



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE  
NUEVAS FORMULACIONES DE CATALIZADORES DE COBRE,  
NÍQUEL Y ZINC ESTABLES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL  
FENOL Y 2-CLOROFENOL EN FASE ACUOSA CON REACTORES  
TRIFÁSICOS.**

**Francesc Xavier Rodríguez i Muñoz**

**Departament d'Enginyeria Química. ETSEQ**

**Universitat Rovira i Virgili**

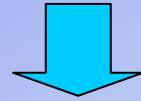
**Tarragona, 2 Julio del 2003**

# ÍNDICE

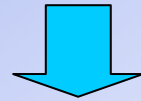
- **Introducción**
  - **Aguas residuales**
  - **La problemática del fenol y del 2-clorofenol**
- **Objetivos**
- **Equipos experimentales de reacción**
- **Preparación y caracterización de catalizadores, actividad catalítica y discusión de resultados.**
  - **Catalizadores de óxidos de Cu, Ni, Co, Fe, Mn y Zn soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Norton y Alcoa) por impregnación**
  - **Catalizadores de espinelas de Cu y/o Ni y/o Zn, vía precursor tipo hidrotalcita**
- **Conclusiones**
- **Agradecimientos**

# **LAS AGUAS RESIDUALES**

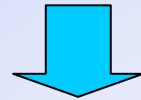
**ACTIVIDAD HUMANA**



**AGUAS RESIDUALES**



**MINIMIZACIÓN Y TRATAMIENTO**



**VERTIDO**

# TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA AGUAS RESIDUALES

## TRATAMIENTO

## MÉTODO

## OBJETIVO

**PRIMARIO**



**FÍSICO**



**ELIMINACIÓN  
DE SÓLIDOS**

**SECUNDARIO**



**BIOLÓGICO**



**REDUCCIÓN DE  
CARGA  
ORGÁNICA**

**TERCIARIO**



**DIVERSOS**



**AJUSTE DE  
PARÁMETROS  
PARTICULARES**

# TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON FENOL O 2-CLOROFENOL

## TIPO

- NO DESTRUCTIVO



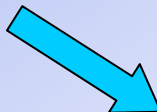
- OXIDACIÓN CON AGENTES QUÍMICOS



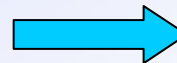
- DESTRUCTIVO



- OXIDACIÓN CON AIRE U OXÍGENO



- OTROS



## TRATAMIENTO

- DESTILACIÓN
- ADSORCIÓN
- EXTRACCIÓN L-L
- OZONO
- AGUA OXIGENADA
- PERMANGANTO
- PERSULFATO
- INCINERACIÓN
- OXIDACIÓN CATALÍTICA FASE GAS
- WET OXIDATION
- SUPERCRÍTICAL WET OXIDATION
- CATALYTIC WET AIR OXIDATION (CWAO)
- FOTOQUÍMICO
- ULTRASONIDOS

# ANTECEDENTES DE CATALIZADORES Y TIPO DE REACTOR UTILIZADOS EN CWAQ

## CATALIZADORES

- CATALIZADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ... soportados en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- CATALIZADORES DE METALES NOBLES ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ ... en diferentes soportes)

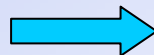


## INCONVENIENTES

- SOLUBILIZACIÓN FASE ACTIVA (medio acuoso, pH ácido y  $T^a$  elevada)
- ELEVADO COSTE ECONÓMICO Y ESTABILIDAD DEL SOPORTE

## TIPO DE REACTOR TRIFÁSICO

- REACTOR BATCH
- REACTOR TUBULAR OPERANDO EN RÉGIMEN TRICKLE BED



## INCONVENIENTES

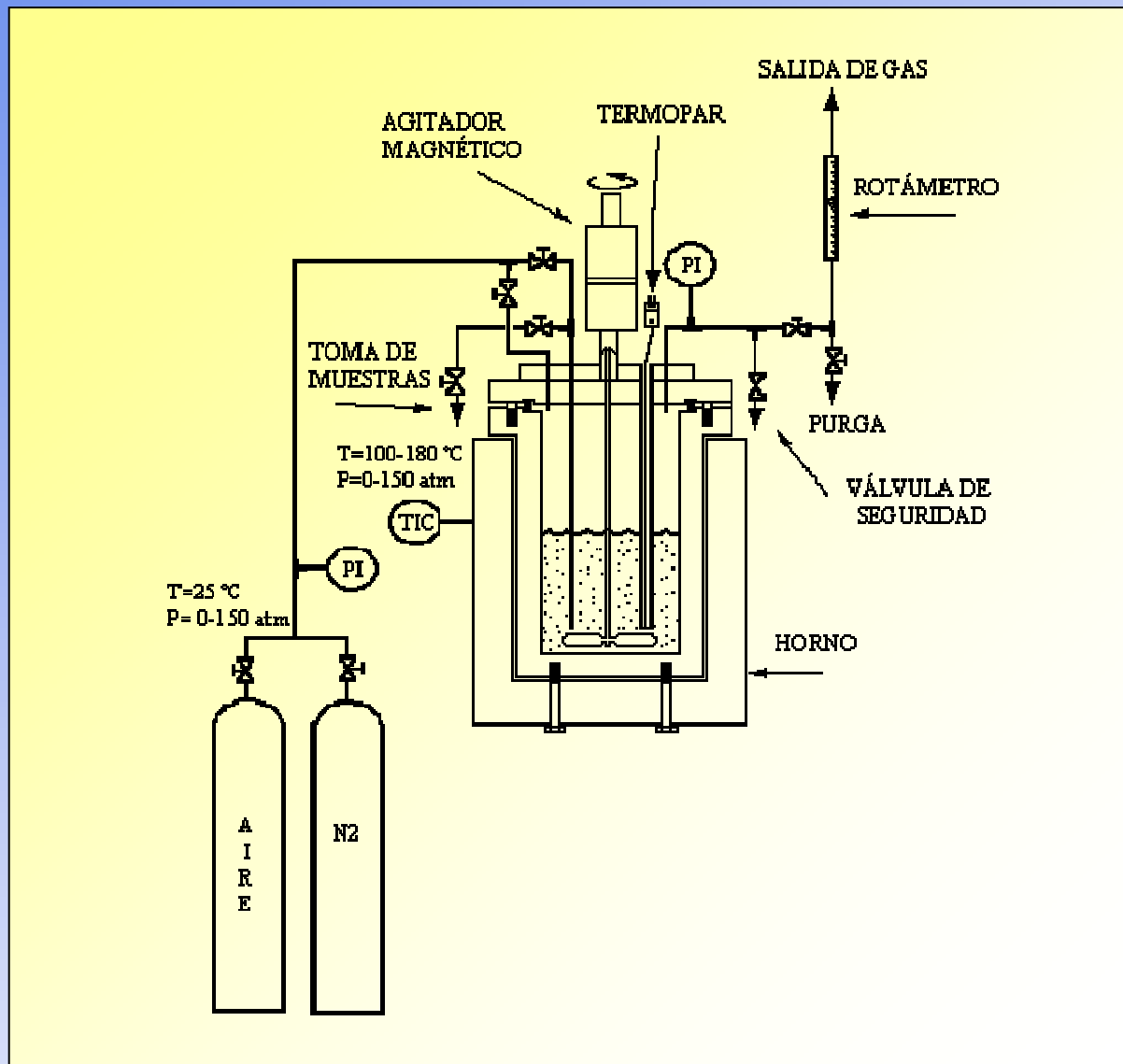
- FORMACIÓN DE POLÍMEROS SOBRE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR Y LIXIVIACIÓN DE LA FASE ACTIVA.

# OBJETIVOS

## SÍNTESIS DE NUEVOS CATALIZADORES ACTIVOS Y ESTABLES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FENOL Y DE 2-CLOROFENOL EN FASE ACUOSA EN UN REACTOR TRICKLE BED Y EN UN REACTOR SEMIBATCH.

- Síntesis, caracterización estructural, actividad catalítica de catalizadores de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y mixtos de  $\text{Cu}/\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}/\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estudio sobre los procesos de desactivación de los catalizadores de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Síntesis, caracterización, actividad catalítica y estudio de estabilidad de catalizadores tipo  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu-NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni-ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu-Ni-ZnAl}_2\text{O}_4$ , preparados vía precursores tipo hidrotalcita.

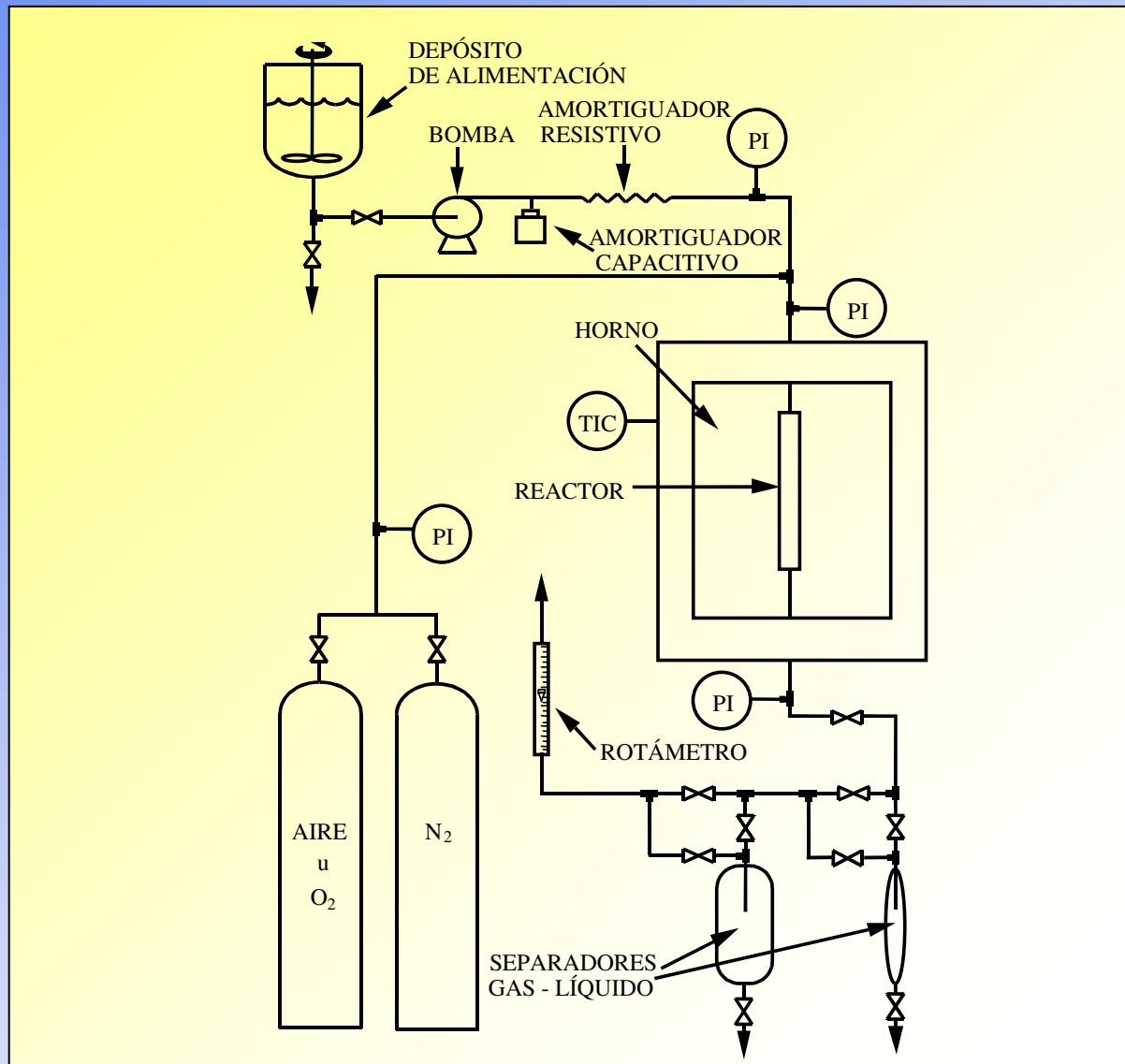
# EQUIPO EXPERIMENTAL EN SEMICONTINUO (REACTOR SEMIBATCH)



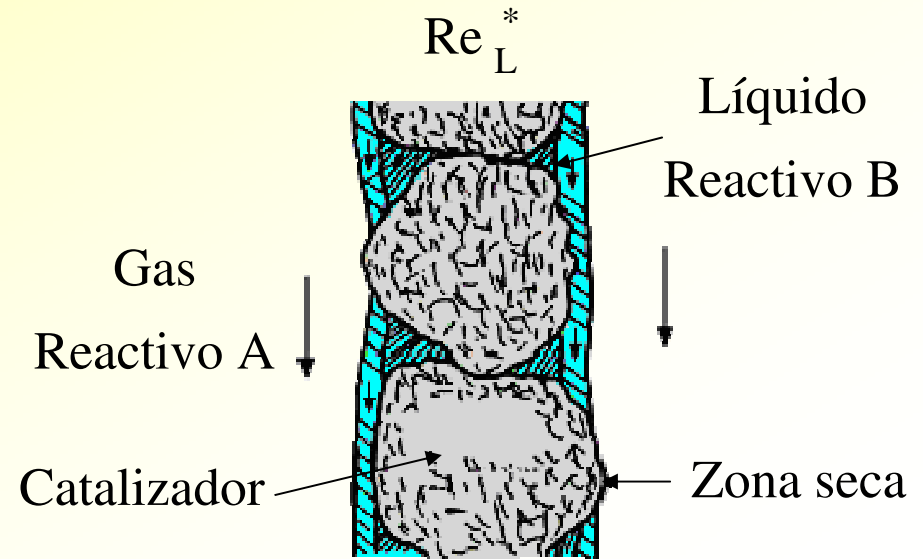
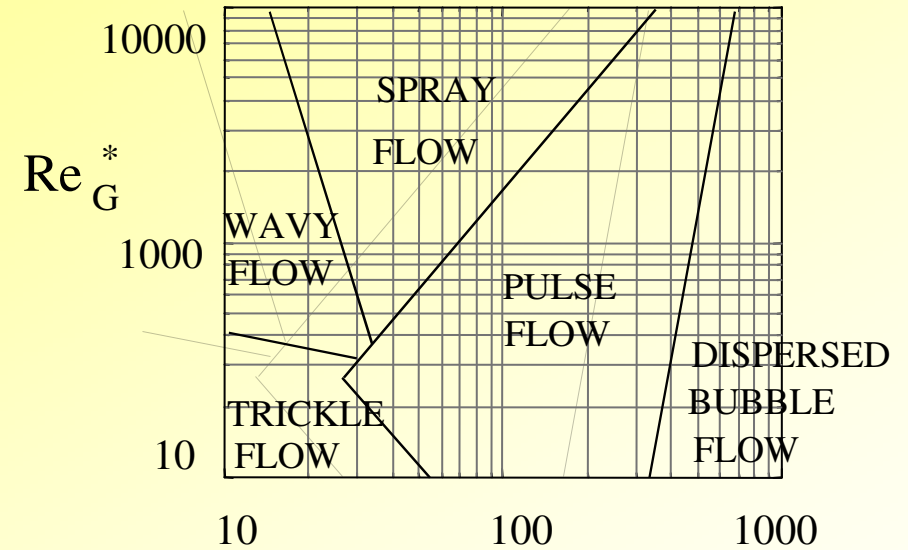
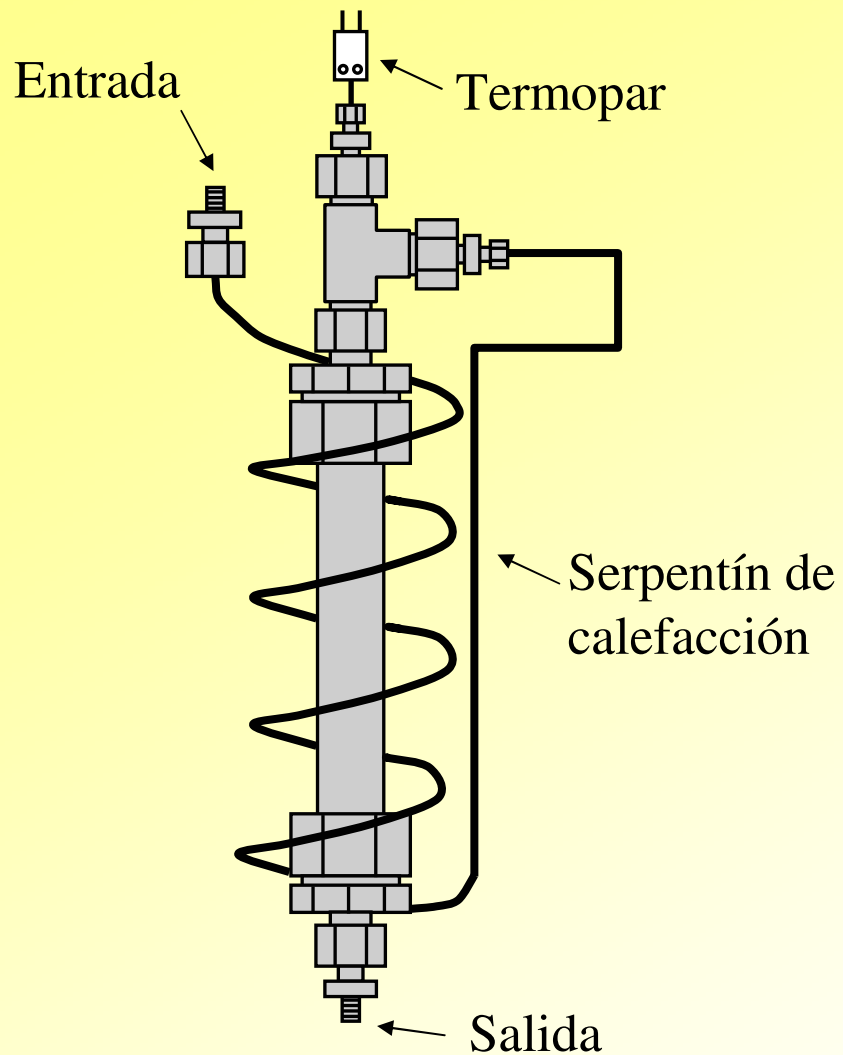
# CONDICIONES DE REACCIÓN EN EL REACTOR SEMIBATCH

- **CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE REACCIÓN:**
  - **Concentración disolución a tratar: 5 g/l de fenol o de 2-clorofenol**
  - **Masa de catalizador:  $\approx 1,5$  g**
  - **Volumen de líquido a tratar: 200 ml**
  - **Caudal de aire: 1,6 ml/s**
  - **Temperatura de reacción: 140 °C**
  - **Presión de operación: 45 kg/cm<sup>2</sup>**
  - **Tamaño de partícula: >200 mesh**

# EQUIPO EXPERIMENTAL EN CONTINUO (REACTOR TRICKLE)



# REACTOR TRICKLE



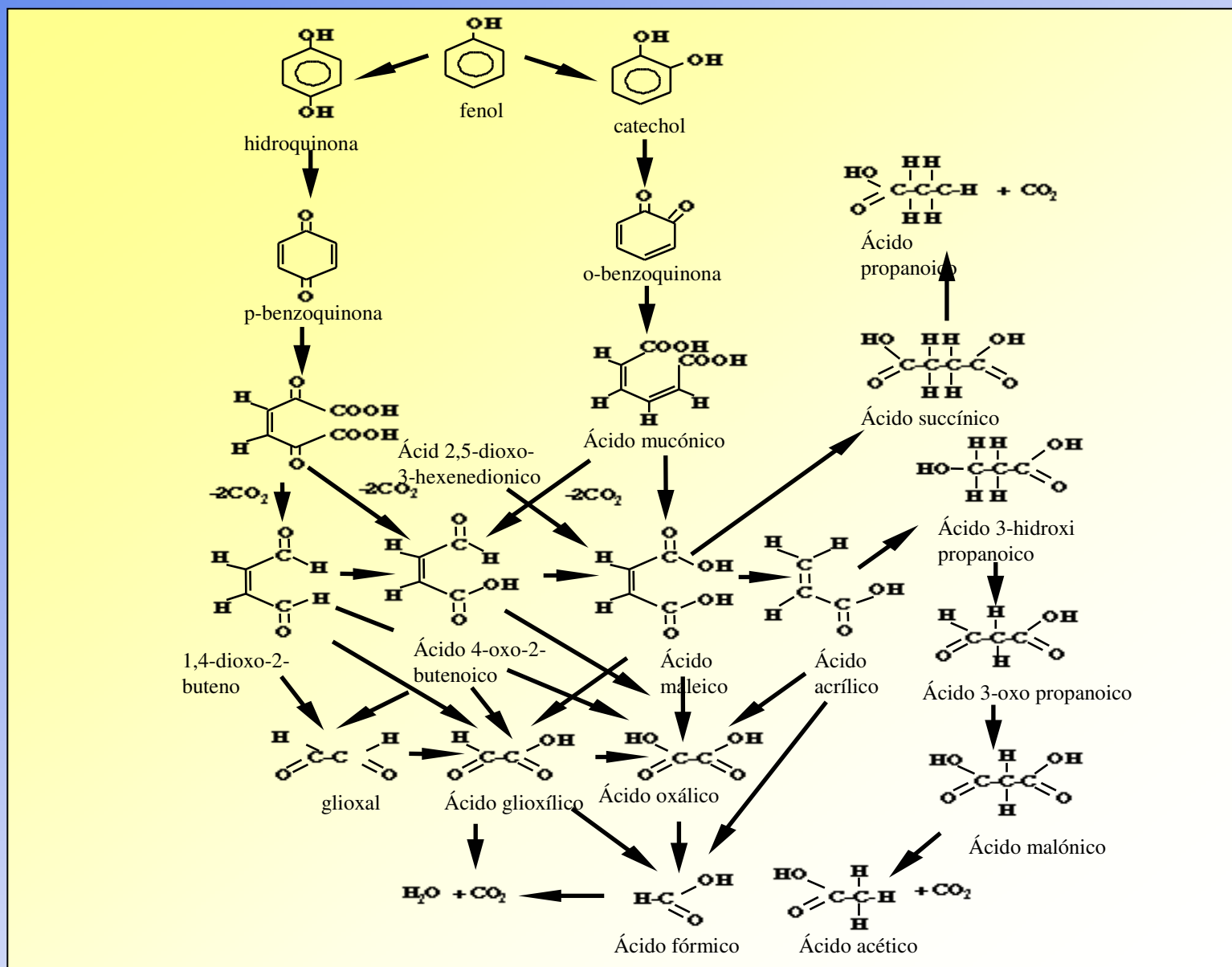
# CONDICIONES DE REACCIÓN

- **CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE REACCIÓN:**
  - **Concentración disolución a tratar: 5 g/l de fenol o de 2-clorofenol**
  - **Masa de catalizador:  $\approx 10$  g**
  - **Caudal de líquido:  $\approx 25$  ml/h ( $1/WHSV = 0.41$  h)**
  - **Caudal de aire: 2.3 ml/s**
  - **Temperatura de reacción: 140 °C**
  - **Presión de operación: 45 kg/cm<sup>2</sup>**
  - **Tamaño de partícula: 25-50 mesh**

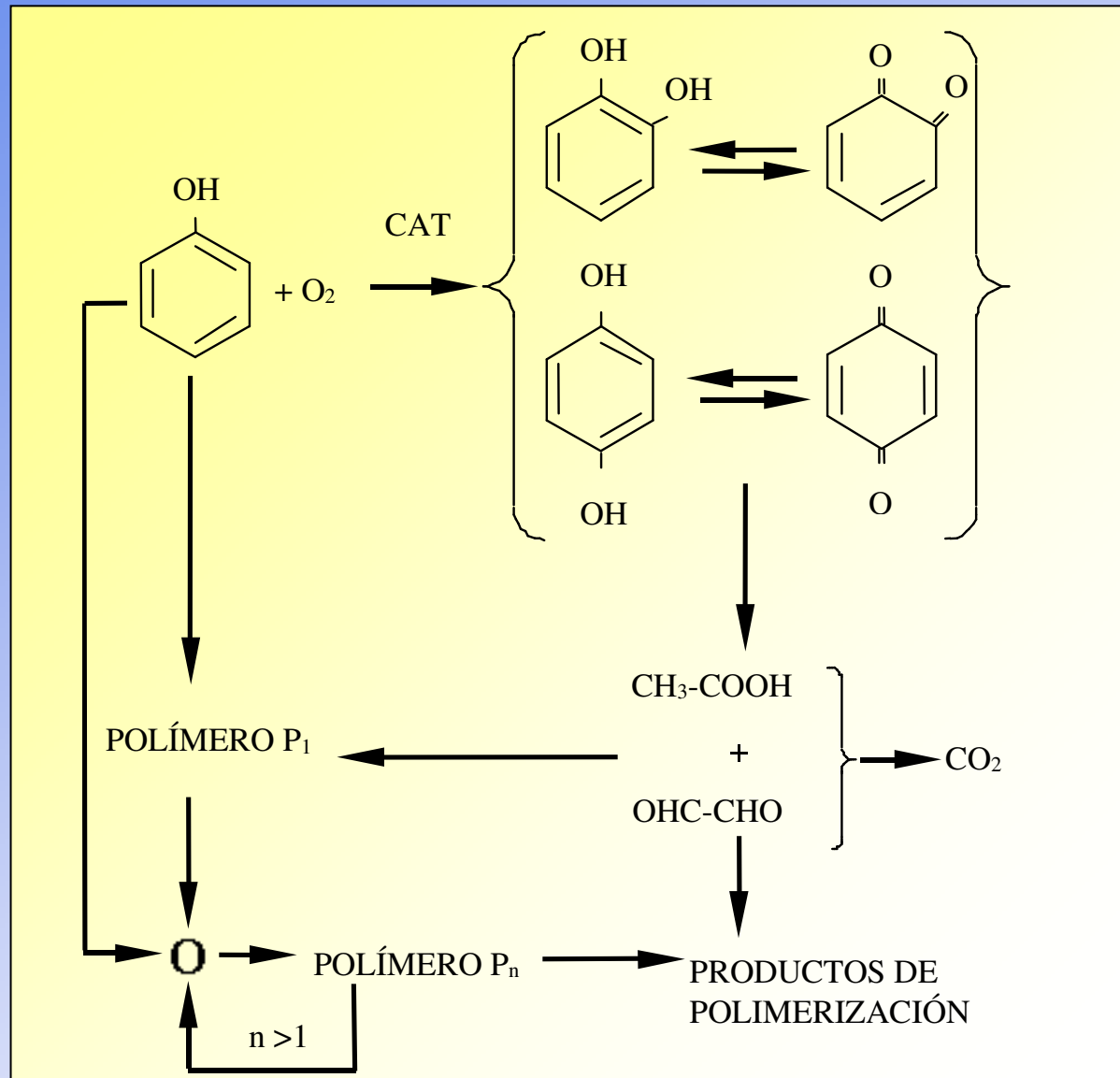
# ANÁLISIS PRODUCTOS DE REACCIÓN

- **DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL FENOL O 2-CLOROFENOL Y PRODUCTOS DE REACCIÓN POR H.P.L.C.:**
  - Columna de fase reversa (Spherisorb ODS-2)
  - Detector de ultravioleta ( $\lambda=254-210$  nm)
  - Solvente: metanol - agua
- **DETERMINACIÓN DE LA D.Q.O.:**
  - Oxidación con dicromato potásico
  - Norma NF T 90-101
- **DETERMINACIÓN DEL T.O.C.**
- **DETERMINACIÓN DE  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ :**
  - Absorción atómica
- **DETERMINACIÓN DE CLORUROS**

# MECANISMO OXIDACIÓN DEL FENOL (S/Delvil y Harris)

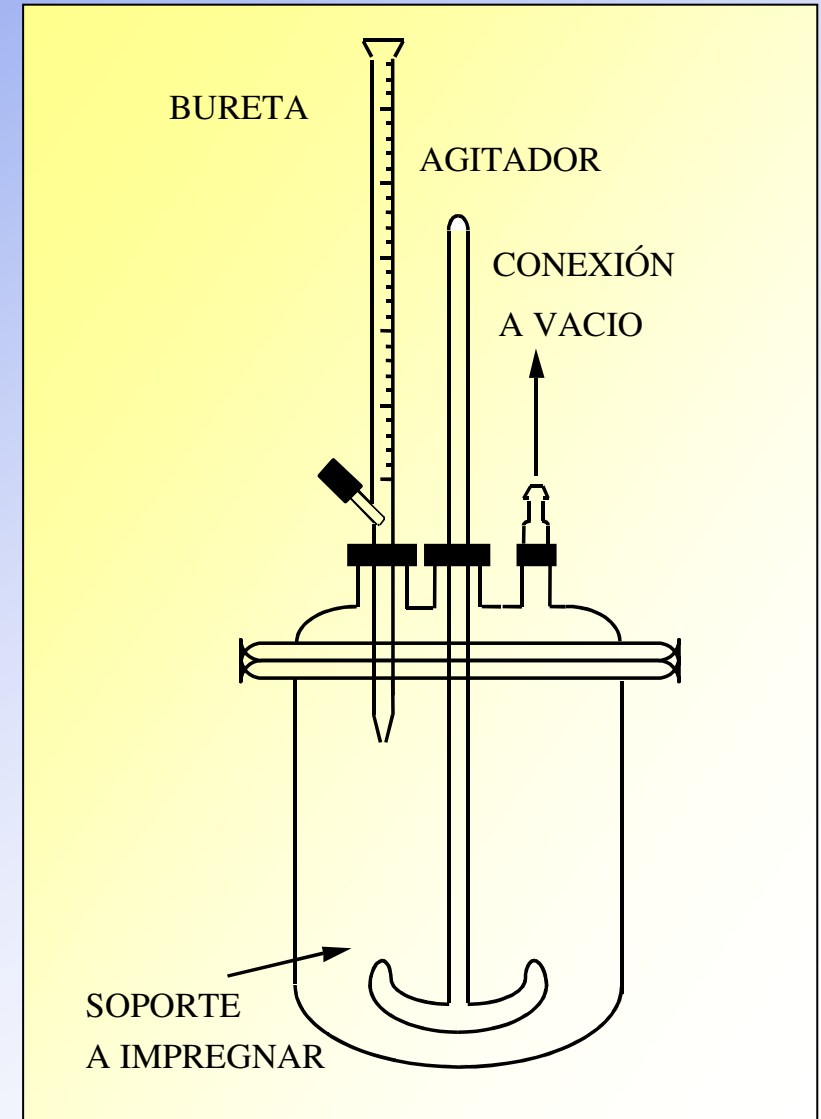


# MECANISMO DE OXIDACIÓN EN REACTOR BATCH (S/Levec)



# PREPARACIÓN CATALIZADORES POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

- Técnica *pore filling* de impregnación de catalizadores.
- Preparación del soporte  $\gamma$ -Alúmina al tamaño de partícula 25-50 mesh.
- Preparación de la disolución a partir de los correspondientes nitratos de Cobre, Níquel, Cobalto, Hierro, Manganeso o Zinc.
- Proceso de impregnación del soporte en el equipo de impregnación.
- Calcinación del precursor a la temperatura deseada para la obtención del catalizador.



# CATALIZADORES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(673)(A)

1                      2                      3                      4

10% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1173)(N)

1                      2                      3                      4

1 - Óxido u óxidos metálicos y carga (%) de los mismos

2 - Tipo de soporte utilizado

3 - Temperatura de calcinación (K)

4 - Procedencia del soporte comercial usado

((A) Alcoa, (N) Norton)

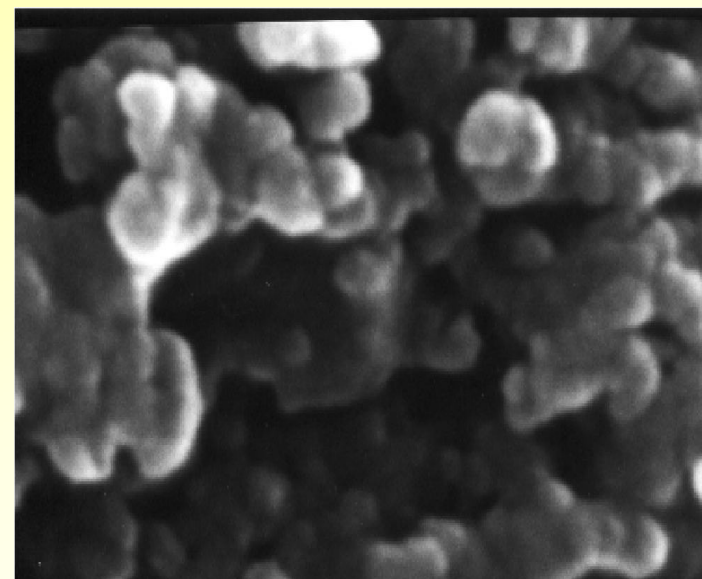
	<u>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NORTON)</u>	<u>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALCOA)</u>
	3% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673)(A)
	5% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673)(A)
Catalizador	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	2% CoO/10% CuO /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673)(A)
	15% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	2% MnO/10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673)(A)
	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (573) (N)	2% ZnO/10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673)(A)
	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (773) (N)	10% NiO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673)(A)
	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (973) (N)	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1173)(A)
	10% CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1173) (N)	

# Catalizadores CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NORTON), preparados por impregnación. Influencia del % CuO y de la T<sup>a</sup> calcinación.

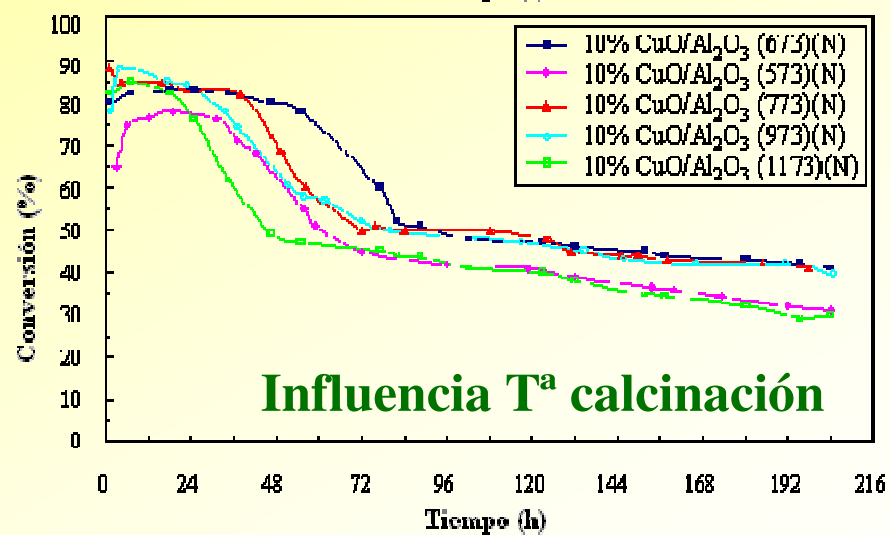
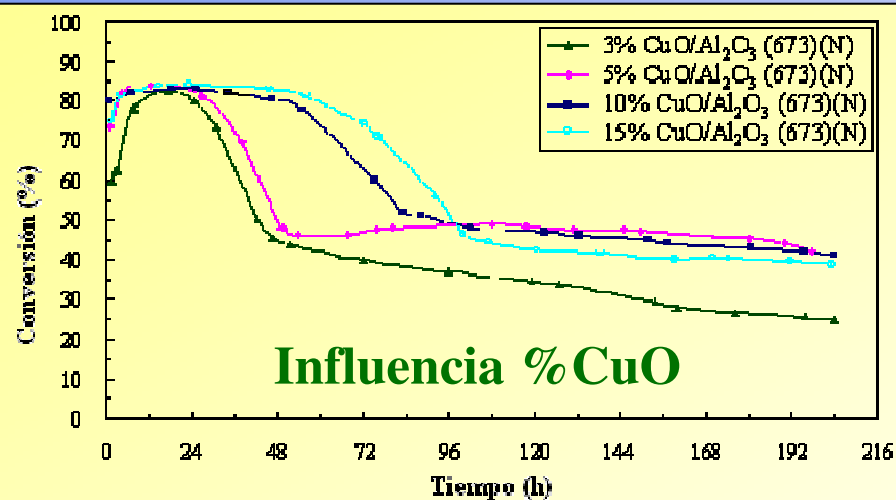
## SEM catalizador

### 10% CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(973) (N)

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



# Actividad catalítica catalizadores CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NORTON). Influencia del % CuO y de la T<sup>a</sup> calcinación.

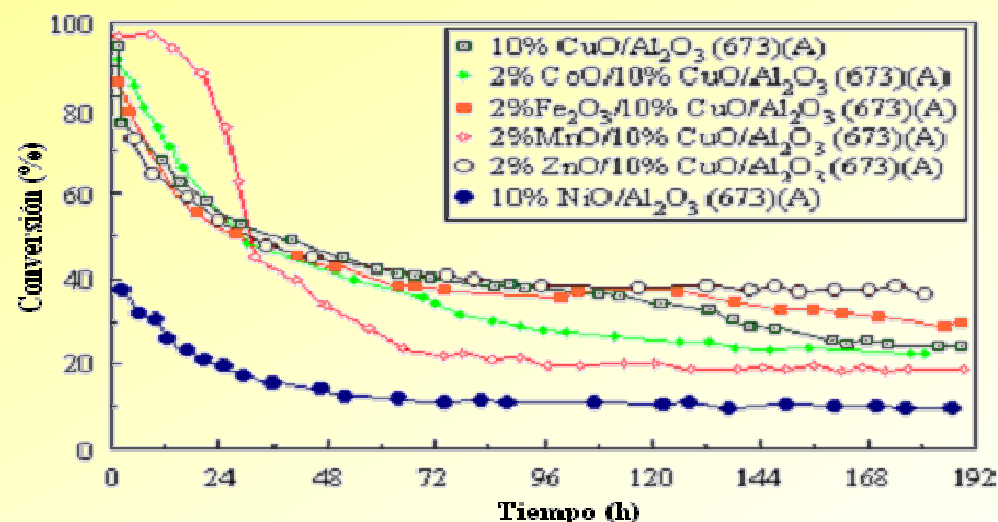


## Catalizadores monometálicos y bimetálicos sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALCOA), preparados por impregnación. Influencia del 2º catión promotor.

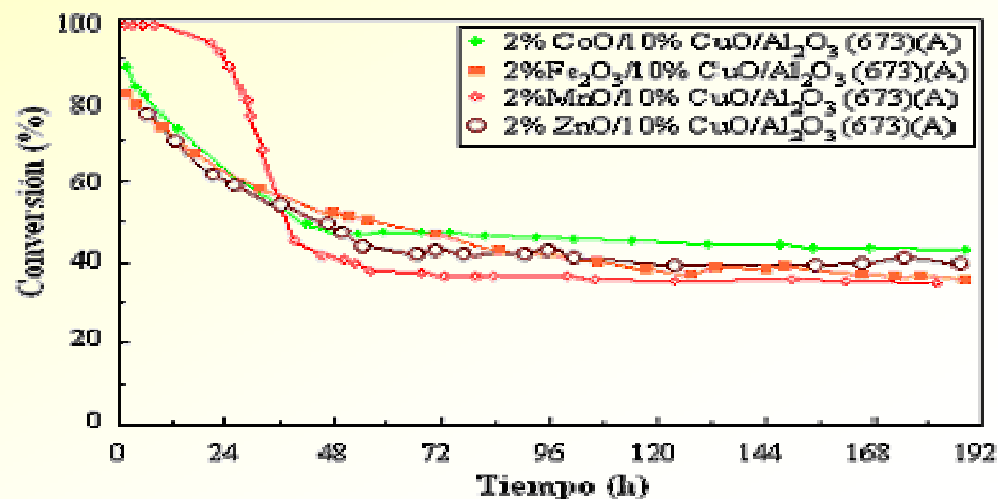
Catalizador	Área BE T (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro medio (nm)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)
$\gamma$ -Alúmina (A)	364,2	4,725	0,43
10% CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (A)	251,7	5,277	0,33
2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10% CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (A)	224,1	5,642	0,31
2% CoO/10% CuO / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (A)	251,9	5,273	0,33
2% MnO/10% CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (A)	231,1	5,350	0,31
2% ZnO/10% CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (A)	218,3	6,012	0,33
10% NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (A)	261,7	5,254	0,34
10% CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1173) (A)	236,4	5,365	0,34

# Actividad catalítica catalizadores mono y bimetálicos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALCOA). Influencia del 2º catión promotor y del pH de la disolución inicial.

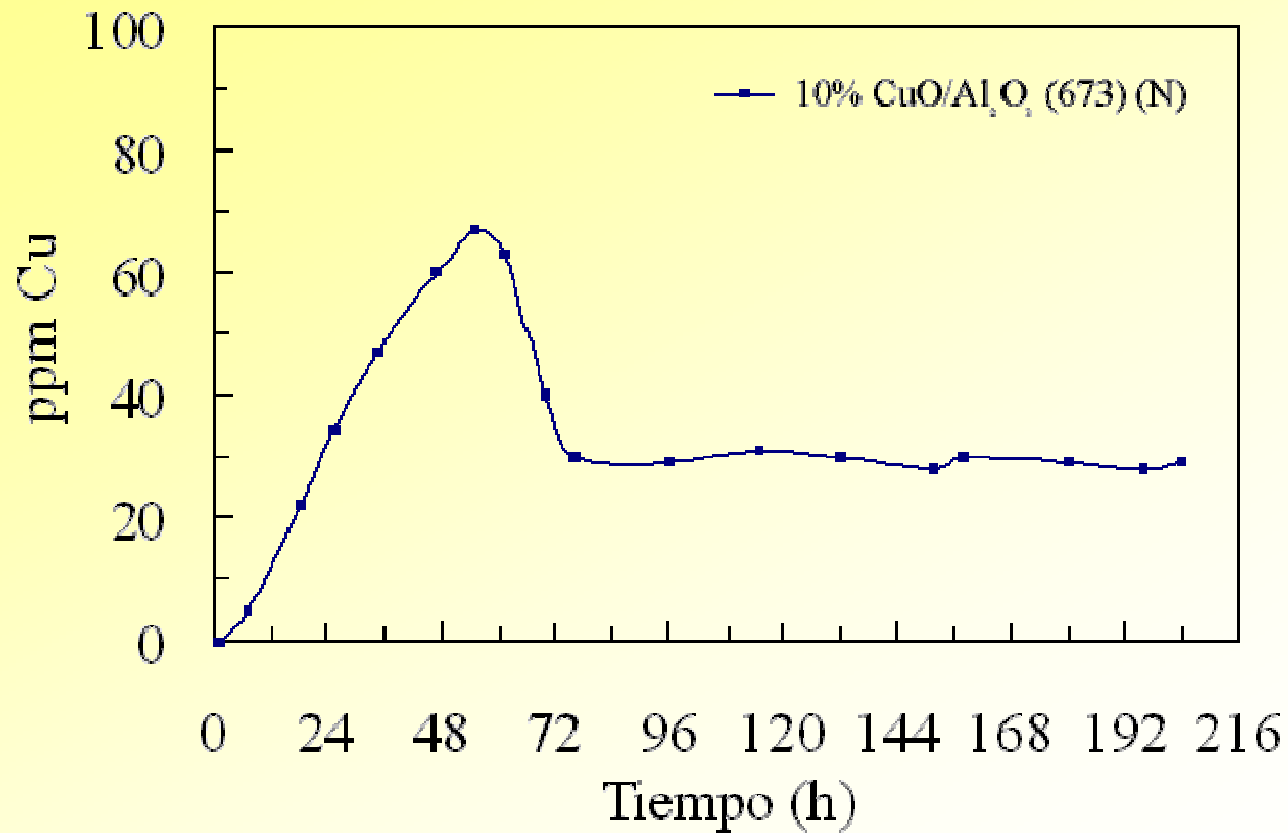
Influencia del segundo catión promotor



Influencia del pH de la disolución inicial



## Concentración de cobre en el efluente de salida del reactor para catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

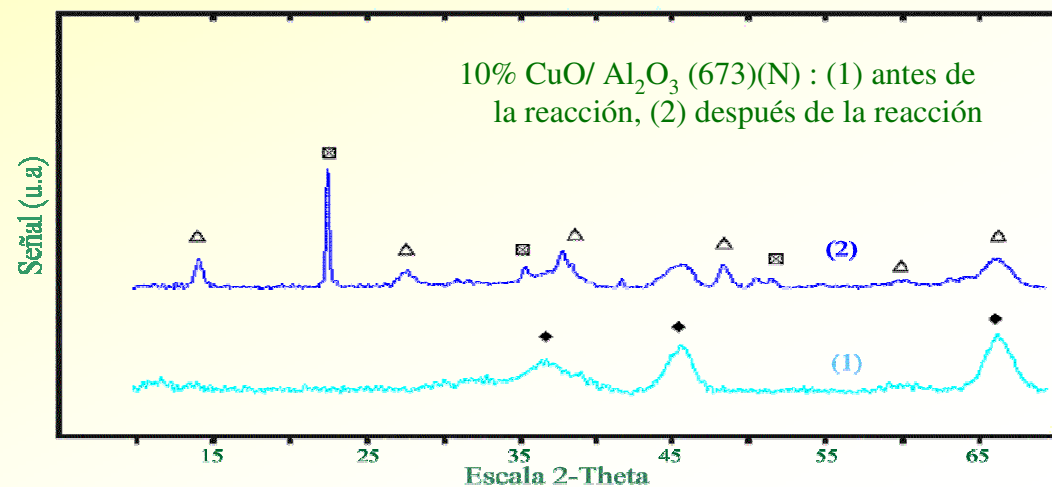
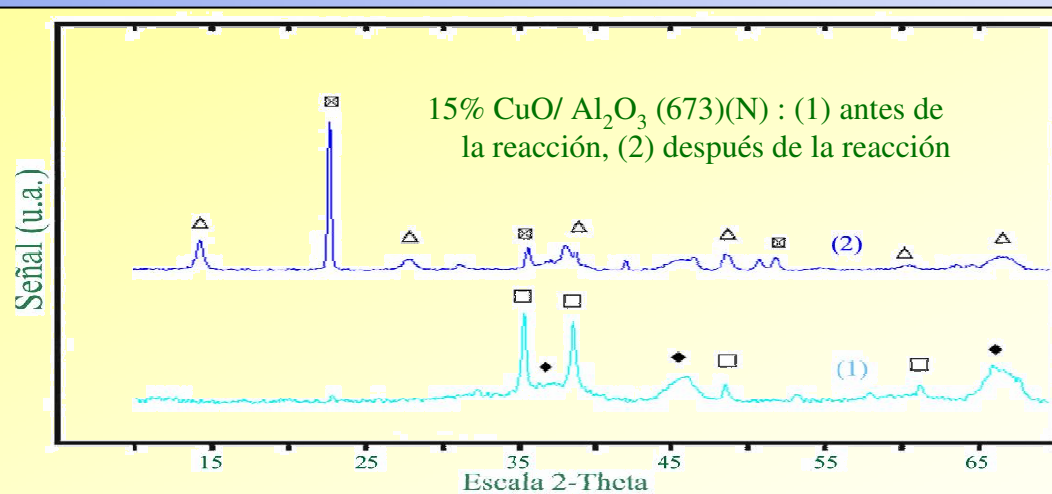


# Caracterización por XRD catalizadores CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NORTON), preparados por impregnación.

Catalizador	Antes de la reacción	Durante la reacción	Después de la reacción
3% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	$\gamma$	$\gamma$ +M+B	$\gamma$ +M+B
5% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	$\gamma$	$\gamma$ +M+B	$\gamma$ +M+B
10% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	$\gamma$	$\gamma$ +M+B+T	$\gamma$ +M+B
15% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673) (N)	$\gamma$ +T	$\gamma$ +M+B+T	$\gamma$ +M+B
10% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (573) (N)	$\gamma$	$\gamma$ +M+B+T	$\gamma$ +M+B
10% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (773) (N)	$\gamma$ +S <sup>i</sup>	$\gamma$ +M+B+T	$\gamma$ +M+B
10% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (973) (N)	$\gamma$ +S <sup>i</sup>	$\gamma$ +M+B+T+S <sup>i</sup>	$\gamma$ +M+B+S <sup>i</sup>
10% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1173) (N)	$\gamma$ +S	$\gamma$ +M+B+T+S	$\gamma$ +M+B+S

◆  $\gamma$  =  $\gamma$ -Alúmina, □ T = Tenorita (CuO),

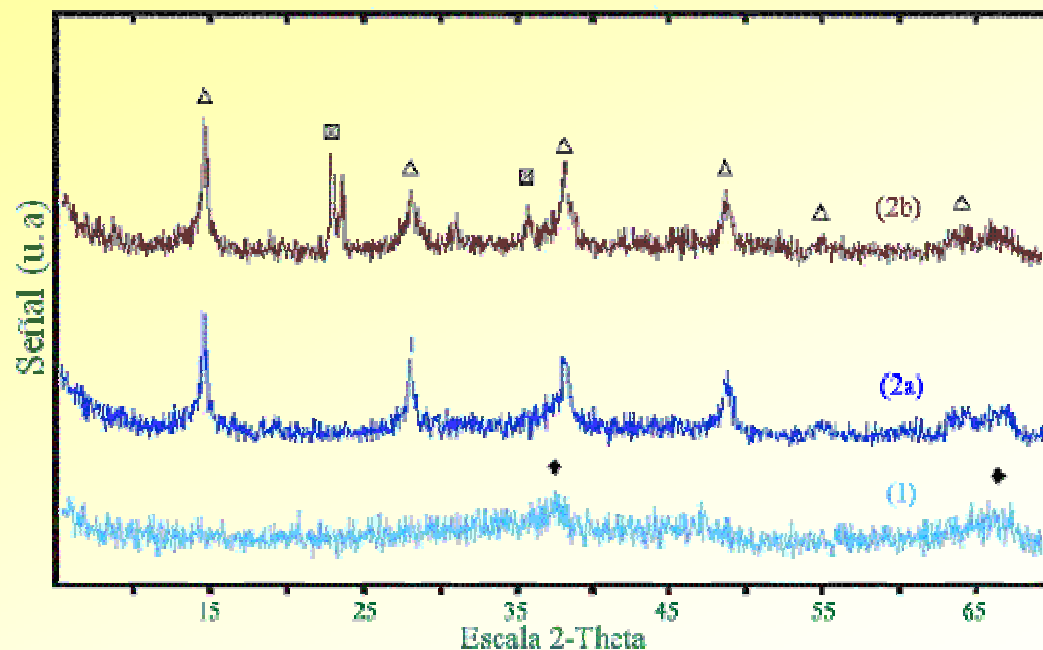
△ B = Boehmite (AlOOH), ⊠ M = Moolooite (CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · n·H<sub>2</sub>O)



# Caracterización por XRD catalizadores mono y bimetalicos sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALCOA), preparados por impregnación.

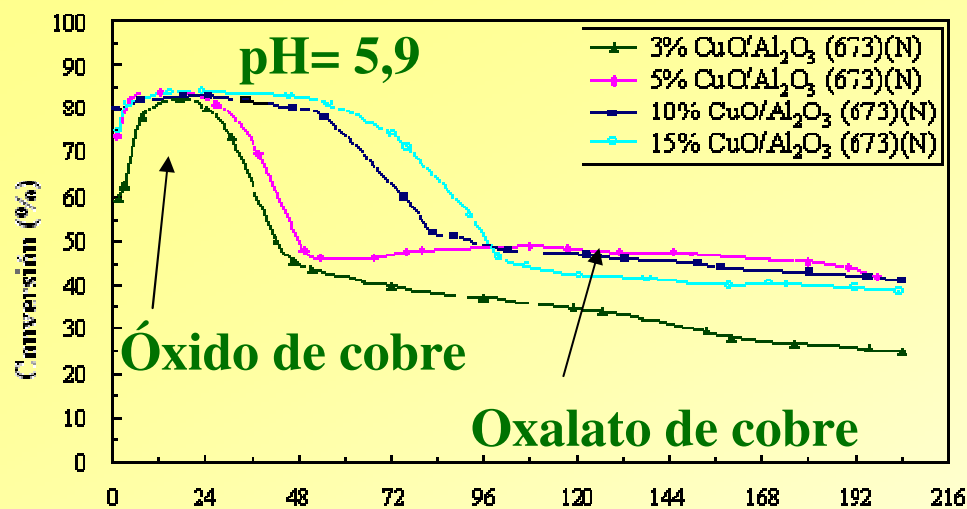
Catalizador	pH= 5,9		pH= 10	
	Antes de la reacción	Después de la reacción	Antes de la reacción	Después de la reacción
10% CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (673) (A)	$\gamma$	$\gamma$ +B	$\gamma$	$\gamma$ +M+B
10% CuO/2%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$	$\gamma$ +B	$\gamma$	$\gamma$ +M+B
10% CuO/2%CoO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$	$\gamma$ +B	$\gamma$	$\gamma$ +M+B
10% CuO/2%MnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$	$\gamma$ +B	$\gamma$	$\gamma$ +M+B
10% CuO/2%ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$	$\gamma$ +B	$\gamma$	$\gamma$ +M+B
10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (673) (A)	$\gamma$	$\gamma$ +B	$\gamma$	$\gamma$ +B

◆  $\gamma$  =  $\gamma$ -Alúmina, □ T = Tenorita (CuO) ◻ M = Moolooite ( $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )  
 △ B = Boehmite ( $\text{AlOOH}$ ),



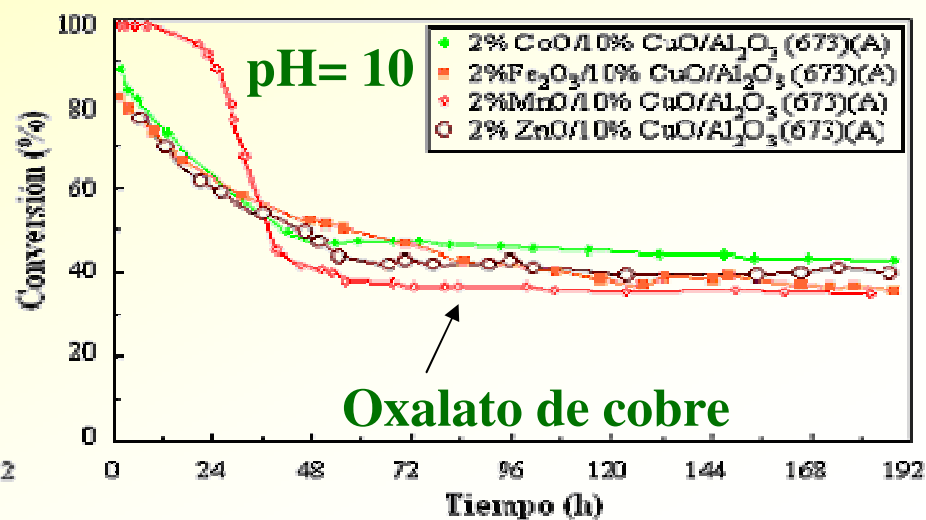
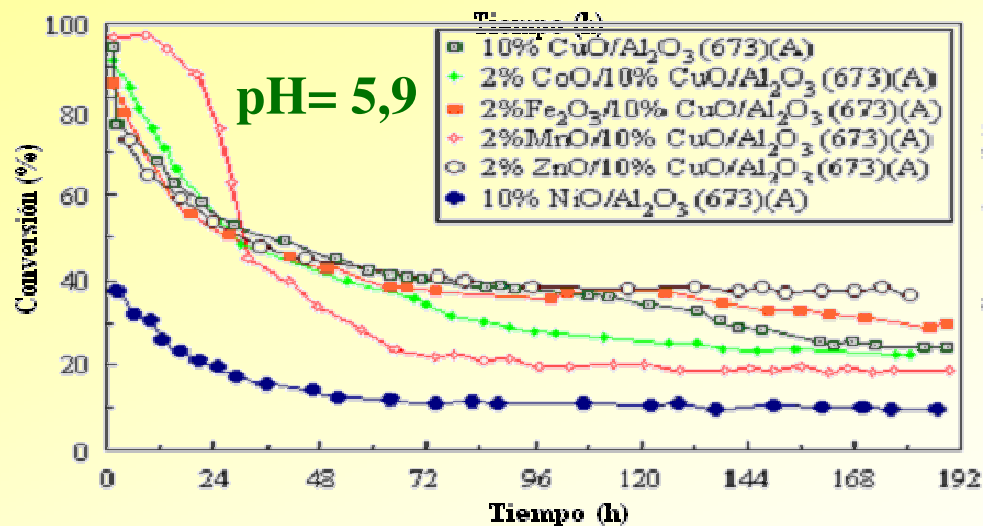
2% ZnO/10% CuO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (673)(A) : (1) antes de la reacción, (2a) después de la reacción pH=5,9, (2b) después de la reacción pH=10

# Mecanismo de desactivación de catalizadores de óxidos metálicos sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



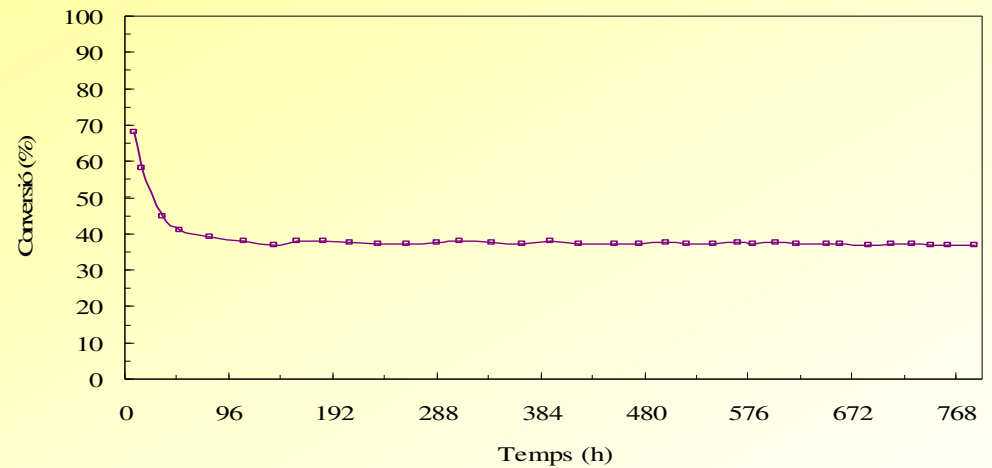
## • Desactivación de catalizadores:

- Solubilización óxidos metálicos
- Formación Oxalato de cobre
- Transformación del soporte.



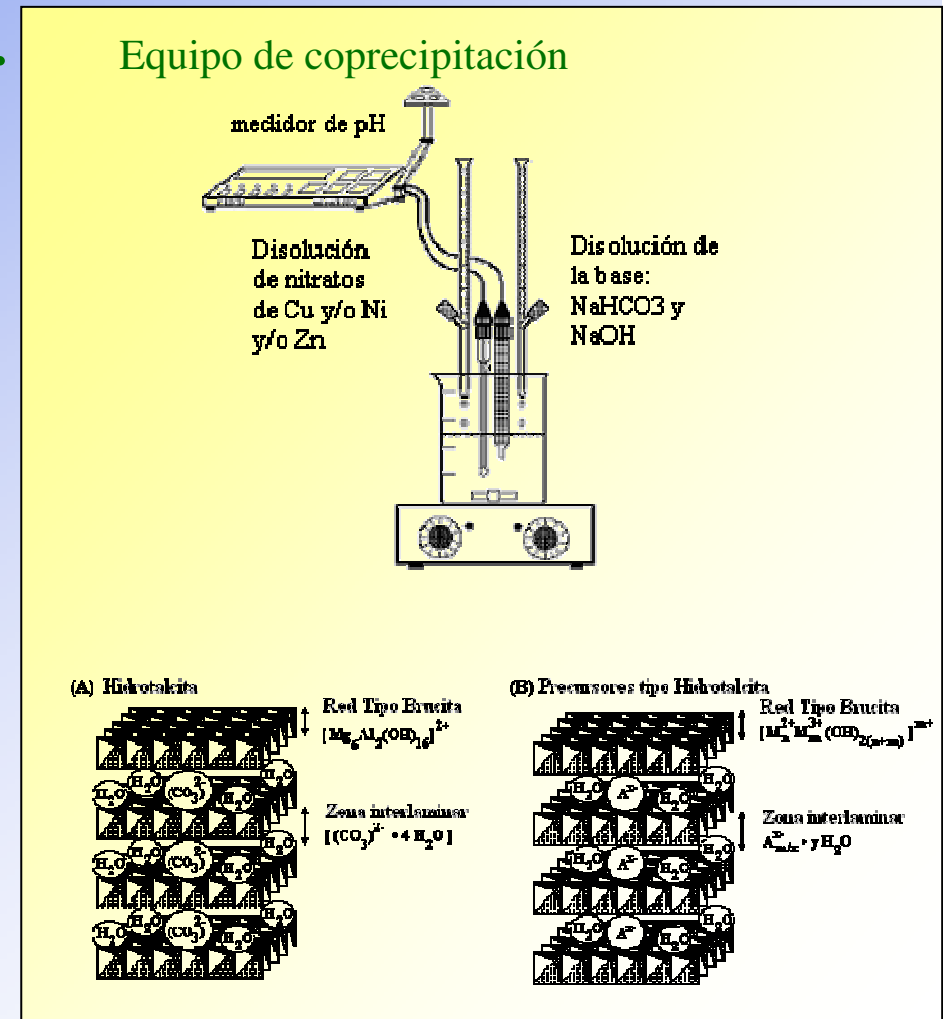
# Estudio de nuevas fases activas ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ).

- Estudio de nuevas fases activas:
  - Aluminato de cobre  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$



# PREPARACIÓN CATALIZADORES POR EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN VÍA PRECURSOR HIDROTALCITA

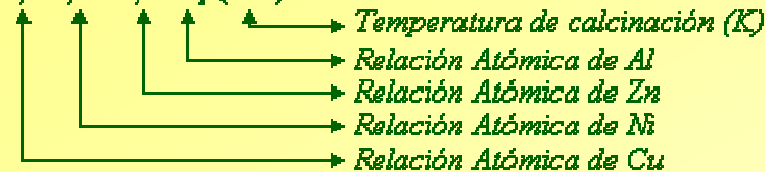
- Coprecipitación a pH constante para obtención de precursores tipo Hidrotalcita.
- Preparación de la disolución de nitratos de Cobre y/o Níquel y/o Zinc, y Aluminio.
- Preparación de la disolución de la base a utilizar:  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .
- Proceso de coprecipitación adicionando la disolución de nitratos y controlando el pH con la adición de la base, bajo agitación.
- Calcinación del precursor a la temperatura deseada para la obtención del catalizador.



# Catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita. Tª calcinación de 373 a 1173 K.

## • Nomenclatura utilizada

HT[0,5/0,25/0,25/2] (973)



Precursor vía Hidrotalcita		Relación Cu/Ni/Zn/Al				Precursor vía Hidrotalcita		Relación Cu/Ni/Zn/Al			
HT [Cu/Ni/Zn/Al]	Cu	Ni	Zn	Al	HT [Cu/Ni/Zn/Al]	Cu	Ni	Zn	Al		
HT [1/0/0/2]	1	0	0	2	HT [0,75/0/0,25/2]	0,75	0	0,25	2		
HT [3/0/0/1]	3	0	0	1	HT [0,5/0/0,5/2]	0,5	0	0,5	2		
HT [0/1/0/2]	0	1	0	2	HT [0,25/0/0,75/2]	0,25	0	0,75	2		
HT [0/3/0/1]	0	3	0	1	HT [0/0,75/0,25/2]	0	0,75	0,25	2		
HT [0/0/1/2]	0	0	1	2	HT [0/0,5/0,5/2]	0	0,5	0,5	2		
HT [0,75/0,25/0/2]	0,75	0,25	0	2	HT [0/0,25/0,75/2]	0	0,25	0,75	2		
HT [0,6/0,4/0/2]	0,6	0,4	0	2	<u>HT [0,5/0,25/0,25/2]</u>	<u>0,5</u>	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>2</u>		
HT [0,5/0,5/0/2]	0,5	0,5	0	2							
HT [0,4/0,6/0/2]	0,4	0,6	0	2							
HT [0,25/0,75/0/2]	0,25	0,75	0	2							

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS PARA CARACTERIZAR LAS HIDROTALCITAS

- DETERMINACIÓN DEL ÁREA BET
- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)
- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)
- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)
- DESCOMPOSICIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

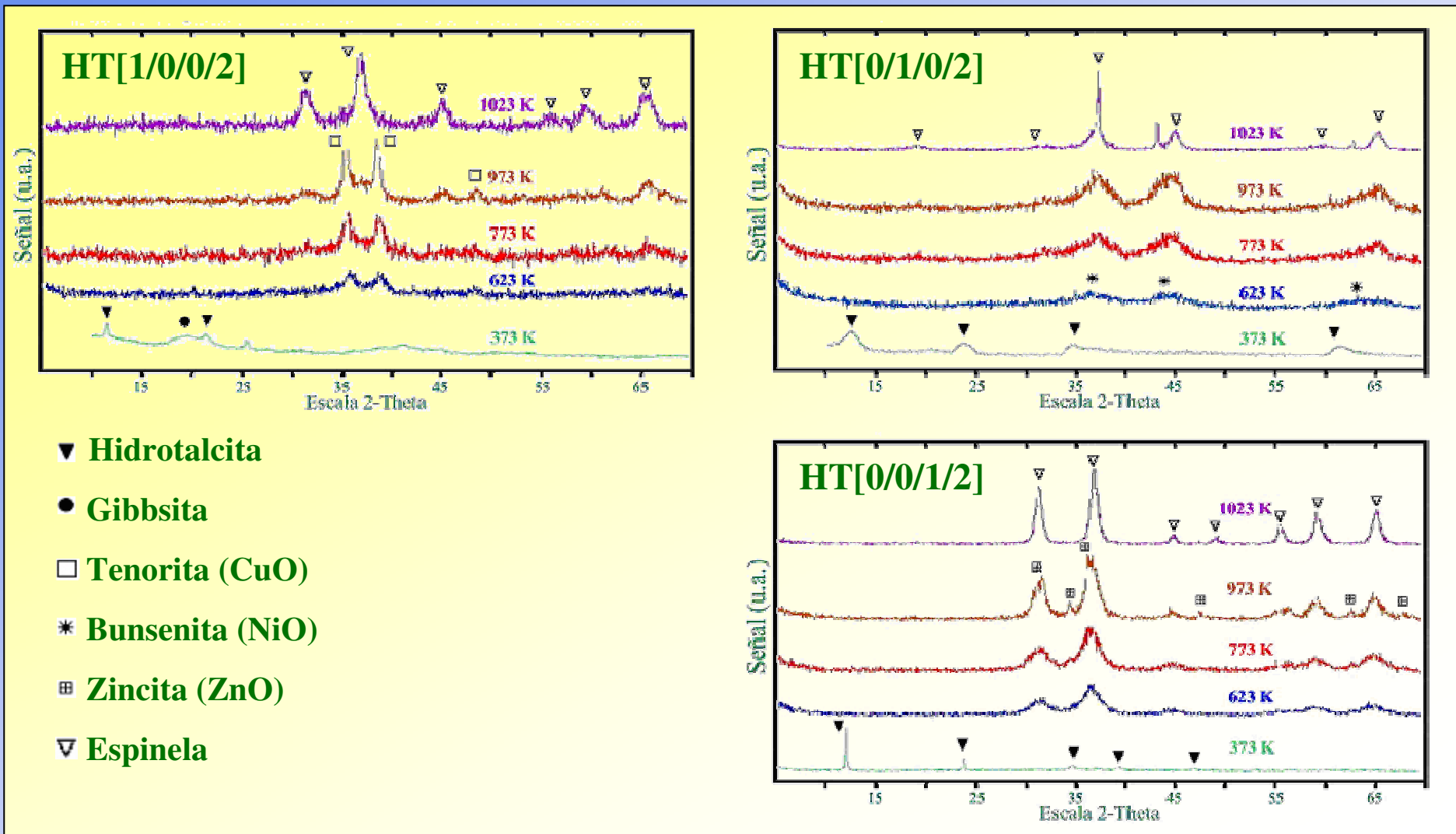
# Caracterización por DRX catalizadores de Cu y/o Ni y/o Zn, y Al preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

Precursor HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Temperatura de Calcinación (K)					Precursor HT[Cu/Ni/Zn/AL]	Temperatura de Calcinación (K)				
	373 K	623K	773K	973K	1023K		373 K	623K	773K	973K	1023K
HT[3/0/0/1]	HT+Ma IIT+Ma	T+Ma	T	T	T+S	HT[0,75/0/0,25/2]	HT	Z+S	T+S	T+S	S
HT[2/0/0/1]	+Ge	T	T	T	T+S	HT[0,5/0/0,5/2]	HT	Z+S	T+S	T+S	S
IIT[1/0/0/2]	HT+Ma +Gi	T	T	T+S	S	HT[0,25/0/0,75/2]	HT	Z+S	T+S	T+S	S
HT[0/3/0/1]	HT	N	N	N	N + Si	HT[0/0,75/0,25/2]	A	N	N+S	N+S	S
HT[0/1/0/2]	HT	N	N	N - Si	Ni + S	HT[0/0,5/0,5/2]	A	N-Z+S	N+Z+S	N+S	S
HT[0/0/1/2]	HT	Z + Si	Z + S	Z + S	S	HT[0/0,25/0,75/2]	HT	HT + Z	S + Z	Z + S	S
HT[0,75/0,25/0/2]	A	T+S+N	T+S	T+S	S	HT[0,5/0,25/0,25/2]	HT	N-T+S	N+T+S	T+S	S
HT[0,6/0,4/0/2]	A	N+T+S	N+T+S	T + S	S						
HT[0,5/0,5/0/2]	A	T+S	T+S	T+S	S						
HT[0,4/0,6/0/2]	A	N+T+S	N+S	S	S						
HT[0,25/0,75/0/2]	A	N+S	N+S	S	S						

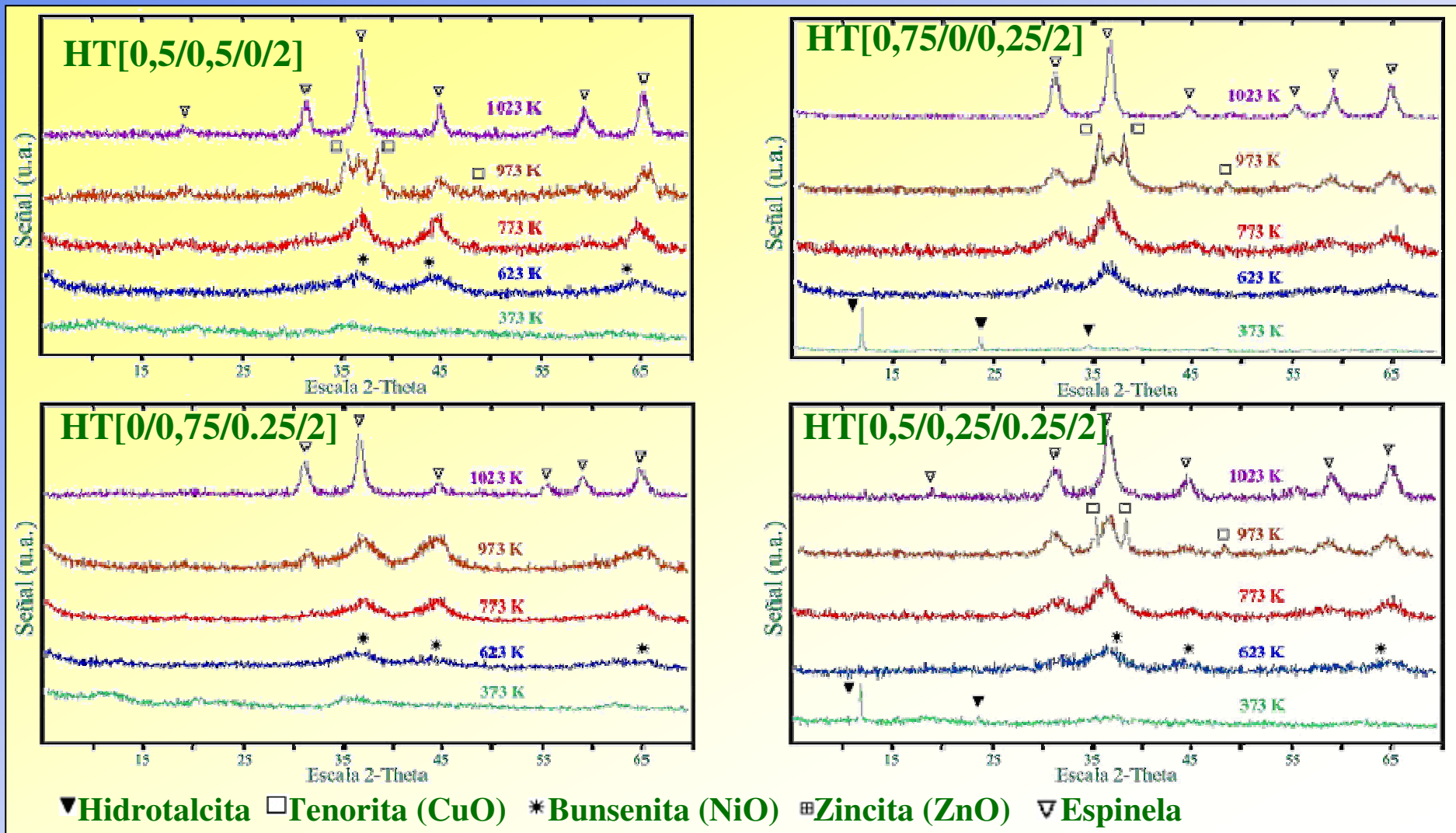
A = Amorfa ; Gi = Gibbsita (AlOOH); Ge = Gerhardtita (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>); M = Malaquita (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>)

T = Tenorita (CuO); N = Bunsenita (NiO); Z = Zincita (ZnO); S = Espinel; HT = Hidrotalcita

# Evolución de las fases cristalinas de las hidrotalcitas HT[1/0/0/2], HT[0/1/0/2] y HT[0/0/1/2], a distintas T<sup>a</sup> de calcinación.



# Evolución de las fases cristalinas de las hidrotalcitas HT[0.5/0,5/0/2], HT[0,75/0,25/0/2], HT[0/0,75/0,25/2] y HT[0,5/0,25/0,25/2], a distintas T<sup>a</sup> de calcinación.



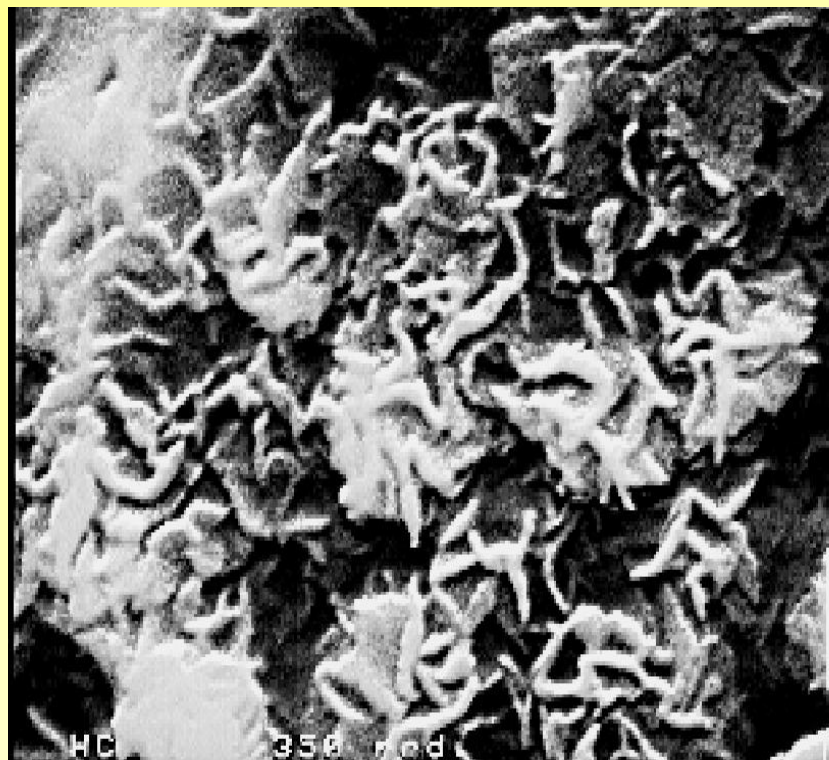
## Caracterización de área BET a diferentes temperaturas de los catalizadores preparados vía intermedio tipo hidrotalcita.

Catalizador	Temperatura de Calcinación (K)					
	373	623	773	973	1023	1173
HT[Cu/Ni/Zn/AL]						
HT[3/0/0/1]	45	55	58	50	45	15
HT[2/0/0/1]	75	73	70	58	51	23
HT[1/0/0/2]	180	220	225	145	138	30
HT[0/3/0/1]	19	115	110	85	83	25
HT[0/2/0/1]	60	130	140	125	119	30
HT[0/1/0/2]	90	190	210	85	86	33
HT[0/0/1/2]	30	150	152	80	60	3
HT[0,75/0,25/0/2]	37	163	180	98	91	29
HT[0,6/0,4/0/2]	57	177	179	107	87	30
HT[0,5/0,5/0/2]	42	155	170	87	82	26

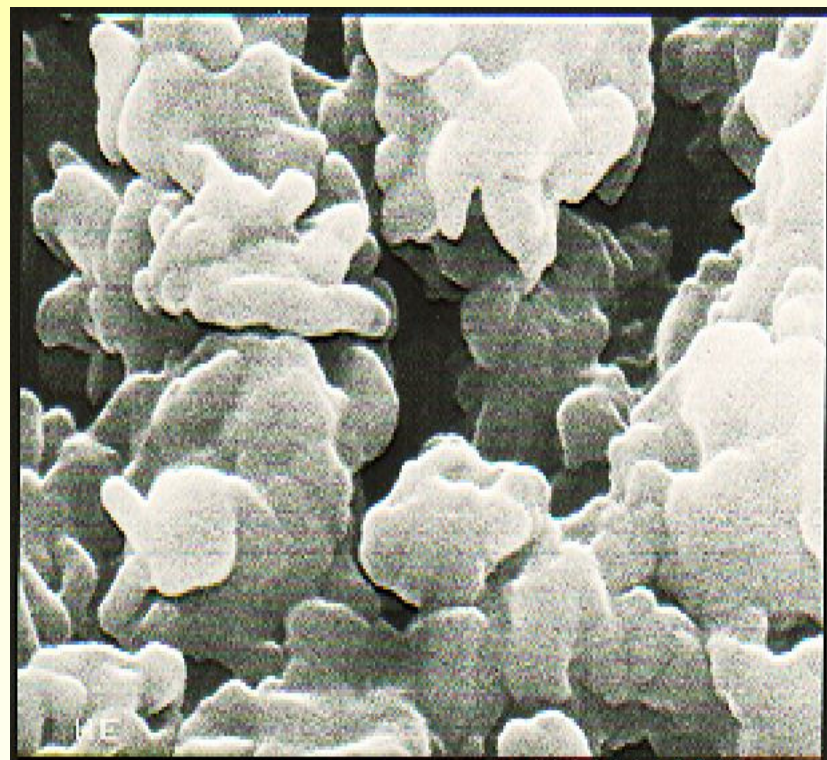
Catalizador	Temperatura de Calcinación (K)					
	373	623	773	973	1023	1173
HT[Cu/Ni/Zn/AL]						
HT[0,4/0,6/0/2]	59	179	181	109	89	32
HT[0,25/0,75/0/2]	40	167	171	102	95	30
HT[0,75/0/0,25/2]	64	184	186	114	94	37
HT[0,5/0/0,5/2]	50	170	172	100	80	23
HT[0,25/0/0,75/2]	41	161	163	91	71	14
HT[0/0,75/0,25/2]	58	178	180	108	88	31
HT[0/0,5/0,5/2]	45	165	167	95	75	18
HT[0/0,25/0,75/2]	33	153	155	83	63	6
HT[0,5/0,25/0,25/2]	49	169	171	99	79	22

# Caracterización por SEM de los catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

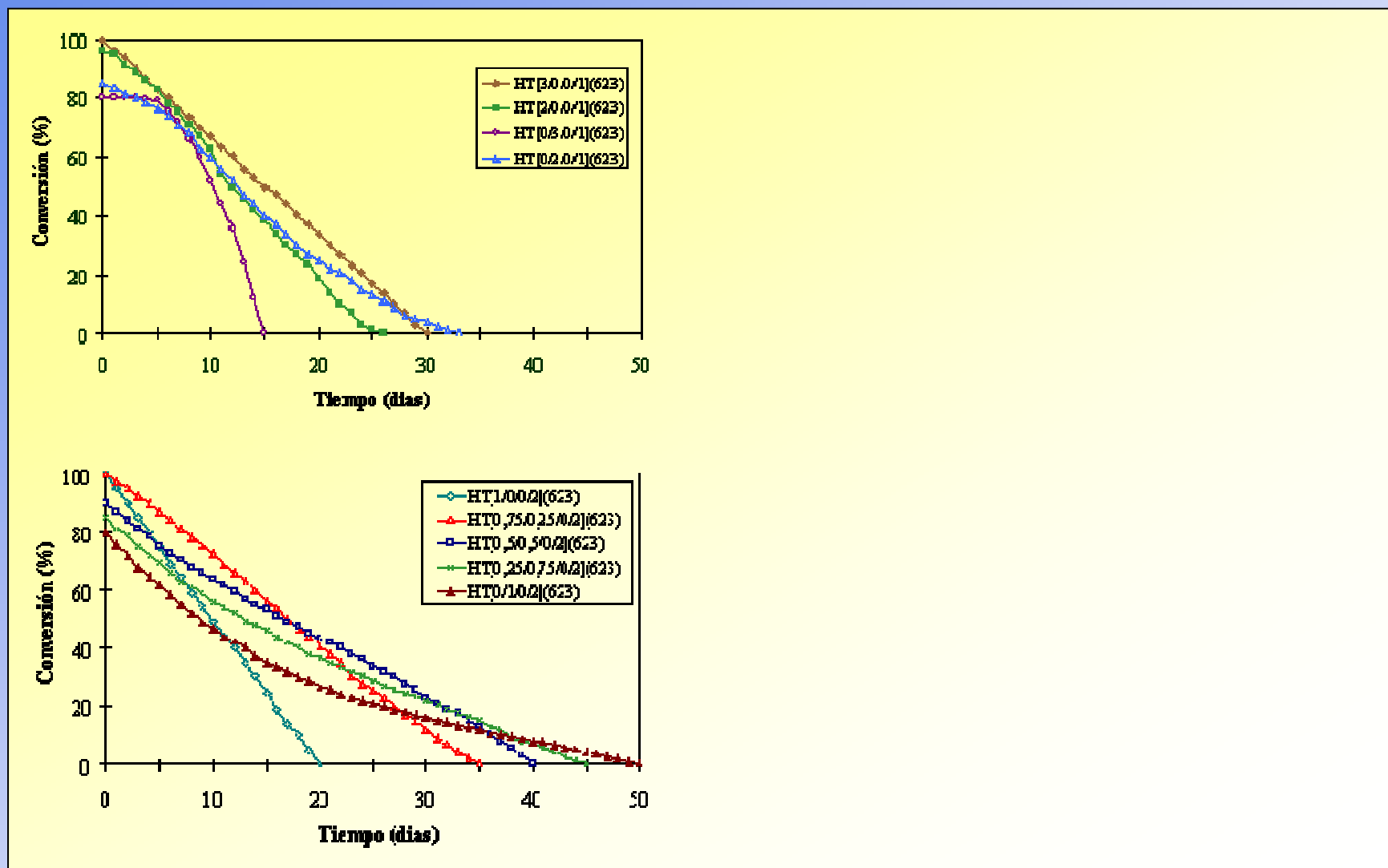
HT [3/0/0/1] (373)



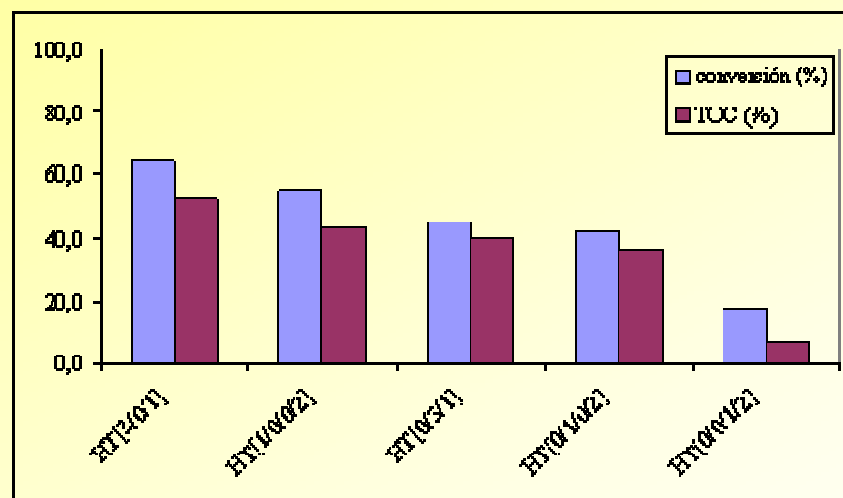
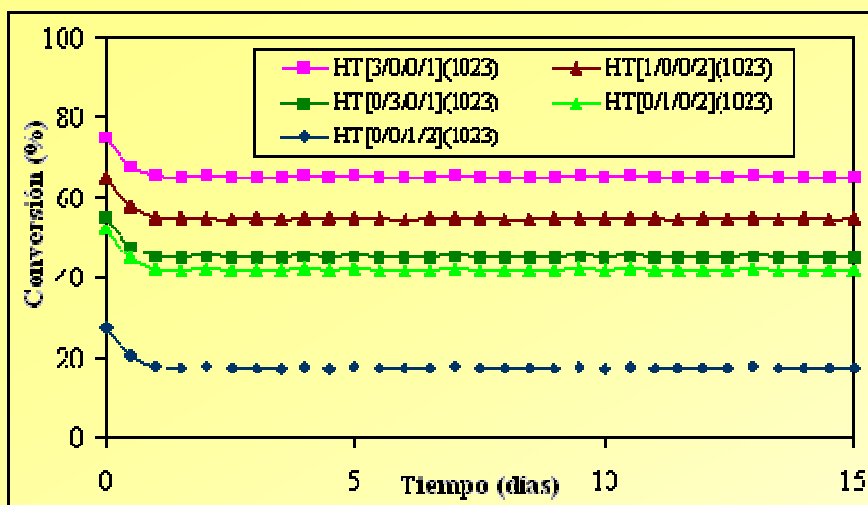
HT [3/0/0/1] (1023)



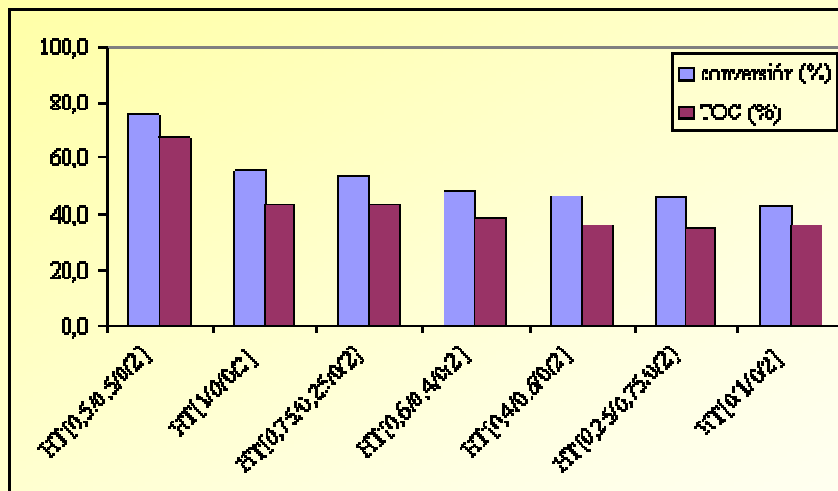
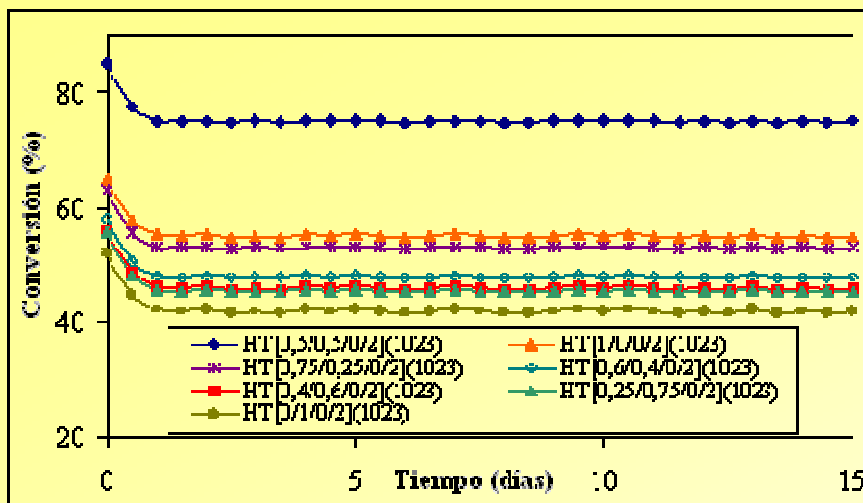
# Conversión de fenol para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita. (reactor Trickle)



# Conversión de fenol en Reactor Trickle para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

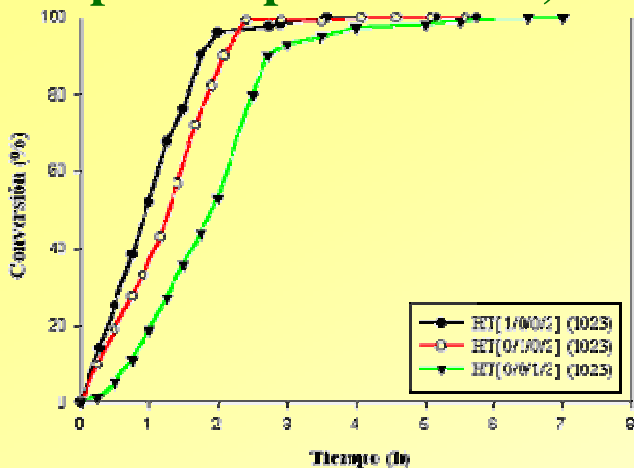


# Conversión de fenol en Reactor Trickle para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

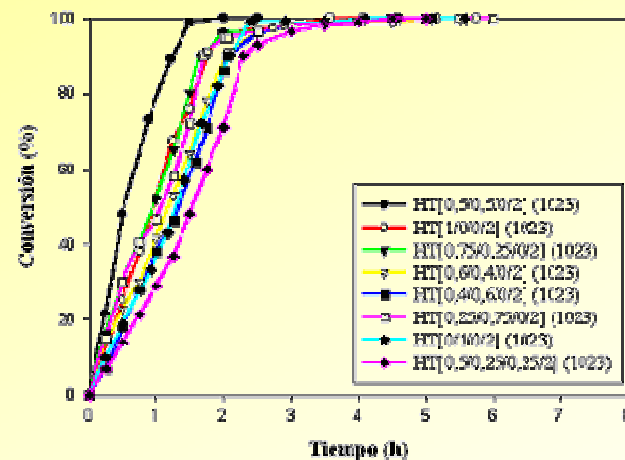


# Conversión de fenol en Reactor Semibatch para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

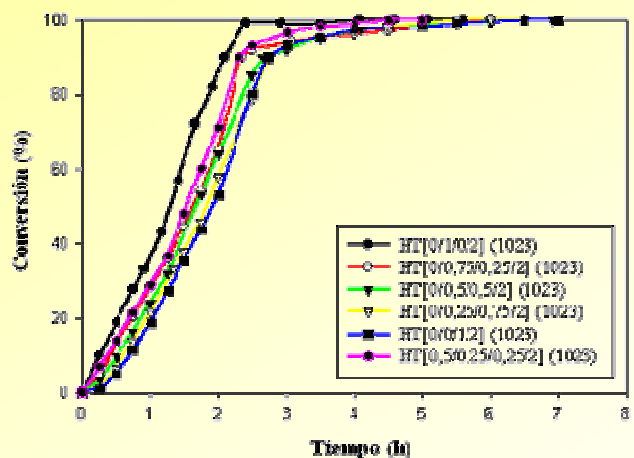
## Espinelas puras de Cu, Ni o Zn



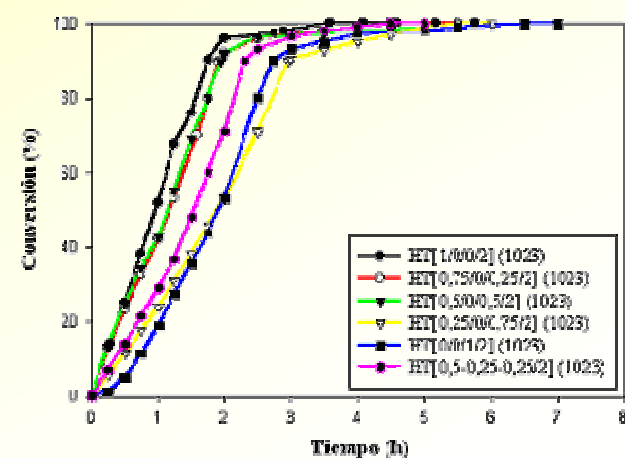
## Espinelas mixtas de Cu y Ni



## Espinelas mixtas de Ni y Zn

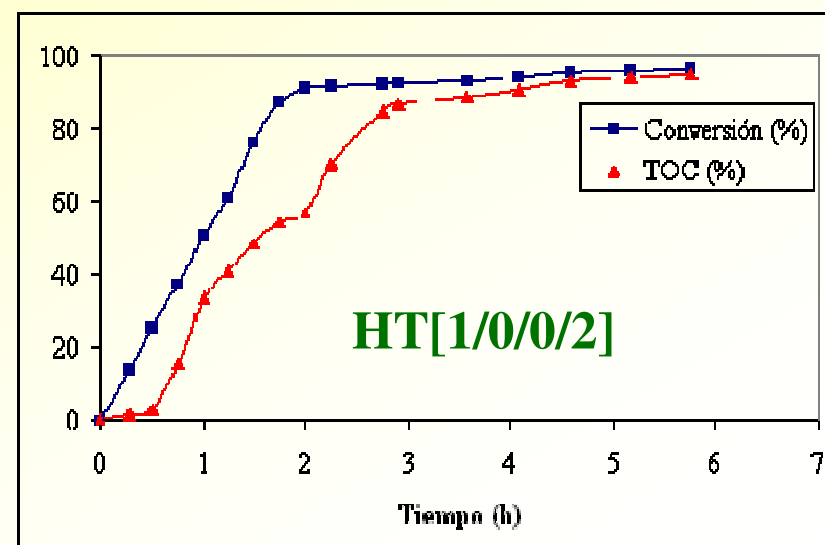
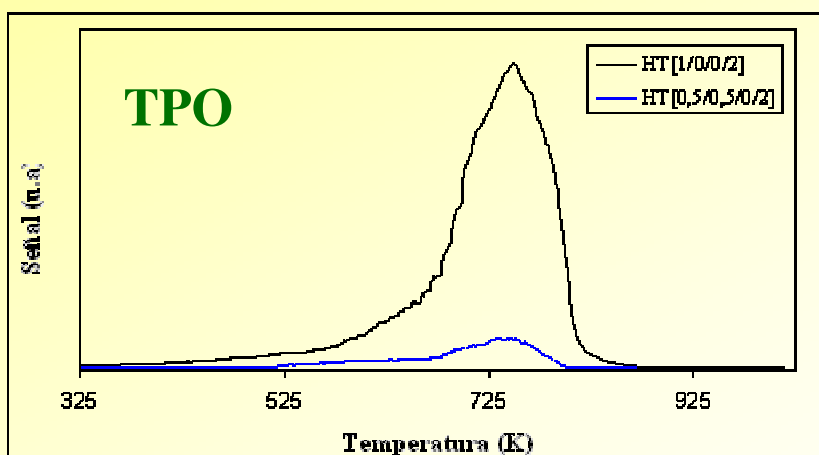
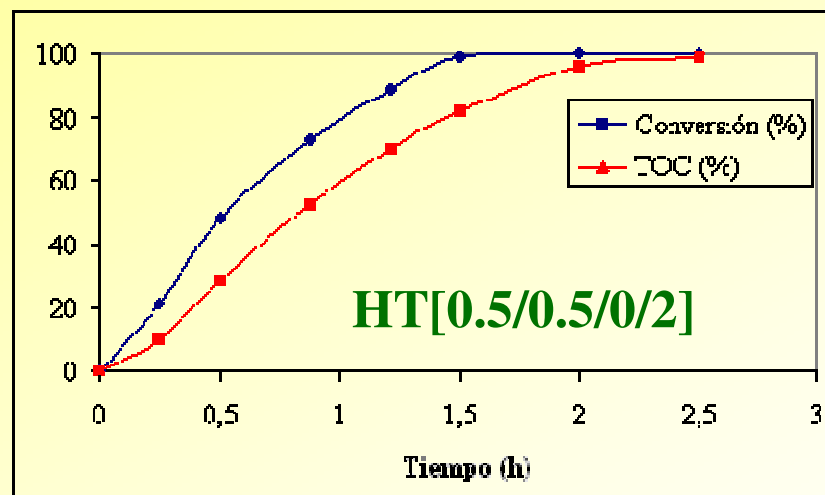
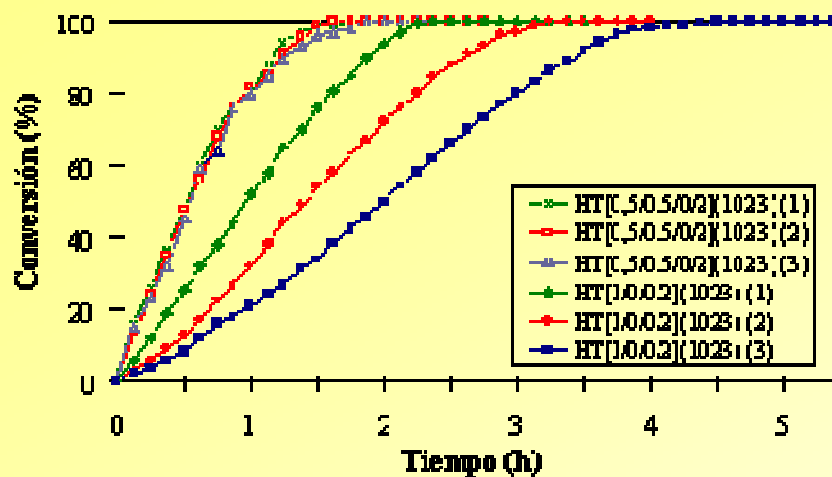


## Espinelas mixtas de Cu y Zn

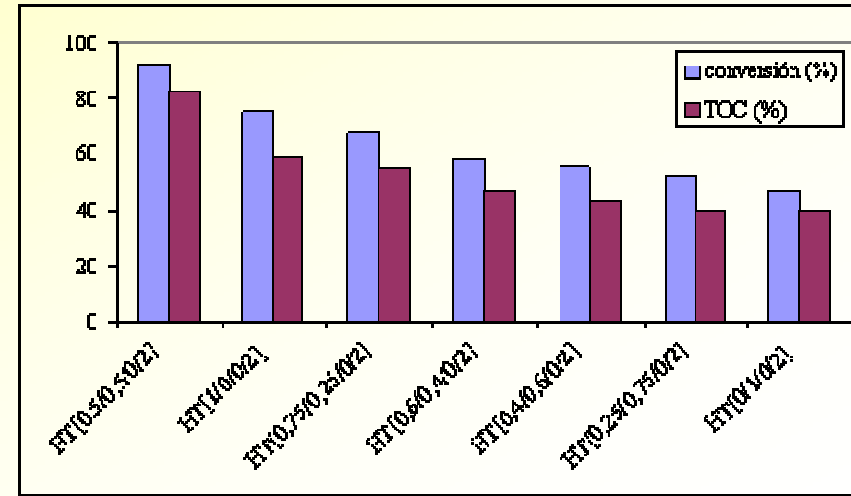
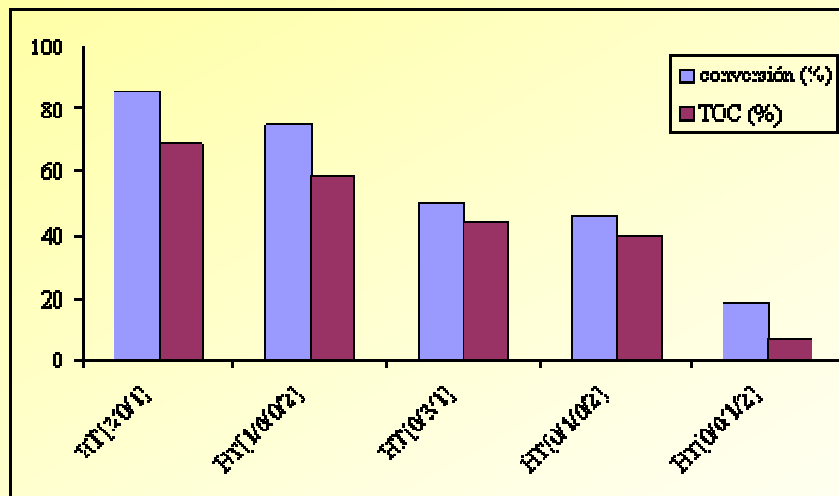
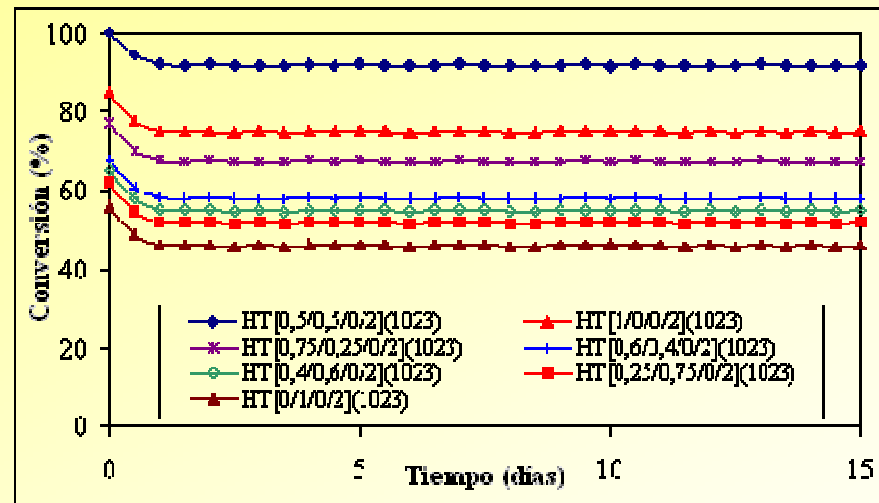
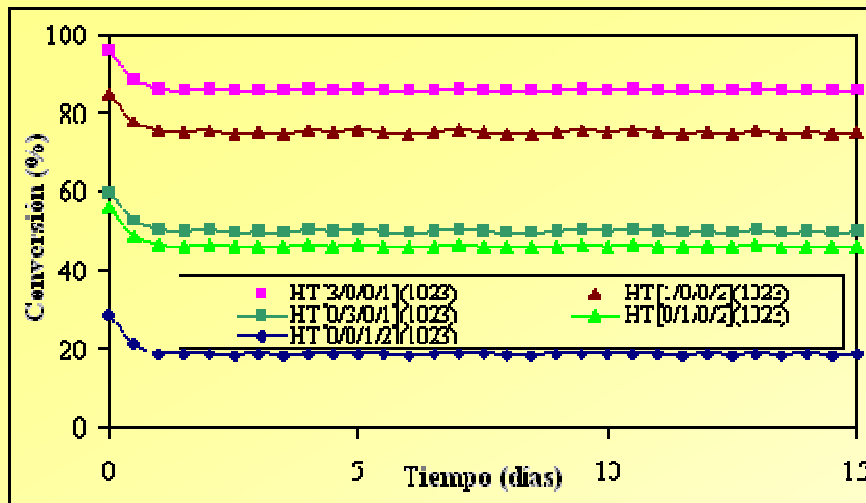


# Estabilidad en la conversión del fenol de los catalizadores HT[1/0/0/2](1023) y HT[0,5/0,5/0/2](1023). Reactor Semibatch.

## Test de estabilidad

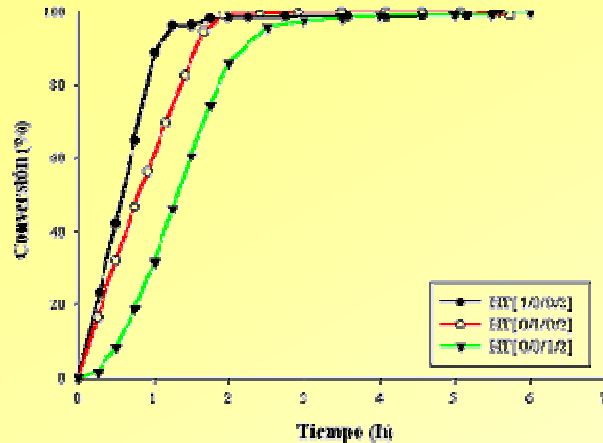


# Conversión de 2-clorofenol en Reactor Trickle para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

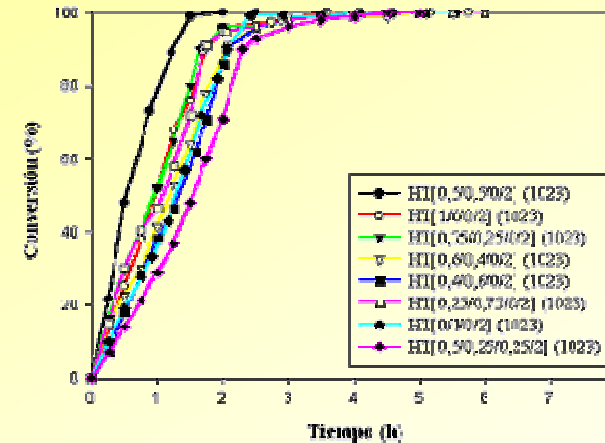


# Conversión de 2-clorofenol en Reactor Semibatch para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

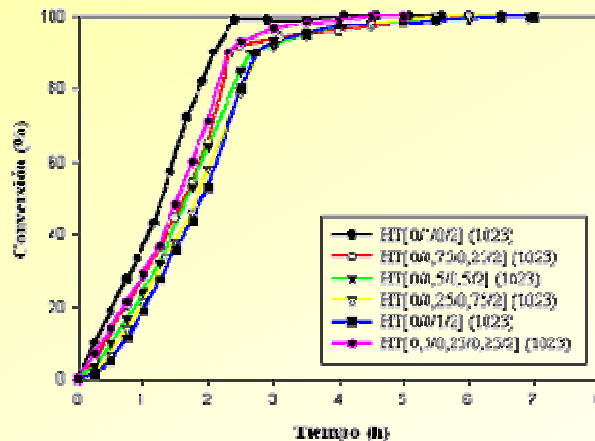
## Espinelas puras de Cu, Ni o Zn



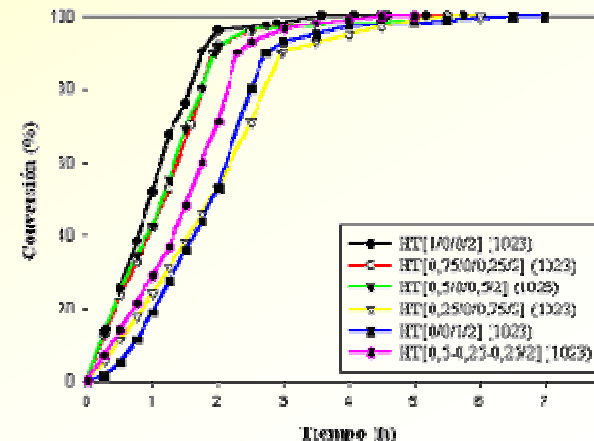
## Espinelas mixtas de Cu y Ni



## Espinelas mixtas de Ni y Zn

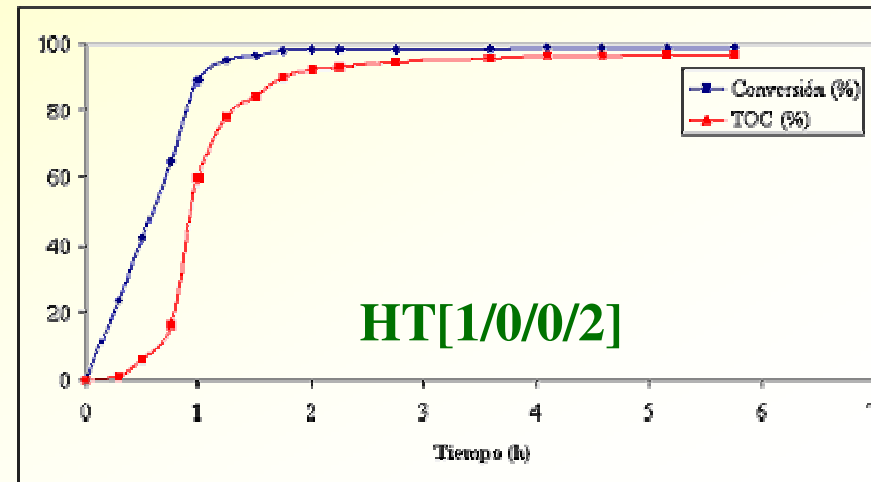
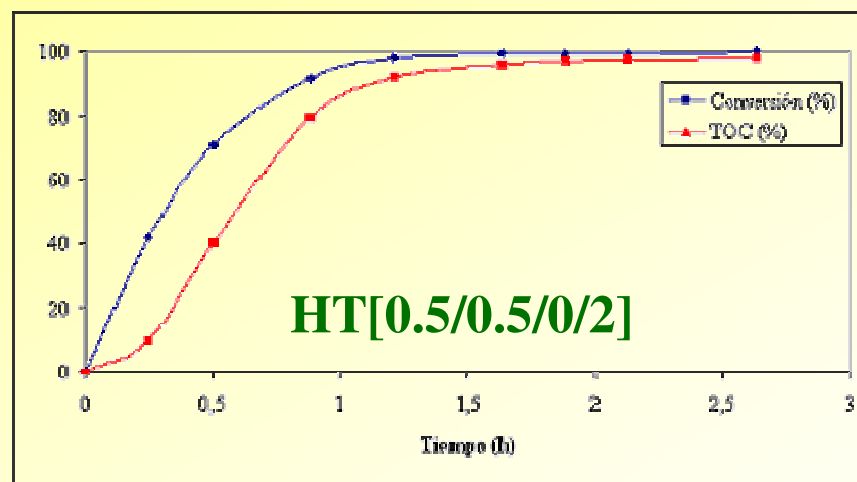
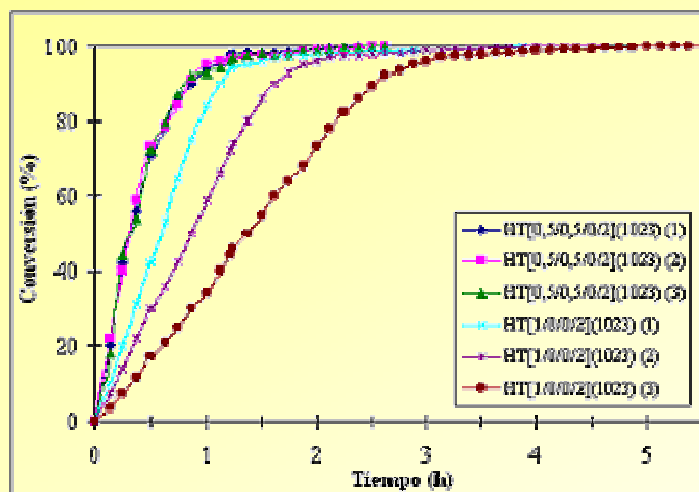


## Espinelas mixtas de Cu y Zn

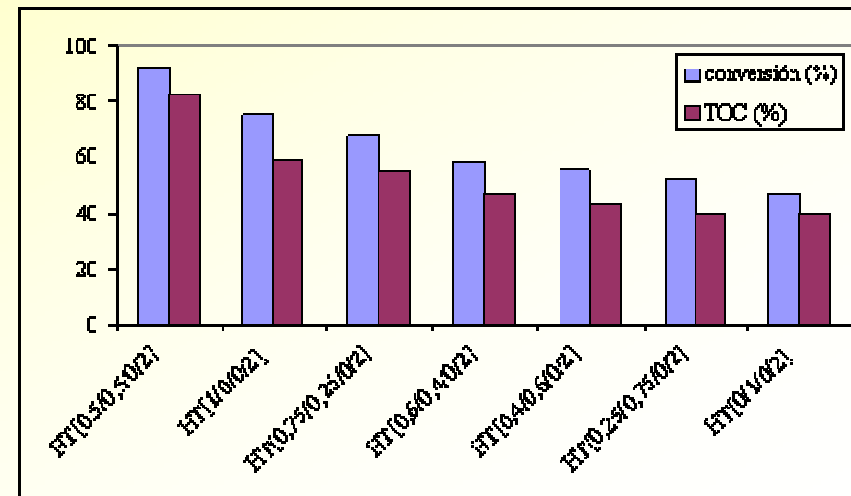
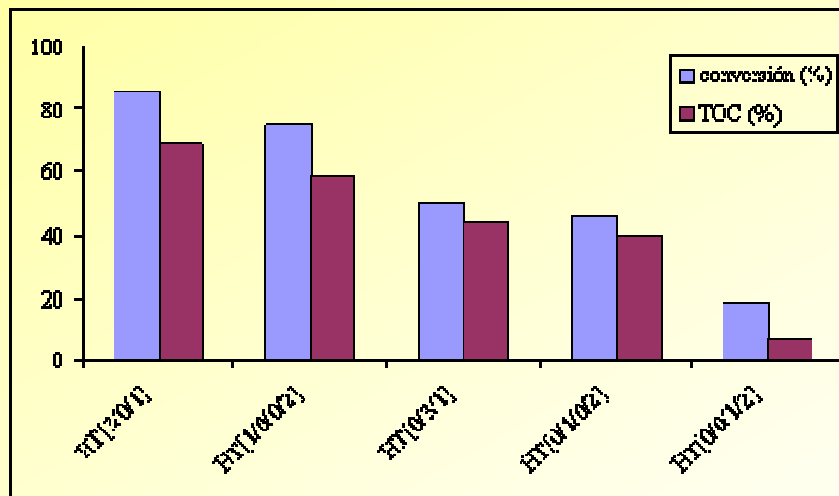
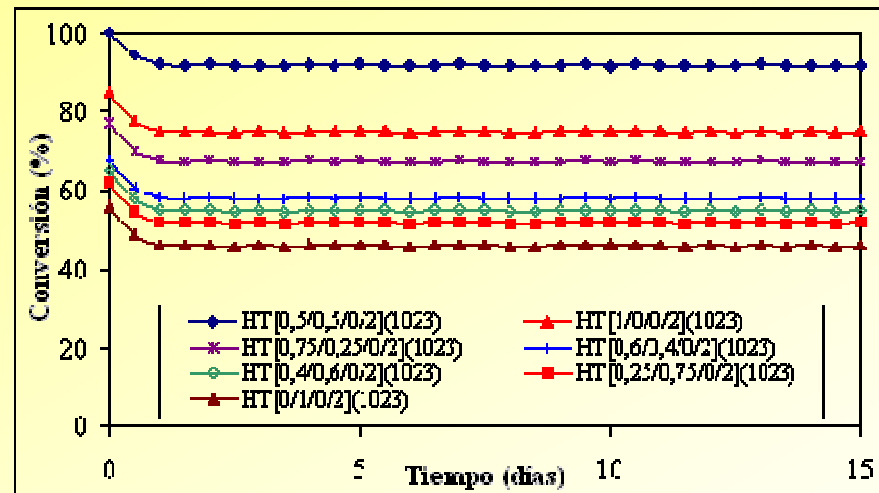
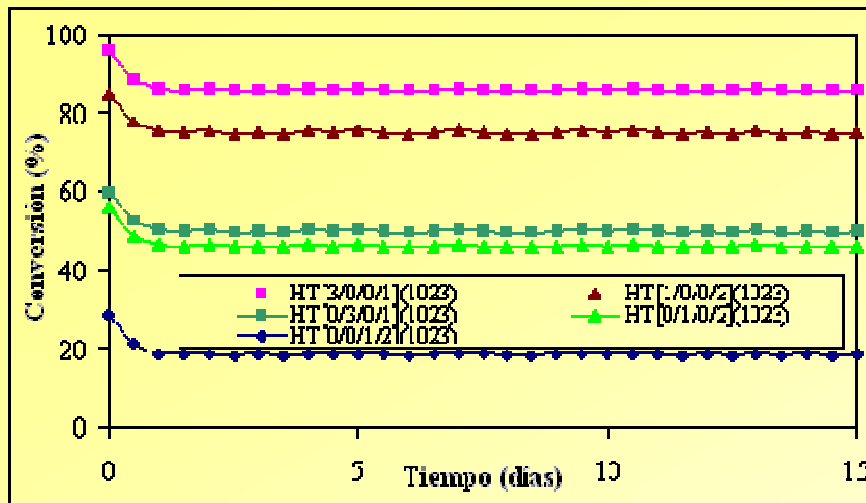


# Estabilidad en la conversión del 2-clorofenol de los catalizadores HT[1/0/0/2](1023) y HT[0,5/0,5/0/2](1023). Reactor Semibatch.

## Test de estabilidad



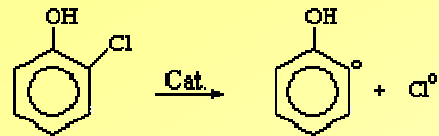
# Conversión de 2-clorofenol en Reactor Trickle para catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.



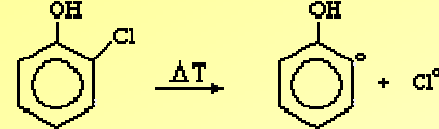
# Mecanismo de Reacción del 2-clorofenol

**Iniciación**

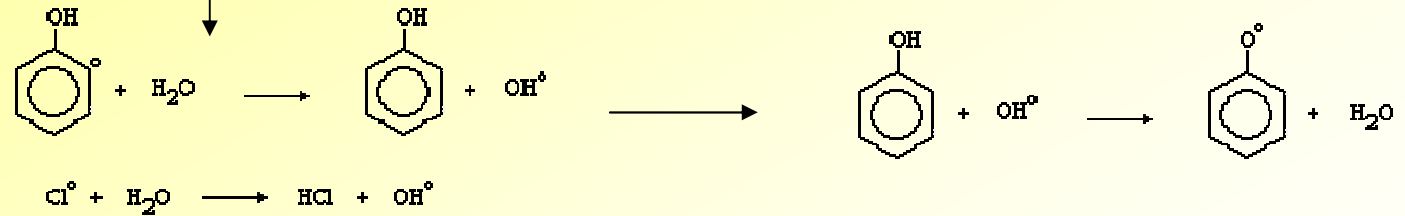
**Catalizador**



**Térmico**



**Propagación**



**Mecanismo de oxidación del Fenol  
(S/Devil y Harris)**

## CONCLUSIONES

- Se han estudiado los procesos de desactivación de los catalizadores de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (NORTON) observándose que son debidos a la lixiviación de la fase óxido de cobre, y a la formación de nuevas fases tipo oxalato que retardan el proceso de solubilización de la fase óxido metálico.
- Se ha estudiado el proceso de desactivación de los catalizadores de los óxidos de Cu, Ni, Co, Fe, Mn y Zn sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALCOA) en la oxidación del fenol observándose que son debidos principalmente a la lixiviación de los óxidos (pH=5,9 solución fenólica). La estabilidad del catalizador cobre/zinc puede ser debida a la formación de la fase aluminato de cobre-zinc.

# CONCLUSIONES

- Se ha estudiado el proceso de desactivación de los catalizadores de los óxidos mixtos de Cu, Co, Fe, Mn y Zn sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ALCOA) en la oxidación del fenol (pH=10 solución fenólica) observándose que bajo estas condiciones se producen nuevas fases cristalinas del tipo oxalato generado durante la reacción de oxidación, retardando el proceso de disolución de la fase óxido metálico.
- Se ha estudiado la preparación de nuevos catalizadores de cobre y/o níquel y/o zinc a partir de precursores tipo hidrotalcita.
- Se ha estudiado la evolución de estos materiales tipo hidrotalcita, con la temperatura de calcinación, y se ha relacionado la velocidad de formación de las fases espinelas con la relación atómica Cu/Al, Ni/Al, Cu/Ni/Al, Cu/Zn/Al y Ni/Zn/Al .

## CONCLUSIONES

- Por calcinación a 1023 K de estas hidrotalcitas se han obtenido fases tipo aluminato de cobre y/o níquel y/o zinc muy dispersas y de elevadas áreas BET ( $>100\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Los resultados de actividad catalítica de estas espinelas, permiten afirmar que los catalizadores de aluminato de cobre y aluminato de níquel son activos y estables en la reacción de oxidación del fenol y del 2-clorofenol en fase acuosa, mientras que los aluminatos de zinc son los menos activos pero si estables.
- Se ha investigado la actividad catalítica de las nuevas fases cristalinas tipo espinelas de cobre y/o níquel y/o zinc durante la reacción de oxidación del fenol y del 2-clorofenol en un reactor semibatch y en un reactor Trickle, permitiendo concluir que los catalizadores de aluminato de cobre o el mixto de cobre y níquel, (HT[0,5/0,5/0/2](1023)), son los más activos en la reacción de oxidación de fenol o 2-clorofenol en fase acuosa.

## CONCLUSIONES

- A pesar que los catalizadores de espinelas de níquel preparados presenten una menor actividad catalítica que las espinelas de cobre, los primeros muestran una mayor selectividad para la obtención de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como productos de reacción. No obstante todos estos catalizadores, incluso a bajas conversiones ( $<40\%$ ), presentan una selectividad a  $\text{CO}_2$  superior al  $70\%$ .
- Se ha investigado la estabilidad en la actividad catalítica de los aluminatos de cobre (HT[1/0/0/2](1023)) y de cobre níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)) durante la reacción de oxidación del 2-clorofenol en un reactor semibatch en diversos tests catalíticos, observándose que el aluminato de Cu/Ni no se desactiva, mientras que en el de Cu si se desactiva por deposición de sustancias poliméricas.

## CONCLUSIONES

- Se ha confirmado que la utilización de un reactor tubular de lecho fijo, operando en régimen de trickle bed, evita la formación de productos de polimerización detectados por otros investigadores trabajando en reactor batch y en este trabajo experimental.
- Como conclusión final podemos afirmar que utilizando un reactor tubular trifásico operando en régimen de trickle bed, y catalizadores de aluminatos de cobre y níquel o mixtos de cobre y níquel se dispone de un sistema catalítico activo y estable, que permite la oxidación total de disoluciones acuosas de fenol o 2-clorofenol transformándolas en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos resultados abren nuevas expectativas a esta técnica para su utilización como tecnología para el tratamiento de efluentes industriales contaminantes.

# AGRADECIMIENTOS

- **Ministerio de Educación y Cultura (AMB98-0545)**
- **Departament d'Enginyeria Química (ETSEQ-URV)**
- **Warwick Bembassat.**
- **Ministerio de Educación y Cultura (FIT-140100-2000-163)**
- **Destilaciones BORDAS S.A.**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE  
NUEVAS FORMULACIONES DE CATALIZADORES DE COBRE,  
NÍQUEL Y ZINC ESTABLES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL  
FENOL Y 2-CLOROFENOL EN FASE ACUOSA CON REACTORES  
TRIFÁSICOS.**

**Francesc Xavier Rodríguez i Muñoz  
Departament d'Enginyeria Química. ETSEQ**

**Universitat Rovira i Virgili**

**Tarragona, Julio del 2003**