un vaso de precipitados de 250 ml, a la cual se le añaden 1,2 ml de H₃PO₄ al 10% para disminuir el pH hasta 7, 4 ml de NaNO₃ 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 al final del ensayo.

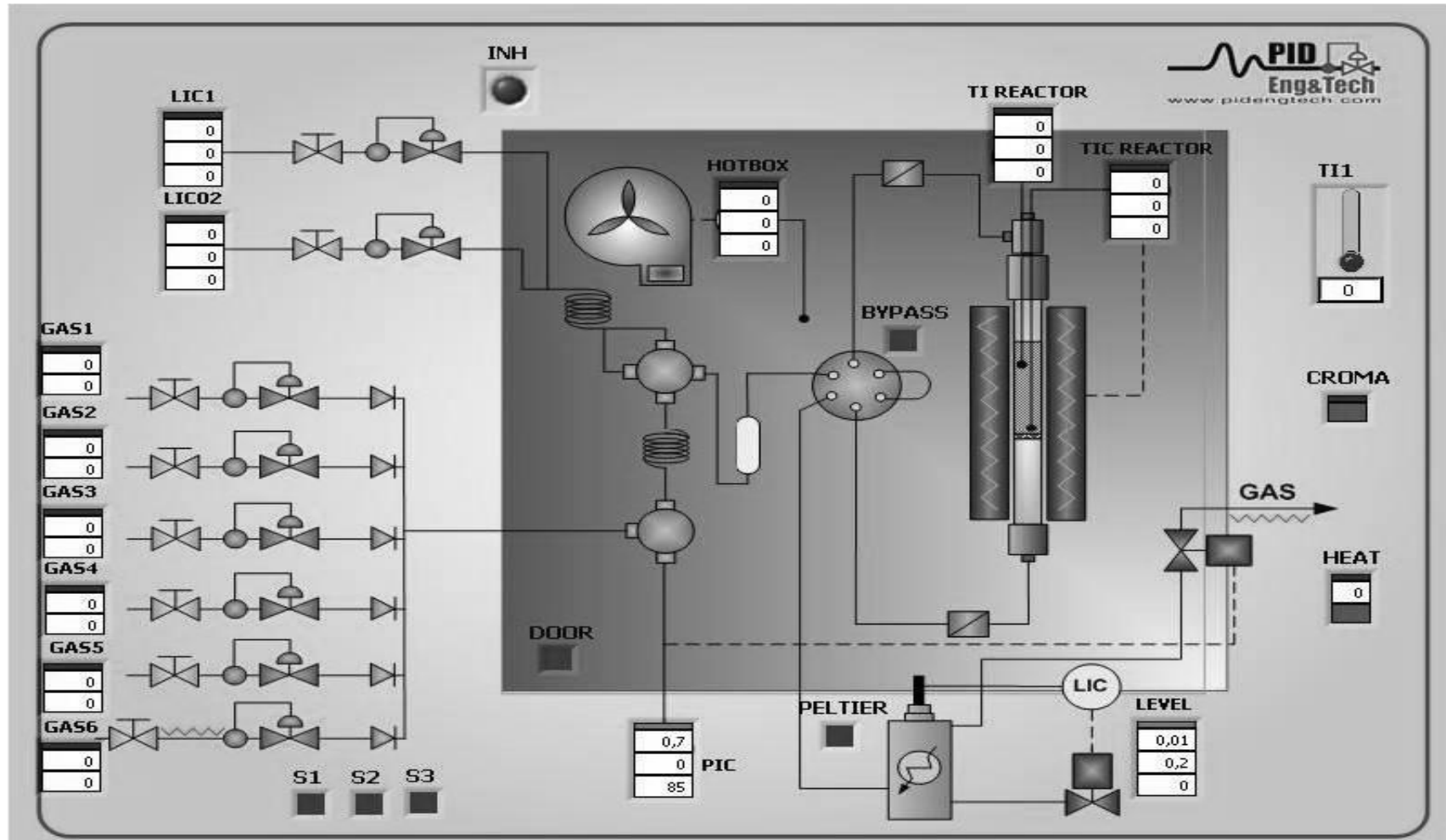


Figura 5 Esquema del equipo de reacción MICROACTIVITY-Reference MAPXL1M6n.

Previo al análisis de las muestras, se realiza la calibración del equipo. Para la calibración se preparan tres patrones con cantidades de NaCl conocidas disueltas en 100 ml de NaOH 0,0125 M y diluidas hasta un litro para conseguir patrones de la concentración esperada. Para la calibración, también hay que añadir 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 para eliminar su humedad.

Con la medición de señal de estos patrones se determina la curva de calibrado y se prosigue realizando la medida de la concentración de cloruro en las muestras a temperatura ambiente y manteniendo constante la agitación.

3.3.2.3 Método volumétrico del DPD

Para la determinación del Cl₂ molecular, se utiliza el método volumétrico del N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD). Esta técnica se emplea para medir el contenido de Cl₂ 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.

En este caso, la medida hay que realizarla a continuación de la toma de la muestra ya que el Cl₂ se evaporaría. El procedimiento experimental consiste en tomar 100 ml de la solución borboteada en un erlenmeyer de 250 ml. Se añaden 1,2 ml de H₃PO₄ al 10% para reducir el pH (6 < pH < 8), 5 ml de disolución tampón de fosfatos (KH₂PO₄, NaHPO₄, EDTA y HgCl₂) y 5 ml de disolución DPD.

Al añadir 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.

El catalizador en forma de gránulos (0,3 y 0,5 mm) es pesado (0,85 g) y diluido en 1 cm³. 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 cm³ min⁻¹ de aire a 90 °C mediante un controlador másico de gases y se eleva la temperatura hasta 200 °C, manteniendo dichas condiciones durante 3 h. Acto seguido se inyectan 0,13 g min⁻¹ de DCE mediante un controlador másico de líquidos, el cual está presurizado con N₂ para obtener la concentración deseada en la corriente (1000 ppm).

La reacción se realiza a temperatura programada desde 200 °C hasta la temperatura a la que se ha calcinado el catalizador, con un intervalo de 25 °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 Cl₂.

Para concluir, se analizan las concentraciones de HCl y Cl₂ 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 ácido clorhídrico y cloro molecular se han empleado las disoluciones descritas a continuación:

- Disolución captadora de NaOH 0,0125 M: a partir de 5 g de NaOH, 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% (H₃PO₄): a partir de 34,60 ml de ácido ortofosfórico al 85% y se introducen en un matraz de 500 ml enrasando con agua destilada.
- Disolución tampón: a partir de 46 g de fosfato monopotásico (KH₂PO₄) y 24 g de fosfato disódico (Na₂HPO₄) 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 (HgCl₂) como conservante.
- Disolución de sulfato de dietil para fenilendiamina (DPD): a partir de 1,1 g de sulfato de DPD anhidro disueltos en agua destilada, 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). Se enrasa con agua destilada en matraz aforado hasta un volumen de 1 L.
- Disolución de sulfato ferroso amoniacal (FAS): a partir de 1,106 g de sulfato ferroso amoniacal disueltos.
- Disolución *Ionic Strength Adjuster* 5 M (ISA): a partir de 212,5 g de nitrato sódico disueltos con agua destilada en matraz aforado de 500 ml.

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS ICP

Tras calcinar a 500°C la hidroxiapatita de calcio sintetizada se ha determinado que esta contiene un 33,4% de Ca y un 17,2% de P. Esto supone que la relación atómica Ca/P resultante es de 1,50. Esta relación de Ca/P se encuentra por debajo de la relación teórica de 1,67. Habitualmente las hidroxiapatitas de calcio con esta relación menor de 1,67 se conocen como hidroxiapatitas no estequiométricas por deficiencia de calcio.

En cuanto a los contenidos de cobalto, estos se encuentran próximos a los contenidos que teóricamente se iban a depositar sobre el soporte.

Tabla 3 Resultados analíticos obtenidos mediante espectrofotómetro de masas

Catalizador	Co,%	Ca,%	P,%	Ca/P
HAP	0,0	33,43	17,2	1,50
CoIE-HAP	1,1	40,5	20,3	1,54
Co(1.1)HAP	1,1	38,3	19,6	1,51
Co(4.3)HAP	4,3	36,6	18,7	1,51
Co(8.5)HAP	8,5	29,5	16,3	1,40
Co(11.2)HAP	11,2	27,3	14,8	1,43
Co(19.6)HAP	19,6	29,6	15,4	1,48

El catalizador en el que el cobalto se ha depositado por intercambio iónico, CoIEHAP, ha conseguido un contenido de cobalto de 1,1%. En publicaciones que han realizado trabajos similares, El Kabouss, 2004, se llegó a conseguir un contenido de cobalto de hasta un 1,35%. Probablemente, en esta ocasión no se haya alcanzado ese porcentaje intercambiado debido a que la deposición del cobalto se ha realizado sobre una hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia del elemento que se intercambia, el calcio.

La hidroxiapatita de calcio es blanca, pero en los catalizadores en los que se ha depositado cobalto sobre ella esta se torna violeta o negra. En aquellos catalizadores en los que el contenido de cobalto ha resultado mayor de un 4,3% estos son de color negro. En los catalizadores con un contenido de cobalto del 1,1% el que ha sido sintetizado mediante deposición es gris, mientras que el que se ha sintetizado por intercambio iónico es violeta.

4.2 ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

En la Tabla 4 se muestran los resultados de superficie específica obtenidos antes y después de la reacción.

Las isothermas de adsorción a -196 °C de la hidroxiapatita de calcio, presentan un punto de inflexión en el rango P/P₀ de 0,2 a 0,4. Esto concuerda con las isothermas del tipo IV definidas por la IUPAC y corresponde a una característica de los sólidos mesoporosos.

Según se ha podido observar, la superficie específica se ve afectada por el contenido de cobalto superficial, ya que esta disminuye al aumentar el contenido del mismo. Sin embargo, esto no se aprecia en los casos en los que el cobalto se ha introducido parcial o

completamente en las estructura de la apatita. La misma tendencia de disminución al aumentar el contenido de cobalto se observa en el volumen de los poros, mientras que el diámetro apenas se ve afectado.

Tabla 4 Resultados de la fisisorción física de N₂

	Antes de reacción			Después de reacción		
	S _{BET} , m ² g ⁻¹	V _p , cm ³ g ⁻¹	D _p , nm	S _{BET} , m ² g ⁻¹	V _p , cm ³ g ⁻¹	D _p , nm
HAP	55	0.41	25.8	44	0.39	25.9
CoIE-HAP	57	0.38	23.4	42	0.30	22.5
Co(1.1)HAP	53	0.39	25.2	35	0.23	18.8
Co(4.3)HAP	46	0.36	25.5	43	0.27	20
Co(8.5)HAP	45	0.34	24.6	36	0.23	20.5
Co(11.2)HAP	41	0.32	26.8	39	0.26	21.1
Co(19.6)HAP	41	0.25	21.3	29	0.27	26.4

Una vez utilizado el catalizador en la oxidación del 1,2 dicloroetano en un rango de temperaturas de 150 °C hasta 500 °C se ha vuelto a realizar el mismo protocolo de fisisorción con N₂ para determinar los cambios texturales que se han dado en el catalizador. Se ha podido observar que tras la reacción, la tendencia general es que todos los catalizadores han visto reducida su superficie, su volumen de poro y su tamaño de poro. No obstante, no se aprecia una relación directa entre el contenido de cobalto y la reducción observada para cada caso.

En la Figura 7 se muestra la distribución del tamaño de poros del soporte. Se ha observado que esta se compone de una distribución unimodal centrada en aproximadamente 28 nm.

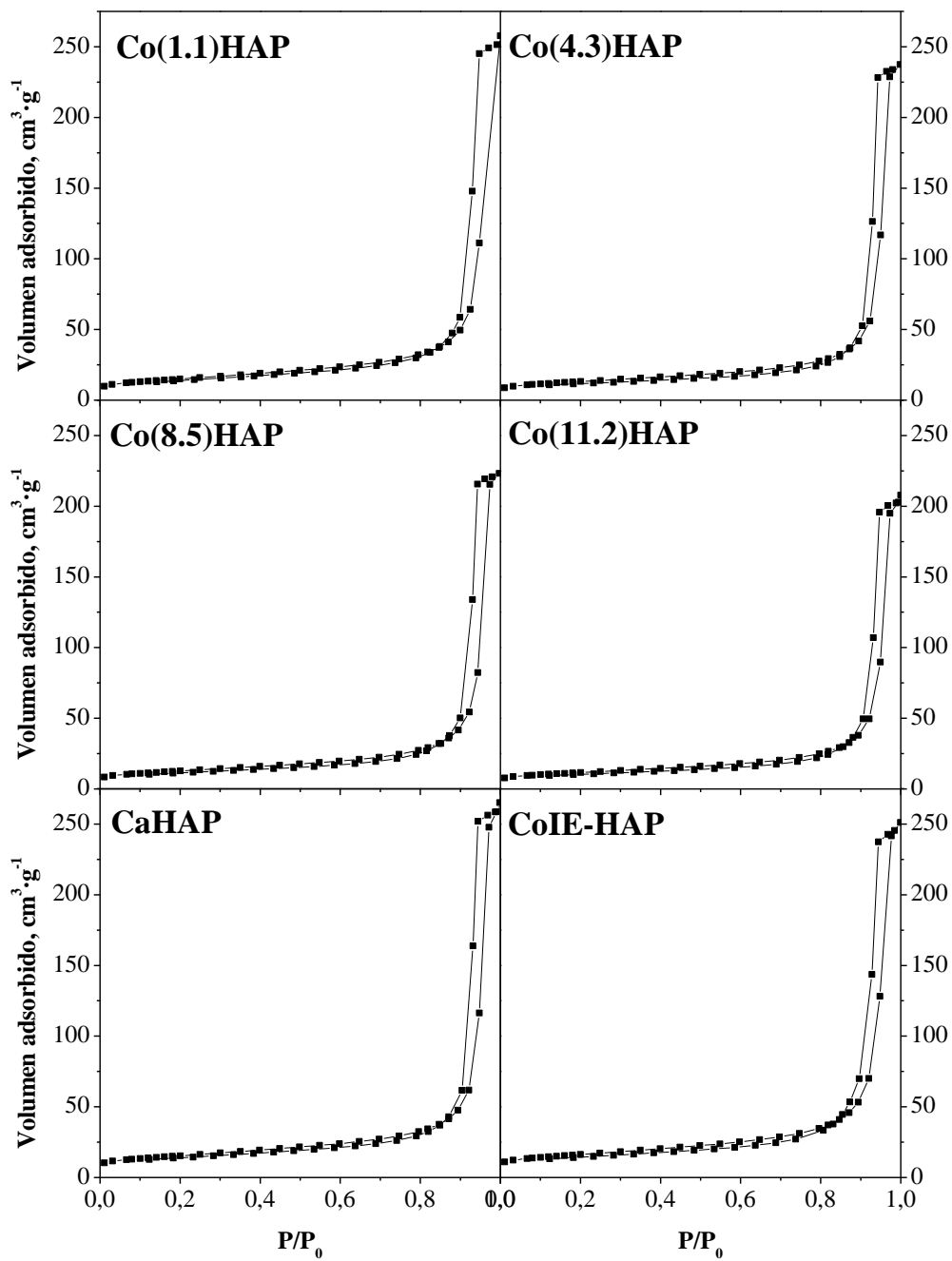


Figura 6 Isothermas de adsorción-desorción: a) Co(1.1)HAP; b) Co(4.3)HAP; c) Co(8.5)HAP; d) Co(11.2)HAP; e) HAP; f) CoIE-HAP

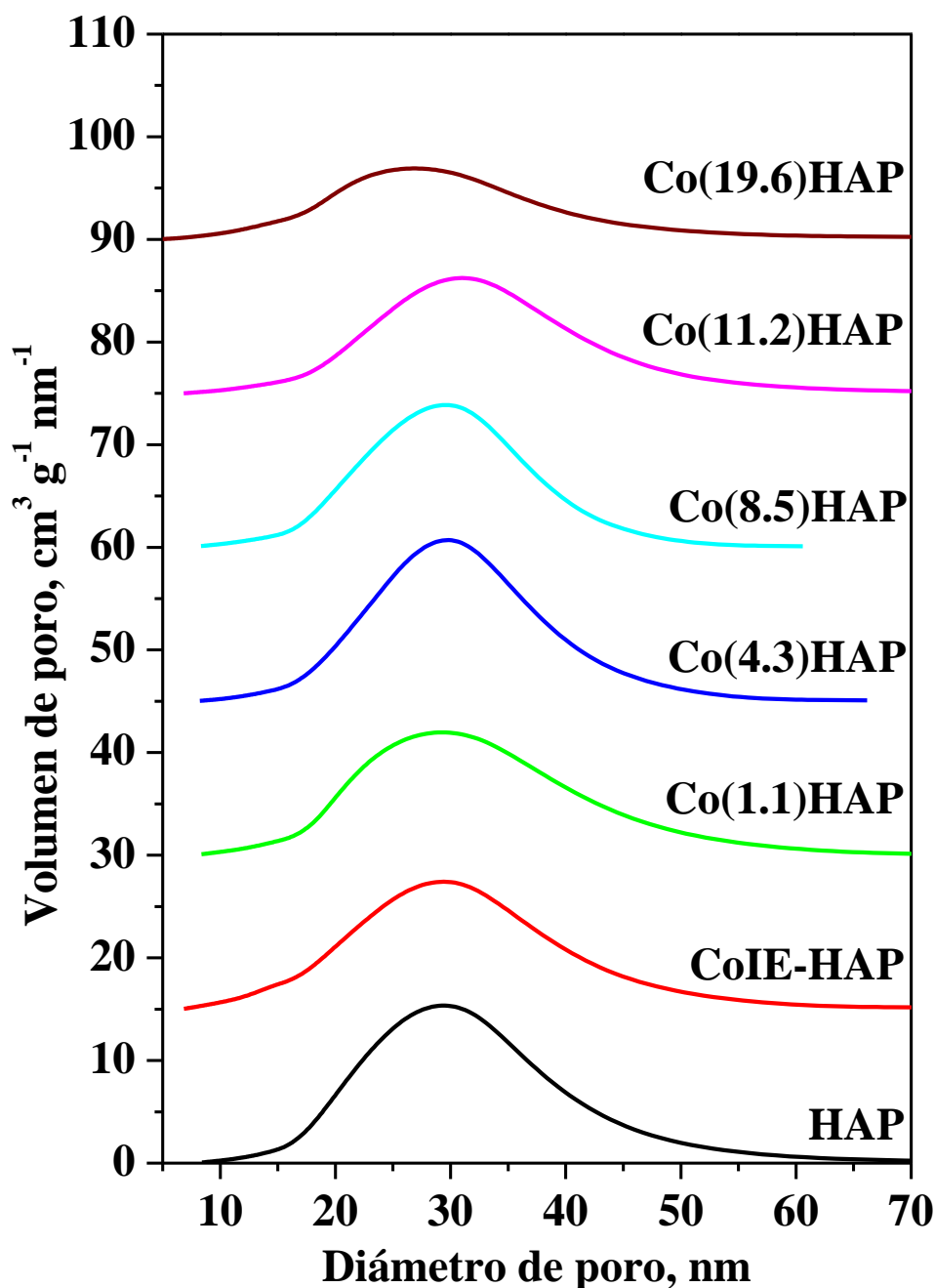


Figura 7 Relación de los volúmenes de los poros frente a sus tamaños.

4.3 DIFRACCIÓN RAYOS X (XRD)

Nuevamente, se han estudiado los catalizadores antes y después de haber sido utilizados en reacción con el objetivo de observar los cambios producidos en los mismos. En la figura 7a se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para todos los catalizadores antes de la reacción y en la figura 7b se representan después de la misma. Se aprecia, que en todos ellos, se ha dado un cambio estructural desde una estructura de hidroxiapatita (Ref. 01-082-2956) a una estructura de cloroapatita (Ref. 04-011-2643).

Los difractogramas de rayos X para las muestras de Co(z)CaHAP realizados antes de su utilización como catalizadores, figura 7a, concuerdan con la ref. 01-082-2956 proporcionada por los laboratorios de Servicios Generales (SGIker) de la Facultad de

Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), con lo que se confirma que se ha sintetizado hidroxapatita de calcio.

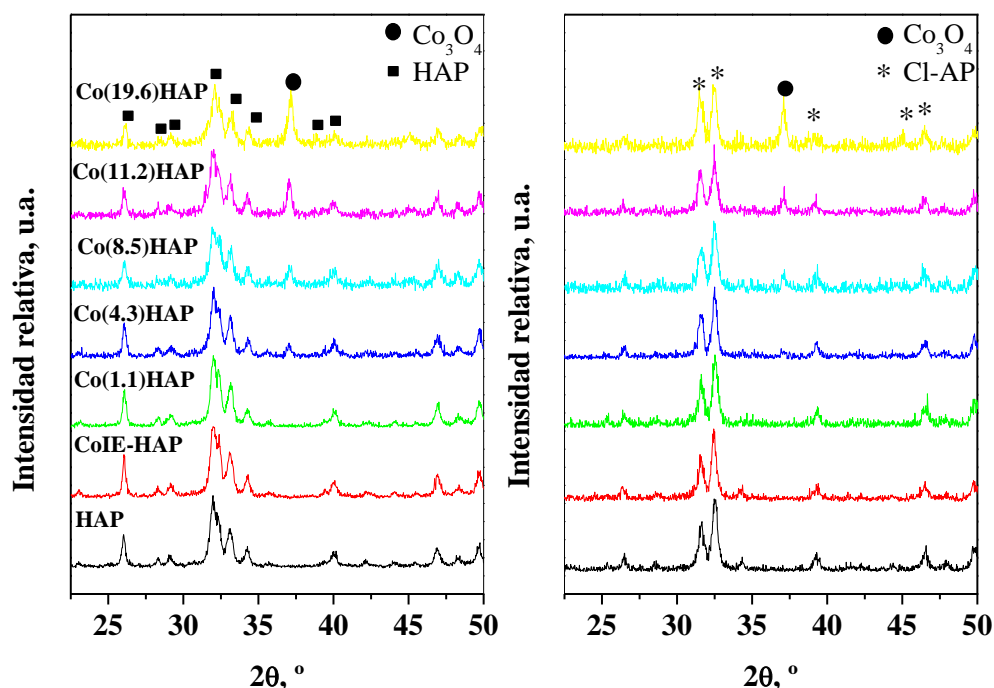


Figura 8 Difractograma de los distintos catalizadores y el soporte antes y después de la reacción de oxidación de DCE.

Este sistema cristalino, presenta una estructura hexagonal $P6_3/m$ característica de la familia de los fosfatos a la que pertenece la HAP. Los picos característicos de la hidroxapatita de calcio se han observado en $2\theta = 26.0^\circ, 29.0^\circ, 32.0^\circ, 32.1^\circ, 33.0^\circ, 34.2^\circ$ y 40.0° relacionados con los planos (0 0 2), (2 1 0), (2 1 1), (1 1 2), (3 0 0), (2 0 2) y (1 3 0). Entre los picos mencionados, no se encuentra el pico situado en $2\theta = 28.3^\circ$ por no aparecer en la ficha de ref. 01-082-2956, pero si se trata de un pico que aparecen en la bibliografía consultada: Boukha, Applied Catalysis A: General 317 (2007) 299–309 y Elkabouss, J. Mater. Chem., (2006), 16, 2453–2463. El pico correspondiente al plano (3 1 1) del Co_3O_4 se ha observado en $2\theta = 37.0^\circ$ para contenidos de cobalto superiores a 4.3%.

Tras ser utilizados en la reacción de oxidación del 1,2 dicloroetano, se ha observado un cambio en la estructura de los catalizadores, pasando de un sistema de hidroxapatita a uno de cloroapatita con los picos característicos señalados en la figura 7b. En cuanto al pico característico del Co_3O_4 observado en $2\theta = 37.0^\circ$, se ha mantenido pero ha bajado su intensidad. Esto puede ser principalmente debido a la oxidación del ácido clorhídrico formado en la primera oxidación del DCE a cloro molecular, que reacciona a su vez con la HAP intercambiando el grupo hidroxilo por un ion Cl^- .

Tabla 5 Tamaño de cristales de Co_3O_4 antes y después de la reacción.

	Co_3O_4 , nm (Antes)	Co_3O_4 , nm (Después)
HAP	-	-
CoIE-HAP	-	-
Co(1.1)HAP	-	-
Co(4.3)HAP	28	23
Co(8.5)HAP	23	32
Co(11.2)HAP	25	28
Co(19.6)HAP	20	23/22*

En la Tabla 5 se puede observar el tamaño de los cristales de Co_3O_4 situados sobre la superficie de la HAP. Para contenidos de cobalto $\leq 4,3\%$ no se ha apreciado el pico característico de los cristales de Co_3O_4 . En cuanto a los catalizadores con un contenido mayor de cobalto, se ha visto que tras haber sido utilizados en la reacción de oxidación del DCE en el rango de temperaturas de 150 a 500°C su tamaño ha aumentado. Este aumento de tamaño, de los óxidos cristalinos que forman la fase activase se corresponde con el fenómeno de desactivación conocido como sinterización, en el que desactivación se debe al crecimiento o aglomeración de los centros activos durante la reacción.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

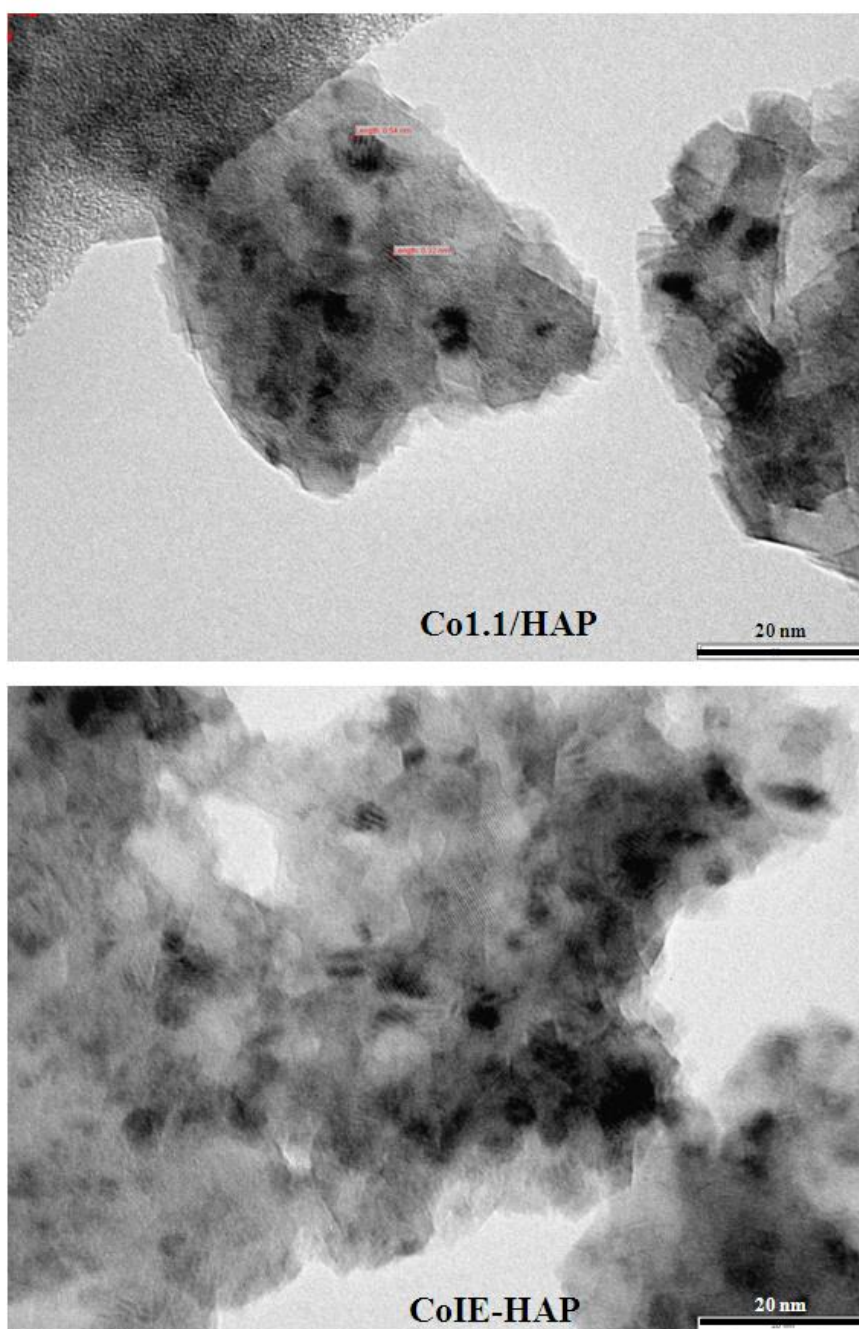


Figura 9 Micrografías TEM de las muestras CoIE-HAP y Co(1.1)HAP.

Para tener una idea sobre las dimensiones y la evolución de los tamaños de las partículas de cobalto en las muestras CoIE-HAP y Co(1,1)HAP (no detectados por DRX) se consideró de interés realizar una microscopía electrónica. Dada la influencia del número atómico de los elementos constituyentes de la muestra sobre la intensidad de los contrastes, esta técnica es especialmente adecuada para estudiar la distribución de elementos dispersos sobre soportes formados por elementos relativamente ligeros.

La Figura 9 ofrece imágenes representativas del análisis realizado. De acuerdo con la micrografía de la muestra CoIE-HAP preparada por intercambio iónico el cobalto se

encuentra homogénea y altamente disperso sobre la hidroxiapatita, siendo muy escasa la presencia de nanopartículas que pudieran sugerir una concentración local, o el crecimiento tridimensional de fases de Co. Sin embargo, en el caso de la muestra Co(1,1)HAP se observa una iniciación de crecimiento de las partículas de cobalto respecto a la muestra CoIE-HAP. Se destaca también que los tamaños de las partículas de Co no superan en ninguno de los dos casos los 10 nm. Esta observación está en concordancia con lo que se esperaba teniendo en cuenta la incorporación total del cobalto en la matriz de la hidroxiapatita en la muestra preparada por intercambio iónico.

4.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Como resultado del análisis IR realizado se han obtenido los espectros, mostrados en la Figura 10. En ellos, se pueden observar varias zonas diferenciadas que se han comentado a continuación.

Los picos situados en 3573 y 635 cm^{-1} , corresponden a los modos vibracionales de los grupos hidroxilos, siendo el primero de ellos correspondiente al estiramiento de los mismos y el segundo correspondiente a la flexión. La presencia del $(\text{PO}_4)^{3-}$ queda demostrada por la presencia de dos zonas con tres bandas: i) las bandas situadas en 1095, 1035 y 967 cm^{-1} representan las bandas de los enlaces O-P-O de los grupos fosfatos que se estiran, mientras ii) las bandas situadas en 606, 567 y 475 cm^{-1} representan los mismos enlaces pero la flexión de los mismos.

Por otro lado, las bandas situadas en 3415 y 1630 cm^{-1} detectan la presencia de agua en la muestra mientras que la banda situada en 1385 cm^{-1} es debida a la presencia de especies carbonosas debido a que la muestra ha sido sometida a CO_2 . Es por ello, que esta banda adquiere mayor intensidad con las muestras de mayor contenido de cobalto, pues son estas las que mayor exposición han tenido durante la calcinación.

Tabla 6 Atribuciones de las bandas de absorción IR de los grupos PO_4^{3-} en las apatitas

Modo de vibración	Posición de las bandas, cm^{-1}	Atribuciones
v2	475 (d)	Deformación simétrica de PO_4^{3-}
v4	567 (F) 606 (F)	Deformación anti-simétrica de PO_4^{3-}
v3	1035 (F) 1095 (F)	Elongación anti-simétrica des PO_4^{3-}

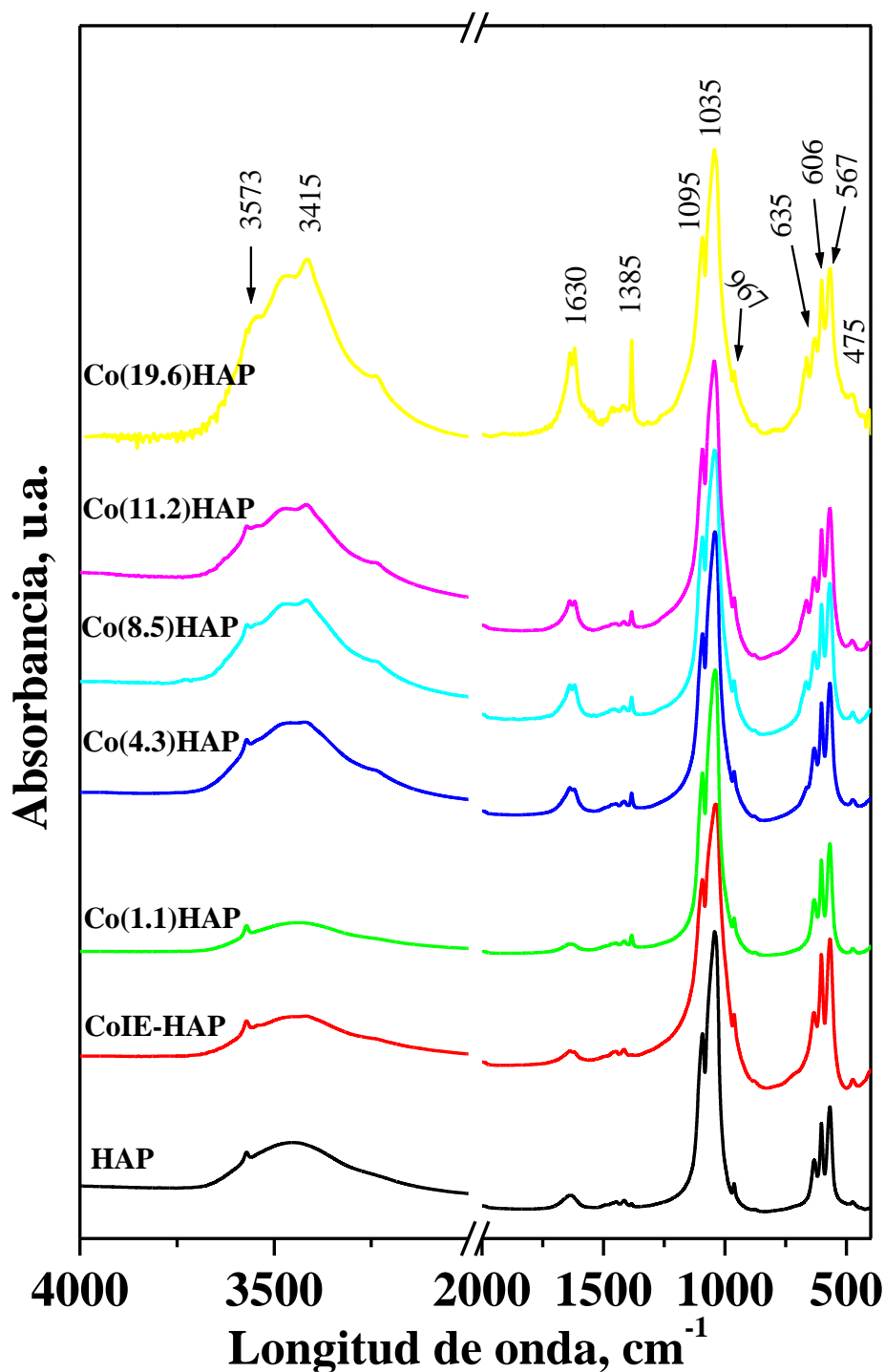


Figura 10 Espectro IR de abajo-arriba de: a) HAP; b) CoIE-HAP; c) Co(1.1)HAP; d) Co(4.3)HAP; e) Co(8.5)HAP; f) Co(11.2)HAP; g) Co(19.6)HAP

Por último, cabe destacar la no presencia de la banda situada en 865 cm^{-1} que está asociada a la presencia del pirofosfato. Este se puede generar principalmente, en muestras que hayan sido calcinadas a temperaturas mayores de 600°C .

4.6 UV-VISIBLE-NIR

Se han estudiado las especies de cobalto presentes en los catalizadores utilizando la espectroscopía UV-Vis-NIR. En la Figura 11 se han representado los espectros obtenidos de los distintos catalizadores. La atribución de las bandas de absorción obtenidas se ha llevado a cabo por comparación con datos bibliográficos de catalizadores de cobalto-HAP, El Kabouss (2004 y 2006). El análisis de los espectros se puede dividir en tres zonas: i) [200 – 400] nm correspondiente a la zona de ultravioleta y que representa las transferencias de carga anión-catión, ii) [400 – 800] nm correspondiente al visible y que representa las transferencias de carga catión-catión; y iii) [800 – 2500] nm correspondiente al infrarrojo cercano, NIR.

El espectro de HAP contiene principalmente: una banda situada a 296 nm atribuible a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ca^{2+}$ y a varias bandas situadas en el IR cercano (800-2500 nm) atribuibles a los grupos hidroxilo y moléculas de agua.

En los catalizadores preparados por impregnación se ve un aumento de la intensidad de la banda situada entre 1200 nm y 1500 nm. Esta banda que no aparece ni en la HAP ni en el catalizador preparado por intercambio, se corresponde a la banda de la espinela del cobalto, Co_3O_4 , formada en parte por Co^{2+} tetraédrico, que también se aprecia en la banda situada entre 670 nm y 750 nm. El Co_3O_4 también está formado por Co^{3+} con disposición octaédrica. Este se presenta en la zona del UV, con la banda situada entre 350 – 460 nm y se le puede atribuir a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Co$.

Destacamos que en el caso de la muestra Co(IE)-HAP, su espectro no presenta las bandas de la espinela de cobalto. Sin embargo el espectro contiene las bandas situadas en la zona del visible y que caracterizan la presencia de Co^{2+} intercambiado. Como se ha demostrado en con la reducción a temperatura programada (TPR) en todos los catalizadores preparados por impregnación, también se ha detectado cobalto intercambiado, pero este no se muestra en el espectro visible por encontrarse solapado por las bandas correspondientes a la espinela que son de mayor intensidad.

Por lo tanto, se puede concluir que los iones de cobalto están presentes como:

- Co^{2+} estructural
- Cristales de Co_3O_4

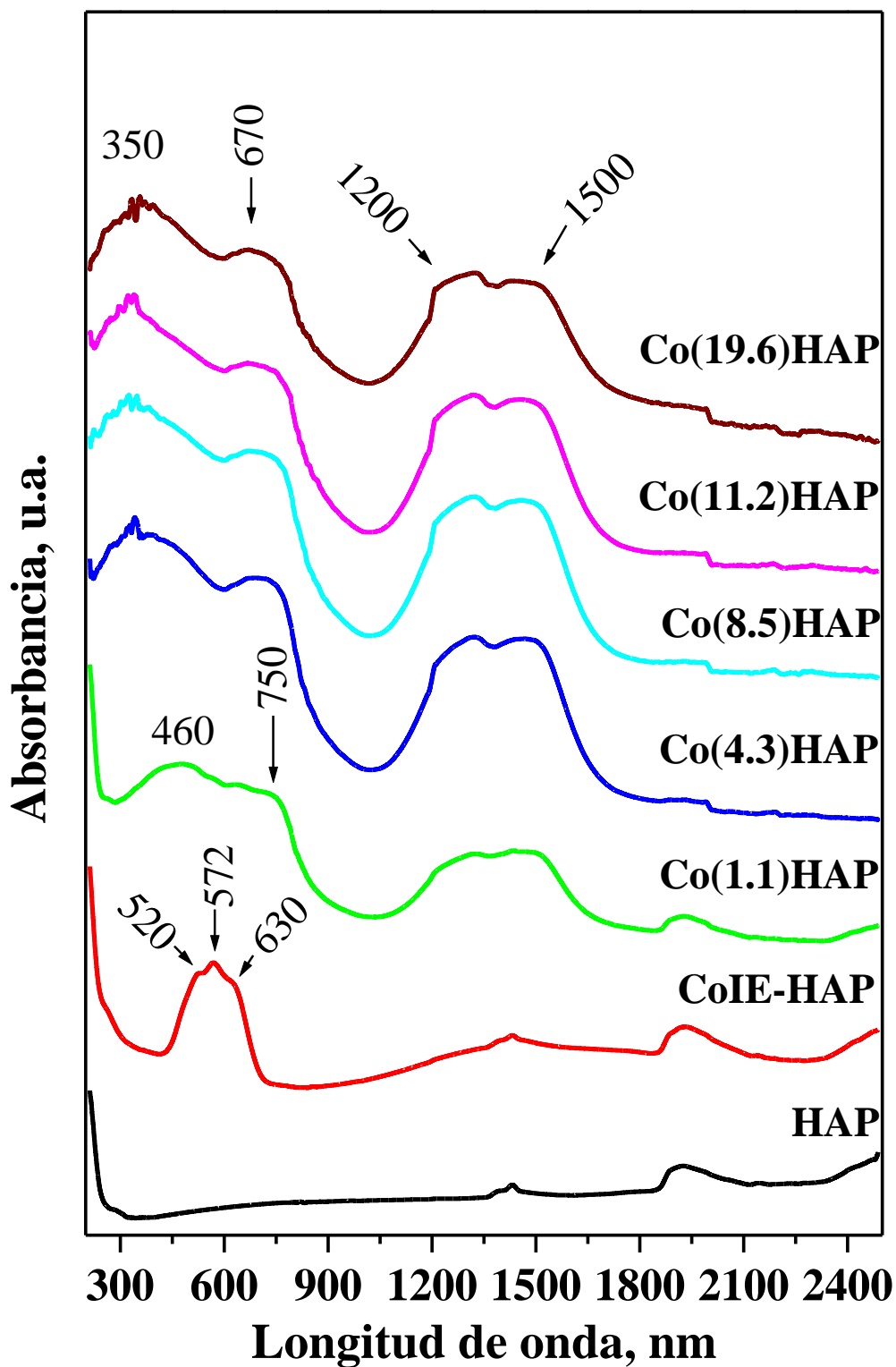


Figura 11 Espectro UV-Visible-NIR de las muestras Co(z)HAP: a) HAP; b) CoIE-HAP; c) Co(1.1)HAP; d) Co(4.3)HAP; e) Co(8.5)HAP; f) Co(11.2)HAP; g) Co(19.6)HAP.

4.7 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La reducción a temperatura programada se ha realizado para determinar las propiedades redox. Este método es el más habitual, siendo el H₂ el agente reductor más común. La

bibliografía consultada muestra que mientras la hidroxiapatita de calcio no presenta ningún pico de reducción, la reducción del óxido de cobalto (II, III) comienza a aproximadamente 200 °C (Sexton y cols., 1986).

Tabla 7 Consumo de H₂ y cantidad de especies de cobalto.

	Consumo H ₂ , mmol·g ⁻¹	H ₂ /Co	Consumo H ₂ , mmol·g ⁻¹ >500°C	% Co IE	% Co superficial	(Ca+Co _{IE})/P
HAP	-	-	-	-	-	1,50
CoIE-HAP	0,29	1,5	0,29	1,14	0,0	1,57
Co(1.1)HAP	0,42	2,3	0,17	0,67	0,4	1,53
Co(4.3)HAP	1,19	1,6	0,24	0,94	3,3	1,54
Co(8.5)HAP	2,02	1,4	0,30	1,18	7,3	1,44
Co(11.2)HAP	2,86	1,5	0,34	1,34	9,9	1,47
Co(19.6)HAP	4,68	1,4	0,35	1,37	18,2	1,53

La HAP no ha presentado ninguna especie reducible según se esperaba. Según los resultados observados en la espectroscopía UV-Vis-NIR, se espera, que el catalizador CoIE-HAP no presente los picos de reducción característicos del óxido de cobalto. Efectivamente, la muestra de este catalizador tan solo ha presentado un pico de reducción a 700 °C. Este pico de reducción del Co²⁺ estructural, corresponde al cobalto intercambiado.

Como se puede ver en el resto de perfiles de reducción mostrados en la Figura 12, los catalizadores preparados mediante impregnación, también presentan un pico de reducción entorno a los 700°C lo que demuestra que debido a la gran capacidad intercambiadora de la HAP en todos los casos una parte del cobalto que se ha pretendido depositar se ha introducido en la estructura. Según se ha calculado en la Tabla 6 esta cantidad de cobalto intercambiado en ningún caso supera el 1.4%. En cuanto a la reducción de los cristales de cobalto tan solo presentes en estos catalizadores preparados mediante impregnación, en un primer lugar, se produce la reducción del cobalto (III) a cobalto (II) acorde a la Ecuación (3) a una temperatura de 330°C. A continuación de esta, se produce una segunda reducción, en la que el Co²⁺ presente como CoO se reduce a cobalto metálico a una temperatura de 375°C.

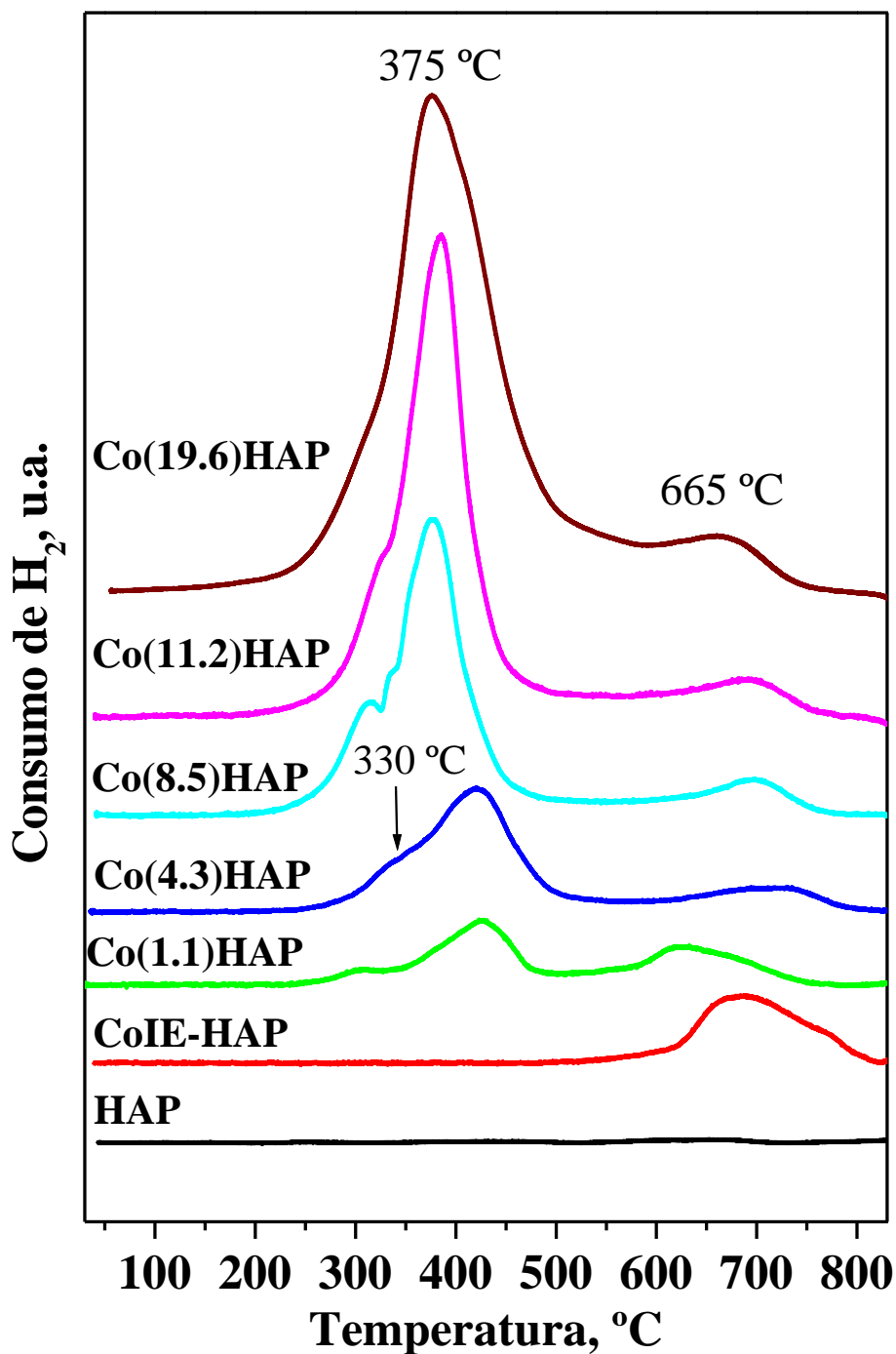


Figura 12 Perfiles de reducción a temperatura programada del soporte y los distintos catalizadores $\text{Co}(z)\text{HAP}$

4.8 ESTUDIO VOLUMÉTRICO DE ADSORCIÓN POR PULSOS

La propiedad ácido-base de las HAP no estequiométricas se rige por los iones Ca^{2+} . Es decir, las propiedades básicas proceden de la presencia de iones Ca^{2+} , mientras que la propiedad ácida se origina a partir de la deficiencia de los mismos. En general, la acidez superficial de la hidroxiapatita, yace en la presencia de grupos fosfato, mientras que los iones de calcio (en función de la relación Ca/P) se consideran para determinar las propiedades de base. Por lo tanto, la existencia de dos tipos diferentes de calcio es de

especial interés para que la acidez o la alcalinidad se puedan sintonizar en un sentido o en otro (Carvalho, 2014).

La adsorción volumétrica de NH_3 y de CO_2 (pulsos a 120°C) se ha realizado para estudiar la acidez y la basicidad de los distintos catalizadores sintetizados. Como ejemplo de los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 13 y 14 los resultados obtenidos sobre la muestra $\text{Co}(8,5)\text{HAP}$. La Tabla 8 resume los resultados de los estudios de quimisorción volumétrica de CO_2 y NH_3 a 120°C sobre todas las muestras analizadas. Hay una serie de observaciones que merecen comentarse. En primer lugar, cantidades totales de NH_3 adsorbido son muy superiores en comparación con las cantidades de CO_2 . En segundo lugar, como tendencia general, la adición de cobalto tiene como efecto aumentar la densidad de los centros ácidos para los catalizadores de contenido inferior a 4,3% mientras no se observa un efecto relevante respecto a los centros básicos ($0,45\text{-}0,54 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2}$).

Tabla 8 Resultados de acidez y basicidad obtenidos mediante la adsorción de NH_3 y CO_2 .

	$\mu\text{mol NH}_3$ adsorbido $\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol NH}_3$ adsorbido $\cdot\text{m}^{-2}$	$\mu\text{mol CO}_2$ adsorbido $\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol CO}_2$ adsorbido $\cdot\text{m}^{-2}$
HAP	80	1,45	12	0,22
CoIE-HAP	110	1,93	06	0,11
Co(1.1)HAP	120	2,26	25	0,47
Co(4.3)HAP	100	2,17	25	0,54
Co(8.5)HAP	50	1,11	22	0,49
Co(11.2)HAP	32	0,78	18	0,45
Co(19.6)HAP	40	0,98	20	0,49

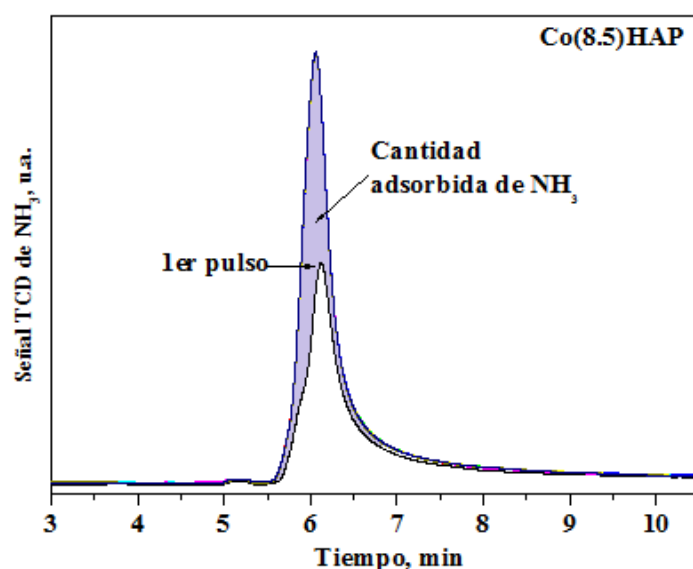


Figura 13 Ejemplo de la adsorción de NH_3 en el primer pulso para el catalizador de $\text{Co}(8,5)\text{HAP}$.

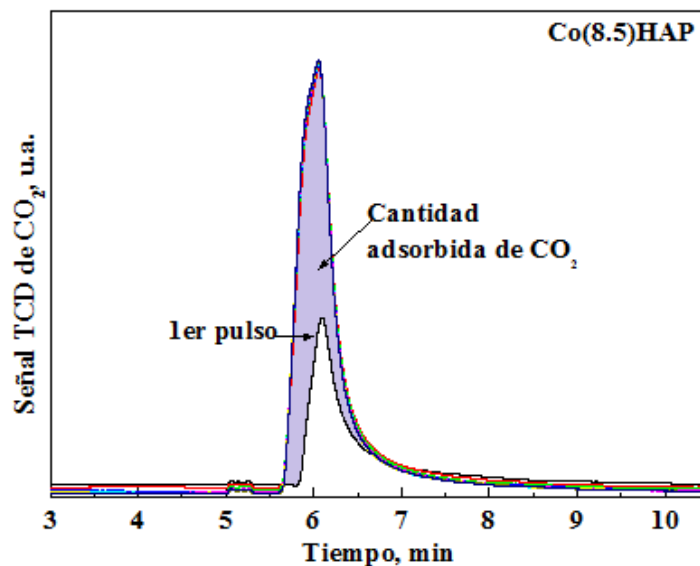


Figura 14 Ejemplo de la adsorción de CO₂ en el primer pulso para el catalizador de Co(8.5)HAP.

4.9 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de los catalizadores de Co(z)HAP sintetizados y caracterizados, se ha determinado para la reacción de oxidación del DCE, compuesto modelo de la categoría de COV-Cl con dos carbonos y una relación H/Cl > 1.

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 150-500 °C. De esta forma, se ha determinado la selectividad de los distintos catalizadores preparados hacia los productos de interés, CO₂ y HCl (productos de oxidación completa).

4.9.1 Actividad para la eliminación de DCE

La actividad de los diferentes catalizadores y del soporte 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):

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[DCE]_e - [DCE]_s}{[DCE]_e} \quad (6)$$

Donde [DCE]_e son los ppm de DCE presentes a la entrada del reactor (1000 ppm), y [DCE]_s, son los ppm de DCE calculados a la salida del reactor según la lectura de señal del cromatógrafo.

La reacción homogénea, es decir, sin catalizador, comienza a una temperatura aproximada de 350 °C, obteniendo a 500 °C un 20% de conversión (de Rivas y cols., 2011). En la Figura 15(A) se muestran las curvas de ignición de la oxidación del DCE con los diferentes catalizadores de cobalto sintetizados, y como se puede observar las temperaturas a las que comienza la reacción se han visto reducidas en unos 150 °C aproximadamente. Además, a 500 °C se consigue una eliminación de DCE casi

completa en lugar del 20% que se consigue mediante oxidación térmica. Por ello, se puede decir que tanto la hidroxiapatita como los catalizadores de cobalto soportados sobre la HAP son activos para esta reacción.

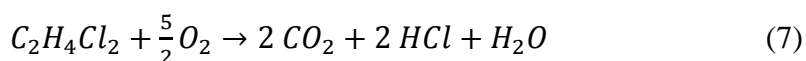
En la tabla 8 se muestran los parámetros característicos de las curvas de ignición, T_{50} y T_{90} de los distintos catalizadores sintetizados. Se observa que mientras a bajas temperaturas los catalizadores consiguen conversiones similares ($\Delta T_{50\max} = 28^\circ\text{C}$) esta horquilla va aumentando a altas ($\Delta T_{90\max} = 55^\circ\text{C}$). Entre los distintos catalizadores, no hay una relación directa entre el contenido de cobalto depositado sobre la hidroxiapatita y la conversión lograda. Los catalizadores han mostrado mejor comportamiento catalítico bien cuando tienen el cobalto depositado sobre la superficie de la apatita y no intercambiado o bien cuando no se deposita cobalto sobre la apatita.

Tabla 9 Parámetros característicos de las curvas de ignición, T_{50} y T_{90}

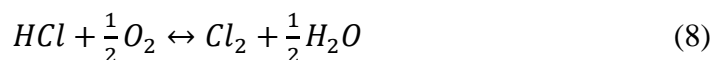
	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
HAP	330	401
CoIE-HAP	350	-
Co(1.1)HAP	344	456
Co(4.3)HAP	323	412
Co(8.5)HAP	350	433
Co(11.2)HAP	344	432
Co(19.6)HAP	344	412

4.9.2 Distribución de productos

La reacción de oxidación total del 1,2-dicloroetano es la correspondiente a la ecuación (7):



La ecuación (7) es la que representa el caso de una oxidación completa del DCE, pero se ha observado que esta no ocurre realmente así, ya que se generan subproductos como consecuencia de no haber combustionado todo el DCE y otros como el Cl_2 procedente de la oxidación del HCl según la ecuación (8), llamada reacción de Deacon.



Dado que el objetivo de la síntesis del catalizador es la de conseguir una oxidación del DCE lo más completa posible y habiendo visto que la mayoría de los catalizadores sintetizados han conseguido valores de eliminación similares, el análisis de la distribución de los productos detectados ha tomado mayor importancia.

En la Figura 15 se presenta la distribución de productos detectados tras la oxidación de DCE. Se han analizado, el dióxido de carbono, CO_2 , y el monóxido de carbono, CO como compuestos carbonosos y el ácido clorhídrico, HCl , y el cloro molecular, Cl_2 , como compuestos clorados. Además también se ha determinado el cloruro de vinilo

generado según la ecuación (9) para completar los balances tanto de Cloro como de Carbono:



La formación del cloruro de vinilo se da a temperaturas intermedias-altas (325°C y 425°C), alcanzándose la concentración máxima a 425 ° y siendo esta de 350 ppm para el caso de utilizar la HAP como catalizador.

Como se ha podido observar, el soporte cambia de manera significativa los productos que se generan. Se han visto dos tipos de comportamiento de los catalizadores. Por un lado, están los catalizadores que tienen la HAP expuesta al medio de reacción así como la propia CaHAP utilizada como catalizador, y por otro aquellos catalizadores en los que se ha cubierto la totalidad o gran parte de la superficie del soporte mediante la deposición del cobalto.

En el siguiente apartado se darán los resultados de selectividad conseguidos y los procesos para determinarlos.

4.9.3 Selectividad de los catalizadores

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 deseados, en este caso, los de oxidación completa como son el CO₂ y el HCl.

La selectividad de CO₂ ha sido definida mediante la Ecuación (10)

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{2 \cdot [CV] + [CO] + [CO_2]} \cdot 100 \quad (10)$$

Todas las concentraciones se han trabajado en ppm y [CV] es la concentración del cloruro de vinilo, la cual está multiplicada por 2 por tratarse de una molécula con dos carbonos.

De la misma manera se ha definido la selectividad del CO:

$$S_{CO} = \frac{[CO]}{2 \cdot [CV] + [CO] + [CO_2]} \cdot 100 \quad (11)$$

:

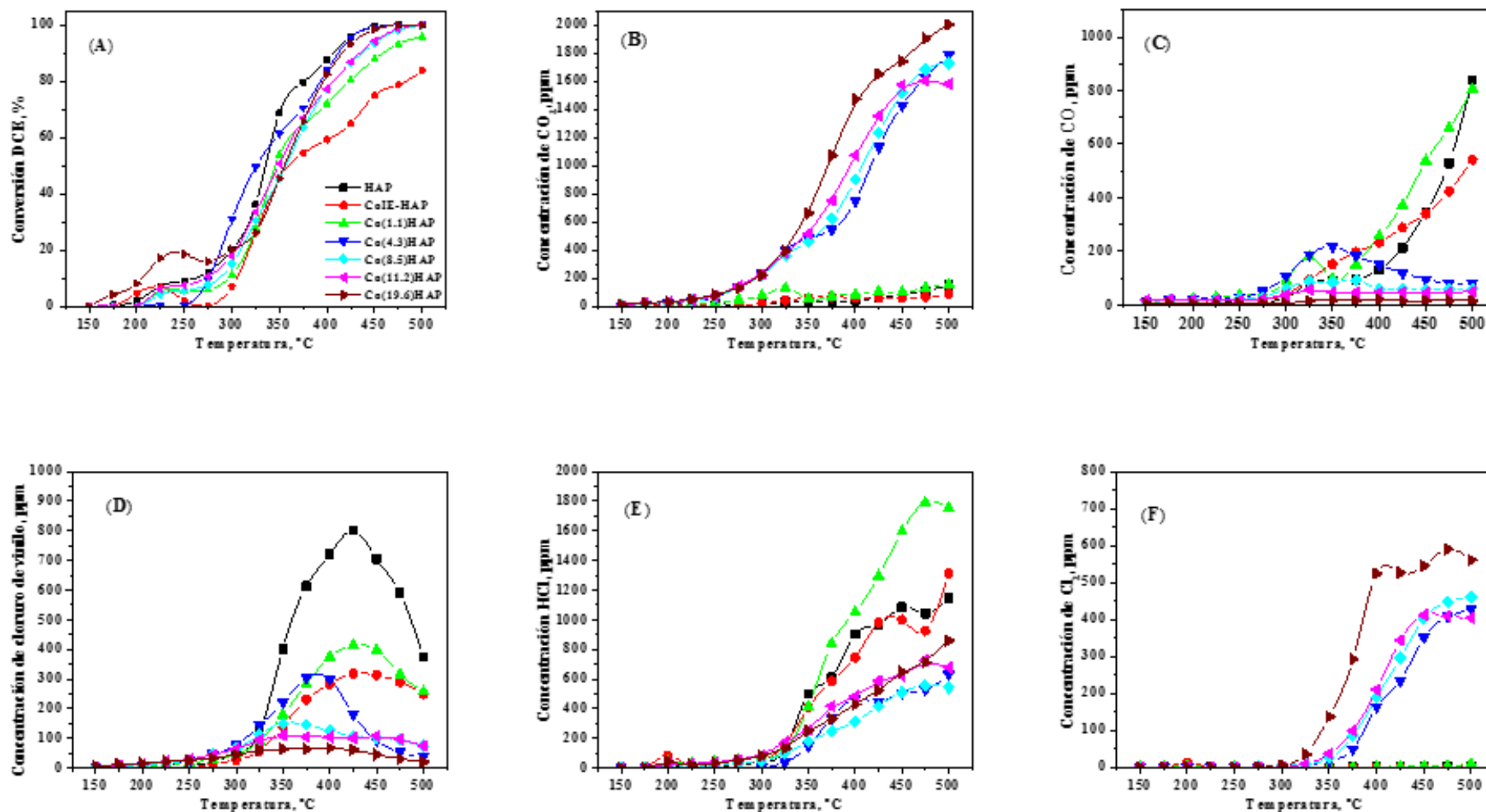


Figura 15 Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en el rango de temperaturas de 150 a 500 °C: a) Curvas de conversión DCE, %; b) Concentración CO₂; c) Concentración CO; d) Concentración de cloruro de vinilo; e) Concentración de HCl; f) Concentración de Cl₂.

La selectividad de HCl ha sido definida mediante la Ecuación (12):

$$S_{HCl} = \frac{[HCl]}{2 \cdot [Cl_2] + [HCl] + [CV]} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde todas las concentraciones se han trabajado en ppm y [CV] es la concentración del cloruro de vinilo.

De igual manera se ha definido la selectividad del Cl₂:

$$S_{CO} = \frac{2 \cdot [Cl_2]}{2 \cdot [Cl_2] + [HCl] + [CV]} \cdot 100 \quad (13)$$

En base a estas ecuaciones, se han conseguido los siguientes resultados de selectividad con cada catalizador a 500 °C de temperatura, es decir, a la mayor conversión.

Tabla 10 Selectividad de los catalizadores hacia los principales productos detectados a 500 °C.

	S _{CO2} , %	S _{CO} , %	S _{HCl} , %	S _{Cl2} , %
HAP	12,2	68,4	94,0	0,2
CoIE-HAP	11,6	70,3	94,5	0,5
Co(1.1)HAP	14,3	72,6	95,0	1,0
Co(4.3)HAP	94,8	4,3	41,3	58,1
Co(8.5)HAP	94,9	3,2	35,9	63,0
Co(11.2)HAP	95,0	2,9	44,1	54,8
Co(19.6)HAP	98,9	0,7	44,5	55,3

Comenzando el análisis de selectividad por los compuestos carbonosos; se puede observar que los catalizadores con mayor contenido de cobalto, eliminan alrededor del 95% del carbono entrante como parte del DCE en forma de dióxido de carbono. De ello se concluye que los óxidos de cobalto depositados sobre la HAP tienen una gran capacidad oxidante. Esta oxidación completa de los compuestos carbonosos no se observa en los catalizadores con el soporte expuesto, que producen una oxidación parcial a monóxido de carbono. Además estos catalizadores con la HAP expuesta al medio de reacción, tienen que generar otros productos carbonosos que no se han podido determinar, ya que no cierran el balance de carbonos.

En cuanto a la selectividad de los compuestos clorados, lo primero que se ha observado es que para todos los catalizadores la suma de selectividades de los principales productos clorados es superior al 95%, por lo que quedaría descartada la formación en grandes cantidades de algún otro compuesto orgánico volátil clorado. En lo que respecta al comportamiento de los catalizadores, se han observado nuevamente dos tipos según el mismo criterio que para compuestos carbonosos: la exposición o no del soporte al medio de reacción. En este caso, son los catalizadores con el soporte expuesto los que presentan la selectividad más elevada, $\approx 95\%$, hacia el producto de mayor interés.

4.9.4 Estabilidad de los catalizadores

Para comprobar si el catalizador responde de manera homogénea a lo largo del tiempo, tanto en resultados de conversión como selectividad hacia productos, se ha llevado a cabo este experimento, en el que se han dejado los catalizadores seleccionados durante 2 días en el reactor a una temperatura aproximada al 60% de conversión, 375 °C.

Este experimento tan solo se ha llevado a cabo con dos catalizadores tanto por motivos de tiempo como por motivos de aprovechamiento de recursos. Los catalizadores seleccionados fueron el Co19.6HAP por haber sido el catalizador con mejores resultados en cuanto a conversión-selectividad y la HAP por haber conseguido una gran conversión y la eliminación de todo el cloro introducido en forma de HCl.

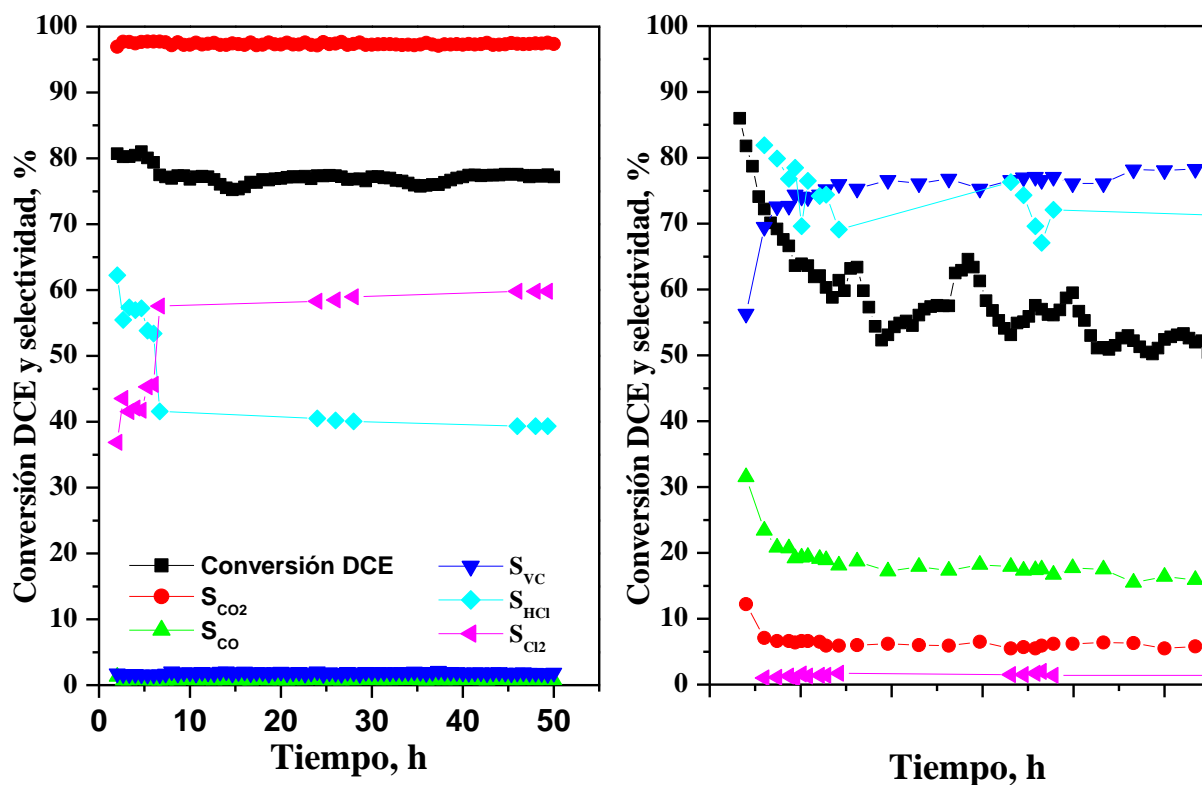


Figura 16 Resultados del estudio de estabilidad de los catalizadores de Co(19.6)HAP (izquierda) y HAP (izquierda)

Como se ha podido comprobar, según los resultados mostrados en la Figura 16, el soporte de hidroxapatita de calcio, cuando actúa como catalizador, ha ido perdiendo actividad con el paso del tiempo. Ha perdido 35 puntos en la eliminación de DCE a lo largo de las 55 horas en las que ha estado operando. Esto supone, haber reducido su actividad un 40%. En cuanto a la estabilidad de los productos que ha generado, esta se mantiene estable a lo largo del tiempo que ha funcionado. La selectividad hacia el cloruro de vinilo (como compuesto carbonoso) es alta, ya que a 375 °C como se ha comprobado en los ensayos de determinación de actividad, la producción de este compuesto por deshidrocloración del DCE es máxima.

En cambio, el catalizador Co19.6HAP se ha mostrado mucho más estable en su comportamiento frente al tiempo. Ha mantenido una conversión de DCE de entre el 75

y el 80% a lo largo de todo el ensayo, consiguiendo una eliminación completa de los compuestos carbonosos como dióxido de carbono, CO₂.

5 RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

Las emisiones atmosféricas contienen compuestos muy perjudiciales tanto para la salud como para el medio ambiente. El presente trabajo de entre los variados contaminantes que se generan en los procesos industriales se ha centrado en los compuestos orgánicos volátiles clorados. Debido a la elevada toxicidad que presentan estos compuestos la legislación es cada vez más severa y establece más restricciones para regular sus emisiones.

Para que la industria pueda seguir manteniendo sus emisiones en niveles permitidos por la legislación con el menor coste posible, se sigue avanzando en el estudio de posibles técnicas para eliminar estas emisiones de COV-Cl. Tradicionalmente la tecnología más empleada era la incineración térmica, pero en los últimos años la oxidación catalítica se ha presentado como una alternativa, por permitir 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 presente trabajo estudia la eliminación por oxidación del 1,2 dicloroetano a partir de catalizadores de óxidos de cobalto soportados sobre hidroxiapatita de calcio, material que representa el 99% de los depósitos de calcio de los seres humanos y tiene unas propiedades ácido base modificables. El uso del cobalto está justificado por su importancia en la catálisis redox.

Para el estudio, se han sintetizado catalizadores con diferentes cantidades de cobalto, desde el 1,1% que supone cubrir el 25% de la superficie del soporte hasta el 19,6% donde se asegura cubrir toda la superficie del soporte al tener la cantidad teórica para formar 4 capas de cobalto sobre el soporte. Estos catalizadores se han caracterizado con métodos de: i) ICP para confirmar las cantidades de cobalto introducidas; ii) adsorción de N_2 para medir la superficie específica; iii) XRD para identificar las fases cristalinas; iv) FTIR para descartar la presencia de impurezas; v) UV-Vis-NIR para determinar las especies de cobalto; vi) TEM para comprobar la diferencia superficial entre catalizadores con el mismo contenido de cobalto pero preparados de distinto modo, vii) TPR para determinar las propiedades redox; y viii) Estudio volumétrico de adsorción por pulsos de NH_3/CO_2 para determinar las propiedades ácidas y básicas respectivamente.

Finalmente, se ha estudiado la actividad catalítica de estos catalizadores y la estabilidad de dos de ellos. En todos los casos, se ha estudiado la distribución de productos que consigue cada catalizador.

5.2 CONCLUSIONES

En función de los resultados observados se han establecido las siguientes conclusiones:

Sobre el soporte de HAP:

Se ha sintetizado una HAP con unas propiedades físicas y químicas como las que habitualmente se encuentran: superficie de 50 m²/g, estructura cristalina hexagonal, etc. Y además, se ha conseguido evitar la formación de impurezas o cristalización incorrecta que se presentan como pirofosfatos y/o TCP respectivamente.

Este soporte sintetizado, presenta una elevada capacidad de intercambio, tanto de sus átomos de calcio como en sus grupos hidroxilos. El primer intercambio, se ha observado principalmente en el momento de depositar la fase activa de cobalto, donde a pesar de utilizar un método que procura evitar el intercambio, como mínimo se ha intercambiado el 50% del cobalto máximo admisible por la estructura de la apatita. El segundo intercambio, se ha observado, al utilizar este soporte como catalizador, que ha modificado su estructura al intercambiar las dos moléculas OH por el cloro obtenido de la destrucción del DCE.

En cuanto a su comportamiento como catalizador, este soporte se ha mostrado activo en la reacción de oxidación de DCE al conseguir reducir la temperatura inicial de oxidación en 150 °C y conseguir a 500 °C aumentar la conversión desde el 20% sin catalizador hasta el 99%. Además, gracias a su acidez superficial, se ha conseguido inhibir la formación de cloro molecular para obtener el cloro en forma de HCl.

Sobre los catalizadores Co(z)HAP:

Estos catalizadores han presentado cada vez mejores propiedades catalíticas a medida que su contenido de cobalto aumentaba. Aunque esta mejora no se ha observado en cuanto a reducción en la T₅₀ ni en la eliminación final de DCE, esta se ha debido principalmente a que han conseguido una oxidación completa de los compuestos carbonosos en forma de CO₂ y a que han demostrado ser estables, no perdiendo actividad en un ensayo de 55 horas. El punto más débil de estos se ha debido a que al generar la capa superficial de óxido de cobalto, Co₃O₄, la acidez superficial que presenta el soporte se ha perdido en un 50%, dejando de favorecer la eliminación del cloro en forma de HCl y generando más cloro molecular.

6 NOMENCLATURA

a, b, c	Parámetros de celda,
D _p	Diámetro de poro (nm)
V _p	Volumen de poro (cm ³ /g)
P	Presión (kPa)
V	Volumen de gas adsorbido por unidad de masa en el equilibrio (cm ³ /g)
P ₀	Presión de saturación del adsorbato (kPa)
V _m	Volumen de adsorbato requerido para formar la monocapa sobre la superficie del sólido (cm ³ /g)
C	Constante de la ecuación BET.
N _A	Número de Avogadro
d _c	Tamaño de dominio coherente de difracción (nm)
k	Factor de forma de Scherrer
P	Presión, kPa
S _{BET}	Superficie específica BET (m ² · g ⁻¹)
T	Temperatura, °C
T ₅₀	Temperatura a la que la conversión es del 50%, °C
T ₉₀	Temperatura a la que la conversión es del 90%, °C
Ppm	Concentración de una sustancia en partes por millón
S _x	Selectividad hacia el producto x

Abreviaturas

BET	Brunauer, Emmett y Teller
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-phenyldiamine</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>)
GHSV	Velocidad espacial del gas por hora (<i>Gas hourly space velocity</i>)
ISA	Regulador de fuerza iónica (<i>Ionic Strength Adjustor</i>)
IR	Espectroscopía Infrarroja (<i>Infrared</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>)
TCD	Detector de conductividad térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission electronic microscopy</i>)
TPD	Desorción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)
TPR	Reducción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i>)
UV-Vis-NIR	Espectroscopía Ultravioleta – Visible – Infrarroja corta (<i>Ultraviolet – Visible – Near Infrared</i>)
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

Símbolos griegos

β	Anchura a media altura del máximo de difracción de la muestra
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada en DRX
θ	Posición de la reflexión
Δ	Diferencia

7 BIBLIOGRAFIA

- Aranzabal, A; Pereda-Ayo, B; González-Marcos, M. P; González-Marcos, J. A; López-Fonseca, R; González-Velasco, J. R. State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds. *Chemical Papers* 68 (9) 1169–1186 (2014)
- Boucetta, C; Kacimi, M; Ensuque, A; Piquemal, J. Y; Bozon-Verduraz, F; Ziyad, M. Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite. *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 201–210
- Boukha, Z; Kacimi, Z; Ziyad, M; Ensuque, A; Bozon-Verduraz, F. Comparative study of catalytic activity of Pd loaded hydroxyapatite and fluoroapatite in butan-2-ol conversion and methane oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 270 (2007) 205–213
- Boukha, Z; Kacimi, Z; Pereira, M. F. R; Faria, J. L.; Figueiredo, J. L.; Ziyad, M.; Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite. *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 299–309
- Carvalho, D. C; Pinheiro, L. G; Campos, A; Millet, E; de Sousa, F; Filho, J. M; Saraiva, G. D; da Silva Filho, E.C; Fonseca, M. G; Oliveira, A. C. Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production. *Applied Catalysis A: General* 471 (2014) 39–49
- Daia, Q; Baia, S; Li, H; Liu, W; Wanga, X; Lua, G. Catalytic total oxidation of 1,2-dichloroethane over highly dispersed vanadia supported on CeO₂ nanobelts. *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015) 141–155
- de Rivas, B., López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, M. A., & Gutiérrez-Ortiz, J. I. (2008). Catalytic performance of chlorinated Ce/Zr mixed oxides for Cl-VOC oxidation. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 109, 857–866.
- de Rivas, B; López-Fonseca, R; Jiménez-González, C; Gutiérrez-Ortiz, J. I. Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co₃O₄ for gas-phase chlorinated VOC abatement. *Journal of Catalysis* 281 (2011) 88–97
- de Rivas, B., López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., Gutiérrez Ortiz, J.I., (2012). Highly active behaviour of nanocrystalline Co₃O₄ from oxalate nanorods in the oxidation of chlorinated short chain. *Chem. Eng. J.*, 184, 184–192.
- Elkabouss, K; Kacimi, M; Ziyad, M; Ammar, S; Bozon-Verduraz, F. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. *J. Catal.* 226(2004) 16–24.
- El Kabouss, K; Kacimi, M; Ziyad, M; Ammar, S; Ensuque, A; Piquemal, J. Y; Bozon-Verduraz, F. Cobalt speciation in cobalt oxide-apatite materials: structure-properties relationship in catalytic oxidative dehydrogenation of ethane and butan-2-ol conversion. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2453–2463
- González-Velasco, J. R., Aranzabal, A., Gutiérrez Ortiz, J. I., López-Fonseca, R., & Gutiérrez-Ortiz, M. A. (1998). Activity and product distribution of alumina supported

platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 189–197.

Hae-Won Kim, Long-Hao Li, Young-Hag Koh, Jonathan C. Knowles, and Hyoun-Ee Kim, Sol–Gel Preparation and Properties of Fluoride-Substituted Hydroxyapatite Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 1939–1944 (2004)

Khachani, M; Kacimi, M; Ensuque, A; Piquemal, J. Y; Connan, C; Bozon-Verduraz, F; Ziyad, M. Iron–calcium–hydroxyapatite catalysts: Iron speciation and comparative performances in butan-2-ol conversion and propane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 388 (2010) 113–123

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

López-Fonseca, R., Aranzabal, A., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Álvarez-Uriarte, J. I., & González-Velasco, J. R. (2001). Comparative study of the oxidative decomposition of trichlorethylene over H-type zeolites under dry and humid conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 303–313.

López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Gutiérrez-Ortiz, M. A., & González-Velasco, J. R. (2005a). Catalytic oxidation of aliphatic chlorinated volatile organic compounds over Pt/H-BETA zeolite catalyst under dry and humid conditions. *Catalysis Today*, 107–108, 200–207.

López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., & González-Velasco, J. R. (2005b). Noble metal loaded zeolites for the catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 86, 127–133.

Reichle, W. The Nature of the Hydrolysis of Chlorobenzene over Calcium Phosphate Apatite. *Journal of Catalysis* 17, 297-305 (1970)

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.