

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

**TRATAMIENTO DE AGUAS
CONTAMINADAS CON COMPUESTOS
ORGANOCOLORADOS MEDIANTE
HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA**

TESIS DOCTORAL

BEATRIZ PADILLA VIVAS

ABRIL, 2008



Universidad de Oviedo

Tratamiento de aguas contaminadas con compuestos organoclorados mediante
hidrodecloración catalítica

Beatriz Padilla Vivas

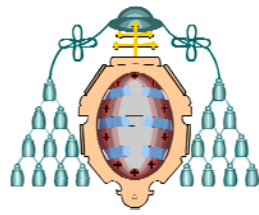
ISBN: 978-84-693-1743-3

Depósito Legal: AS.00964-2010

<http://www.tesisenred.net/TDR-0217110-122838>

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Reservados todos los derechos
© El autor

Edita: Universidad de Oviedo,
Biblioteca Universitaria, 2010
Colección Tesis Doctoral-TDR nº 68

D.L.: AS.00964-2010

<u>ÍNDICE</u>	<u>Pág.</u>
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABLAS.....	XV
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. Introducción a la Tesis Doctoral.....	3
1.2. Objetivos de la Tesis Doctoral.....	6
2. EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS: PROBLEMÁTICA Y TRATAMIENTO.....	9
2.1. Los compuestos organoclorados: contaminantes orgánicos persistentes.....	11
2.2. Origen y utilización de los compuestos organoclorados.....	12
2.2.1. Fuentes de emisión y tipos de efluentes contaminantes.....	12
2.2.2. Producción y usos de los principales compuestos organoclorados.....	13
2.3. Datos actuales sobre las emisiones de organoclorados.....	16
2.4. Efectos nocivos de los compuestos organoclorados.....	17
2.4.1. Propiedades físico-químicas de los compuestos organoclorados.....	17
2.4.2. Efectos generales sobre los seres vivos.....	17
2.4.3. Efectos sobre el Medio Ambiente.....	19
2.5. Legislación sobre los compuestos organoclorados.....	20
2.5.1. Legislación europea sobre compuestos clorados.....	21
2.5.2. Legislación española sobre compuestos clorados.....	23
2.6. Alternativas para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados.....	24
2.6.1. Métodos convencionales de tratamiento.....	24
2.6.2. Métodos biológicos.....	25
2.6.3. Procesos avanzados de oxidación.....	26
2.6.4. Oxidación con aire húmedo.....	28
2.6.5. Métodos sonoquímicos.....	28
2.6.6. Métodos reductivos con agentes distintos al hidrógeno.....	30
2.7. La hidrodechloración catalítica (HDC) para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados.....	32
2.8. Catalizadores empleados en las reacciones de HDC con efluentes acuosos.....	35

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
3.1. Introducción.....	41
3.2. Metodología experimental para el tratamiento de aguas industriales.....	41
3.2.1. Material experimental: reactivos líquidos y gaseosos.....	41
3.2.2. Material experimental: catalizadores.....	42
3.2.3. Equipos de análisis: método analítico para compuestos organoclorados. Cromatografía de gases.....	43
3.2.4. Equipos de análisis: métodos para la medida de cloruros.....	48
3.2.5. Equipos de análisis: medida del pH.....	49
3.2.6. Equipos experimentales: reactor discontinuo agitado en suspensión.....	49
3.2.7. Equipos experimentales: reactor continuo de lecho fijo.....	53
3.2.8. Procedimiento experimental: ensayos en discontinuo.....	57
3.2.9. Procedimiento experimental: ensayos en continuo.....	60
3.3. Metodología experimental para el tratamiento de aguas subterráneas.....	62
3.3.1. Material experimental: reactivos líquidos y gaseosos.....	62
3.3.2. Material experimental: catalizadores.....	63
3.3.3. Equipos de análisis: método analítico para compuestos organoclorados. Cromatografía de gases.....	64
3.3.4. Equipos de análisis: medida del pH.....	67
3.3.5. Equipos experimentales: reactores discontinuos de pequeño volumen.....	68
3.3.6. Equipos experimentales: reactor continuo de lecho fijo.....	68
3.3.7. Procedimiento experimental: ensayos en discontinuo.....	71
3.3.8. Procedimiento experimental: ensayos en continuo.....	72
3.4. Caracterización de los catalizadores.....	75
3.4.1. Analizador láser de tamaño de partículas.....	75
3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	77
4. REACTOR DISCONTINUO EN SUSPENSIÓN: ESTUDIOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA.....	81
4.1. Introducción.....	83
4.2. Efectos térmicos en la HDC.....	84
4.3. Fundamentos de las limitaciones por transferencia de materia.....	85
4.4. Selección del soporte.....	90
4.5. Cálculo teórico de las limitaciones por transferencia de materia: TCE.....	92
4.5.1. Estimación de K_C	94
4.5.2. Estudio de la transferencia de materia para $T = 50^\circ\text{C}$ y 400 r.p.m.....	96
4.5.3. Estudio de la transferencia de materia para $T = 20^\circ\text{C}$ y 400 r.p.m.....	106
4.5.4. Estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la transferencia de materia para $T = 20^\circ\text{C}$	108
4.6. Estudio experimental de la influencia de la transferencia de materia en la velocidad de reacción: Pd/C (ESCAT 142).....	111
4.7. Cálculo teórico de las limitaciones por transferencia de materia: TTCE, DCA, TCM y PCP.....	113
4.8. Discusión de los resultados.....	114

5. ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA HIDRODECLORACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS SIMPLES Y DE SUS MEZCLAS.....	117
5.1. Introducción.....	119
5.2. Consideraciones previas.....	122
5.2.1. Estudios en el reactor discontinuo agitado.....	122
5.2.2. Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción.....	124
5.3. Estudios cinéticos de los compuestos simples.....	125
5.3.1. Introducción.....	125
5.3.2. Condiciones de operación.....	126
5.3.3. Ensayos en ausencia de catalizador.....	126
5.3.4. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE.....	127
5.3.5. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TTCE.....	130
5.3.6. Resultados experimentales: cinética de la HDC de DCA.....	132
5.3.7. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCM.....	133
5.3.8. Resultados experimentales: cinética de la HDC de PCP.....	136
5.3.9. Comparación y discusión de los resultados.....	139
5.4. Estudios cinéticos de mezclas.....	141
5.4.1. Introducción.....	141
5.4.2. Condiciones de operación.....	141
5.4.3. Resultados experimentales.....	141
5.4.4. Modelización de los datos cinéticos: Langmuir-Hinshelwood.....	145
6. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD DE CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE HIDRODECLORACIÓN.....	157
6.1. Introducción.....	159
6.2. Fenómenos de desactivación de los catalizadores de paladio.....	162
6.3. Consideraciones previas.....	167
6.3.1. Modelización de la desactivación en un reactor discontinuo agitado.....	168
6.3.2. Comportamiento del reactor continuo de lecho fijo.....	170
6.4. Estudios de estabilidad de los catalizadores en operación en discontinuo.....	175
6.4.1. Estudios de desactivación del catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ en la HDC de TCE.....	175
6.4.2. Estudios de estabilidad del catalizador de Pd/C en la HDC de TCE.....	184
6.4.3. Estudios de estabilidad del catalizador de Pd/zeolita Y en la HDC de TCE...	187
6.4.4. Comparación de los resultados de estabilidad de los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/C y Pd/zeolita Y en la HDC de TCE.....	192
6.5. Estudios de estabilidad y regeneración de los catalizadores en un reactor continuo.....	196
6.5.1. Condiciones de operación.....	196
6.5.2. Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/C.....	197
6.5.3. Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/Al ₂ O ₃	200
6.5.4. Comparación de resultados y discusión.....	200
6.5.5. Regeneración del catalizador de Pd/C en la HDC de TCE.....	205

7. TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CONTAMINADAS CON COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS.....	209
7.1. Introducción.....	211
7.2. Consideraciones previas.....	214
7.2.1. Estudios cinéticos en un reactor discontinuo de mezcla perfecta.....	214
7.2.2. Estudios cinéticos en un reactor continuo de flujo de pistón.....	215
7.3. Cálculo teórico de las limitaciones por transferencia de materia y por transmisión de calor.....	218
7.3.1. Reactor discontinuo de mezcla perfecta.....	218
7.3.2. Reactor continuo de flujo de pistón.....	220
7.4. Estudios cinéticos de la hidrodechloración catalítica de TCE.....	223
7.4.1. Introducción.....	223
7.4.2. Condiciones de operación.....	224
7.4.3. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en discontinuo sobre Pd/zeolita Y.....	224
7.4.4. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/zeolita Y.....	226
7.4.5. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/Al ₂ O ₃	227
7.4.6. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/zeolita Y/silicona.....	229
7.4.7. Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/ Al ₂ O ₃ /silicona.....	230
7.4.8. Comparación y discusión de los resultados cinéticos.....	231
7.5. Estudio de la influencia del pH en la desactivación de los catalizadores.....	236
7.5.1. Resumen de la experimentación realizada.....	236
7.5.2. Resultados experimentales: experimentos en discontinuo sobre Pd/zeolita con distintos valores del pH.....	237
7.5.3. Resultados experimentales: experimentos en continuo sobre Pd/zeolita con distintos valores del pH.....	239
7.5.4. Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/zeolita con el tiempo a distintos valores del pH.....	242
7.5.5. Resultados experimentales: experimentos en discontinuo sobre Pd/zeolita para distintos tiempos de reacción a pH = 3.....	244
7.5.6. Resultados experimentales del TEM tras los experimentos en discontinuo sobre Pd/zeolita para distintos tiempos de reacción a pH = 3.....	246
7.5.7. Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/ Al ₂ O ₃ con el tiempo a distintos valores del pH.....	248
7.5.8. Comparación de la estabilidad de los dos catalizadores estudiados.....	249
7.6. Protección de los catalizadores ante su desactivación con el pH del medio.....	252
7.6.1. Consideraciones previas.....	252
7.6.2. Condiciones de operación.....	252
7.6.3. Resultados experimentales: catalizador de Pd/zeolita/silicona.....	252
7.6.4. Resultados experimentales: catalizador de Pd/alúmina/silicona.....	253
7.6.5. Comparación y discusión de los resultados antes y después de la protección	254

8. CONCLUSIONES.....	257
9. BIBLIOGRAFÍA.....	263
APÉNDICE 1: Datos globales sobre emisiones de compuestos organohalogenados en Europa y E.E.U.U.....	279
APÉNDICE 2: Método de cálculo empleado para el ajuste de las ecuaciones cinéticas..	282
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	287

RESUMEN

Los efluentes acuosos contaminados por compuestos clorados son un importante problema medioambiental, tanto por su toxicidad intrínseca (bioacumulables, efectos crónicos y agudos, efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos), como por su alta capacidad para contaminar medios ecológicamente sensibles (aguas superficiales y subterráneas). Los compuestos organoclorados constituyen una familia de compuestos muy amplia y con numerosas aplicaciones como disolventes, reactivos e intermedios en procesos industriales.

Dentro de las alternativas que existen en la actualidad para la depuración de estas corrientes acuosas se tienen distintas técnicas, aunque en la actualidad no existe un método plenamente satisfactorio para esta finalidad. La hidrodechloración catalítica en fase acuosa se plantea como una solución técnicamente viable y medioambientalmente segura. Entre los catalizadores estudiados, el paladio es el metal con mejores propiedades catalíticas para este proceso, siendo los soportes más empleados los de carbón activo y alúmina.

En la presente Tesis se ha estudiado la hidrodechloración catalítica en fase acuosa de los compuestos organoclorados de mayor nivel de vertido, trabajando en intervalos de concentración habituales en efluentes acuosos industriales. Estos experimentos han sido realizados en un reactor discontinuo en suspensión utilizando un catalizador comercial de paladio soportado sobre carbón activo. Los compuestos estudiados son tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, tetraclorometano y pentaclorofenol, tanto solos como formando parte de mezclas. Se ha estudiado la transferencia de materia en este tipo de reactores y se han determinado las cinéticas de reacción. Se ha observado que es posible la degradación total de estos compuestos, con la excepción del 1,2-dicloroetano, a temperaturas cercanas a la ambiente. Asimismo, se producen efectos de inhibición significativos cuando se procesan mezclas de clorados, siendo el tetraclorometano el compuesto con mayor capacidad inhibidora. Estos efectos se han modelizado considerando cinéticas de tipo Langmuir-Hinshelwood.

La desactivación de los catalizadores puede comprometer seriamente la viabilidad del proceso. Por ello, se ha estudiado la estabilidad del catalizador de paladio sobre carbón activo, así como de un catalizador comercial de paladio sobre alúmina, para la hidrodecloración de tricloroetileno (seleccionado como compuesto modelo), con una concentración análoga a la que tendría en un efluente acuoso industrial contaminado. Los experimentos en continuo han sido realizados en un reactor de lecho fijo. El catalizador soportado sobre alúmina es muy estable para la operación en continuo, mostrando una menor estabilidad en la operación en el reactor discontinuo agitado, debido al efecto del ácido clorhídrico generado en la reacción.

Por otro lado, el catalizador soportado sobre carbón activo sufre una importante desactivación en continuo, habiéndose estudiado sus causas variando el pH de la alimentación, la concentración de cloruros o mediante la adición de bases o alcalinidad. De esta manera, se ha determinado que las sustancias que provocan el envenenamiento del catalizador son los protones y cloruros procedentes del ácido clorhídrico producido, generándose complejos de paladio (II) clorurados debido a la acidez del medio. Si el medio es moderadamente básico, esta desactivación disminuye en gran medida, mientras que si el medio es muy básico se produce la desactivación por formación de hidróxidos de paladio. La regeneración del catalizador es posible tras un lavado con agua destilada durante varias horas.

Dado que el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con compuestos organoclorados presenta una casuística muy diferente a la de las aguas industriales (concentraciones de órdenes de magnitud más bajas), se ha estudiado la cinética de los procesos de hidrodecloración catalítica con tricloroetileno, con una concentración análoga a la de estas corrientes, sobre un catalizador de paladio soportado sobre zeolita y sobre un catalizador de paladio sobre alúmina, así como la desactivación de los mismos. En este caso, la desactivación se produce también por los cloruros y la acidez que se añade al medio de reacción para los ensayos, presentando ambos catalizadores comportamientos similares. La protección de estos catalizadores es posible gracias a la adición de una capa de aceite de silicona sobre los mismos, alargándose así su vida útil, ya que la silicona actúa como una capa hidrofóbica que impide el paso de sustancias iónicas hacia el interior del catalizador y permite la expulsión del cloruro de hidrógeno (gas en ausencia de agua) generado en la reacción.

ABSTRACT

Wastewaters containing organochlorinated pollutants are an important environmental problem and toxicological hazard as they are responsible for their effects on human health (bioaccumulation and carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects) and they are able to highly pollute sensitive environments (groundwaters and surface waters). Organochlorinated pollutants constitute a very important and versatile family of chemical compounds, with wide applications as solvents, reagents and intermediates in the industrial processes.

Nowadays there are still not satisfactory processes available for dealing with these streams, even when there are many techniques proposed in the literature. Aqueous-phase catalytic hydrodechlorination is an interesting alternative for the environmentally safe treatment of these wastewaters. Among the different catalysts tested, palladium has the best catalytic properties for this process, and activated carbon and alumina are the most common supports.

In this Thesis, a catalytic hydrodechlorination process in the aqueous phase has been developed for the treatment of these industrial wastewaters. The experiments were carried out in a batch stirred slurry reactor with a commercial activated carbon-supported palladium catalyst. The experimental work was focused on the most released chlorinated compounds: trichloroethylene, 1,2-dichloroethane, tetrachloroethylene, tetrachloromethane and pentachlorophenol, both pure and in mixtures. Mass transfer has been studied in this kind of reactors and reaction kinetics has been determined. Total degradation of these compounds has been reached, except for 1,2-dichloroethane, at room temperature. Important inhibition phenomena were observed for the mixtures, where tetrachloromethane has the highest inhibition capacity. These effects can be modeled using simplified Langmuir-Hinshelwood kinetics.

Catalyst deactivation is one of the causes that can severely hinder the viability of the treatment process. This is the reason why the stability of carbon- and alumina- supported catalysts for the hydrodechlorination of trichloroethylene (selected as model compound with a typical concentration for industrial wastewaters) was studied. The continuous-experiments were performed in a fixed bed reactor. The alumina-supported catalyst has a high stability in the continuous experiments, but its stability markedly decreases in the batch experiments because of the hydrogen chloride generated during the reaction.

The carbon-supported catalyst has an appreciable loss of activity under the continuous operation conditions. The causes of this deactivation were investigated by determining the catalyst behaviour with variation of different operation parameters, such as the pH of the feed, chloride concentration and the presence of different alkaline compounds (NaOH and Na₂CO₃). From these studies, it is concluded that the protons and chlorides from the hydrogen chloride generated cause catalyst deactivation. The effect of alkalis markedly depends on the basic strength of the compound, weak basicity leads to an increase of the catalyst stability, whereas strong basicity leads to faster deactivation. Catalyst activity is, however, recoverable after washing with distilled water for some hours. A chemical mechanism considering redox, precipitation, and complexation equilibria has been proposed for explaining the obtained results.

Groundwater contamination with organochlorinated compounds is also an important problem but it has very different characteristics. In this case, typical pollutants concentrations are much lower than the encountered in industrial wastewaters. Reaction kinetics has been determined for the catalytic hydrodechlorination of trichloroethylene in the aqueous phase (with a typical concentration for polluted groundwater), over a zeolite- and alumina-supported palladium catalysts. Deactivation was also investigated and observed. The main cause of this deactivation is again the palladium inhibition caused by the chloride ions released during the reaction and promoted by the presence of acidity. Both catalysts experiment similar loss of activity. A procedure for increasing the catalyst stability, based on the impregnation of the catalyst with silicon oil, was successfully tested. This hydrophobic layer prevents that harmful ionic species move from the reaction mixture to the catalyst surface, and avoids the contact of the released HCl with the catalyst surface, since it moves through the silicon layer as hydrogen chloride.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema del transductor de un detector de captura de electrones.....	44
Figura 3.2. Vial en el que se realiza la extracción líquido-líquido previa al análisis en el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones.....	46
Figura 3.3. Detalle del reactor Autoclave Spectrum para la HDC en discontinuo.....	50
Figura 3.4. Diagrama de flujo del reactor Autoclave Spectrum.....	51
Figura 3.5. Entradas superiores al reactor Autoclave Spectrum.....	52
Figura 3.6. Diagrama de flujo del sistema continuo para aguas industriales.....	54
Figura 3.7. Equipo de experimentación en continuo para aguas industriales.....	57
Figura 3.8. Proceso de toma de muestra del reactor Autoclave para HDC en discontinuo.....	59
Figura 3.9. Detalle de la reacción de HDC en discontinuo para aguas subterráneas.....	68
Figura 3.10. Diagrama de flujo del sistema continuo para el tratamiento de aguas subterráneas....	69
Figura 3.11. Equipo de experimentación en continuo para el tratamiento de aguas subterráneas...	70
Figura 3.12. Distribución tamaño de partículas en % en volumen para Pd/C (ESCAT 142).....	76
Figura 3.13. Fotografías TEM: catalizador de Pd/C (ESCAT 142) con 85000 aumentos.....	78
Figura 3.14. Distribución de tamaños de cristalita para el catalizador de Pd/C (ESCAT 142).....	78
Figura 4.1. Gradientes de concentración de A y B en las distintas fases por donde transcurre su transferencia de materia y la reacción química intrínseca.....	86
Figura 4.2. Comparación de la cinética de HDC de TCE en el reactor discontinuo, para distintos soportes y temperaturas.....	91
Figura 4.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142) a distintas velocidades de agitación.....	111
Figura 4.4. Imagen de la disolución en el vaso del reactor con el catalizador en suspensión.....	112
Figura 5.1. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (□); 30°C (□); 40°C (▲); 50°C (□).....	128
Figura 5.2. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142).....	129

Figura 5.3. Cinética de la HDC de TTCE sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (□); 30°C (□); 40°C (▲); 50°C (□).....	130
Figura 5.4. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TTCE sobre Pd/C (ESCAT 142).....	131
Figura 5.5. Cinética de la HDC de DCA sobre Pd/C (ESCAT 142). 20°C (□); 35°C (□); 42°C (▲)...	133
Figura 5.6. Cinética de la HDC de TCM sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (□); 30°C (□); 40°C (▲); 50°C (□).....	134
Figura 5.7. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TCM sobre Pd/C (ESCAT 142).....	135
Figura 5.8. Cinética de la HDC de PCP sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (□); 30°C (□); 40°C (▲); 50°C (□).....	137
Figura 5.9. Ajuste de Arrhenius para la HDC de PCP sobre Pd/C (ESCAT 142).....	138
Figura 5.10. Cinética de la HDC de TCM sobre Pd/C en las mezclas de compuestos.....	142
Figura 5.11. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C en las mezclas de compuestos.....	143
Figura 5.12. Cinética de la HDC de TTCE sobre Pd/C en las mezclas de compuestos.....	143
Figura 5.13. Cinética de la HDC de DCA sobre Pd/C en las mezclas de compuestos.....	144
Figura 5.14. Comparación entre la conversión experimental y la predicha por el modelo para el TCM: TCM solo (□); con TCE (□); con TTCE (▲); con TCE y TTCE (□).....	154
Figura 5.15. Comparación entre la conversión experimental y la predicha por el modelo para el TCE: TCE solo (□); con TCM (□); con TTCE (▲); con TCM y TTCE (□).....	154
Figura 5.16. Comparación entre la conversión experimental y la predicha por el modelo para el TTCE: TTCE solo (□); con TCM (□); con TCE (▲); con TCM y TCE (□).....	155
Figura 5.17. Ajuste cinético para la conversión de TCM (□) y TCE (□) en la mezcla 12.....	155
Figura 5.18. Ajuste cinético para la conversión de TCE (□) y TTCE (□) en la mezcla 23.....	156
Figura 5.19. Ajuste cinético de la conversión de TCM (□), TCE (□) y TTCE (▲) en la mezcla 123...	156
Figura 6.1. Variación de la eficacia isotérmica de la transferencia de materia intrapartícula en función del número de Weisz-Prater para diferentes valores de Bi.....	174
Figura 6.2. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ (ESCAT 14) y ajustes para desactivación de primer orden del catalizador. T = 20°C (□); 30°C (□); 40°C (▲); 50°C (□).....	176
Figura 6.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ (ESCAT 14) con Na ₂ CO ₃ y ajustes para desactivación de primer orden del catalizador.....	178
Figura 6.4. Comparación de la conversión de TCE alcanzada tras 100 min de su HDC sobre Pd/Al ₂ O ₃ (ESCAT 14) en ausencia y presencia de base.....	180

Figura 6.5. Comparación del modelo de desactivación y del modelo cinético para la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ (ESCAT 14) con Na ₂ CO ₃ en el medio.....	183
Figura 6.6. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142) a 20°C con y sin base.....	185
Figura 6.7. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142) a 20°C a pH neutro y ácido.....	186
Figura 6.8. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita y ajustes para desactivación de primer orden del catalizador. T = 20°C (□); 45°C (▲).....	188
Figura 6.9. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y con Na ₂ CO ₃ y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (□); 30°C (□); 40°C (▲); 50°C (□).....	189
Figura 6.10. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y en presencia de base....	190
Figura 6.11. Comparación de la cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y con y sin base.....	191
Figura 6.12. Comparación de la conversión de TCE alcanzada tras 100 min de su HDC a 20°C sobre Pd/alúmina y Pd/zeolita con y sin base; y sobre para Pd/C con y sin ácido.....	193
Figura 6.13. Estabilidad del catalizador de Pd/C (ESCAT 18) en la HDC de TCE en el reactor de lecho fijo.....	198
Figura 6.14. Comparación de la estabilidad de los catalizadores en la HDC de TCE en el reactor de lecho fijo sin añadir un agente externo: Pd/C y Pd/Al ₂ O ₃	200
Figura 6.15. Diagrama E - pH del paladio. Concentración = 10 ⁻² M.....	202
Figura 6.16. Diagrama log concentración - pH para Pd (II) 10 ⁻² M.....	203
Figura 6.17. Regeneración del catalizador de Pd/C (ESCAT 18) con agua destilada tras 15 h de operación.....	206
Figura 7.1. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor discontinuo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente.....	225
Figura 7.2. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente.....	227
Figura 7.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente.....	228
Figura 7.4. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita/silicona (0,4% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente.....	229
Figura 7.5. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ /silicona (0,5% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente.....	230
Figura 7.6. Relación entre la constante cinética global obtenida y el tamaño de partícula empleado del catalizador de Pd/zeolita Y para la HDC de TCE en el lecho fijo.....	232

Figura 7.7. Representación de una partícula de catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ que ha sido protegida con aceite de silicona.....	233
Figura 7.8. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor discontinuo para distintos valores de pH.....	238
Figura 7.9. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación.....	240
Figura 7.10. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación.....	240
Figura 7.11. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación.....	241
Figura 7.12. Estabilidad del catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH.....	243
Figura 7.13. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita (0,4% Pd) en discontinuo para pH = 7 tras haber sometido al catalizador durante distintos tiempos a pH = 3.....	245
Figura 7.14. Imagen TEM: catalizador de Pd/zeolita Y (1% Pd).....	247
Figura 7.15. Imagen TEM: catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) fresco y tras 300 min a pH = 3.....	247
Figura 7.16. Estabilidad del catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd) en el reactor de lecho fijo para distintos valores de pH.....	249
Figura 7.17. Comparación de la estabilidad del catalizador de Pd/zeolita (0,4% Pd) con y sin silicona en el reactor de lecho fijo.....	253
Figura 7.18. Comparación de la estabilidad del catalizador de Pd/alúmina (0,5% Pd) con y sin silicona en el reactor de lecho fijo.....	254
Figura 7.19. Partículas de Pd/alúmina antes y después de haberse impregnado el aceite de silicona.....	255
Figura 7.20. Imágenes TEM de Pd/Al ₂ O ₃ /silicona y Pd/zeolita/silicona.....	256
Figura AP.1. Distribución de emisiones de compuestos organohalogenados en Asturias en función del tipo de industria.....	279
Figura AP.2. Distribución de emisiones de compuestos organohalogenados en España en función del tipo de industria.....	280
Figura AP.3. Porcentaje de emisión de TCE al aire en Europa.....	280
Figura AP.4. Porcentaje de emisión de TTCE al aire en Europa.....	281
Figura AP.5. Distribución de emisiones de compuestos organoclorados en E.E.U.U.....	281

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Utilidad y efectos medioambientales derivados de las propiedades físico-químicas de los compuestos organoclorados.....	17
Tabla 2.2.	Valores límite de la concentración de los compuestos clorados más peligrosos en los residuos procedentes de actividades industriales, objetivos de calidad que se establecen para su concentración en las aguas y fecha de entrada en vigor de cada restricción (Directiva 86/280/CEE).....	22
Tabla 3.1.	Compuestos químicos empleados para el tratamiento de aguas industriales.....	42
Tabla 3.2.	Características principales de los catalizadores empleados para tratar aguas industriales.....	43
Tabla 3.3.	Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC/ECD.....	47
Tabla 3.4.	Compuestos químicos empleados para el tratamiento de aguas subterráneas.....	62
Tabla 3.5.	Características principales de los catalizadores empleados para tratar aguas subterráneas.....	64
Tabla 3.6.	Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC/FID.....	66
Tabla 3.7.	Distribución de tamaños de partícula para Pd/C y Pd/Al ₂ O ₃	76
Tabla 4.1.	Resultados de la HDC de TCE para T = 50°C y 400 r.p.m. sobre Pd/C (ESCAT 142)...	97
Tabla 4.2.	Concentración de H ₂ en el seno del líquido según la temperatura (P = 5 bar).....	98
Tabla 4.3.	Cálculo del reactivo limitante para cada tiempo de reacción (50°C y 400 r.p.m.).....	98
Tabla 4.4.	Cálculo de las resistencias para el H ₂ por intervalos de tiempo (50°C, 400 r.p.m.).....	100
Tabla 4.5.	Difusividad de TCE en agua a distintas temperaturas.....	102
Tabla 4.6.	Cálculo de las resistencias para el TCE por intervalos de tiempo (50°C, 400 r.p.m.).....	104
Tabla 4.7.	Importancia de las resistencias de TCE: Ca y Weisz-Prater (50°C, 400 r.p.m.).....	105
Tabla 4.8.	Importancia de las resistencias de H ₂ por intervalos de tiempo (20°C y 400 r.p.m.).....	107
Tabla 4.9.	Importancia de las resistencias de TCE por intervalos de tiempo (20°C y 400 r.p.m.)...	108
Tabla 4.10.	Importancia de las resistencias para el H ₂ para diferentes velocidades de agitación...	109
Tabla 4.11.	Importancia de las resistencias para el TCE para diferentes velocidades de agitación.	110

Tabla 5.1.	Resumen de los estudios realizados para la HDC de TCE y TTCE en fase acuosa.....	120
Tabla 5.2.	Resumen de los estudios realizados para la HDC de DCA y TCM en fase acuosa.....	121
Tabla 5.3.	Solubilidades en agua de los compuestos organoclorados principales a 20°C.....	125
Tabla 5.4.	Constantes cinéticas intrínsecas para la HDC de TCE con Pd/C (5% Pd).....	128
Tabla 5.5.	Constantes cinéticas intrínsecas para la HDC de TTCE con Pd/C (5% Pd).....	131
Tabla 5.6.	Constantes cinéticas intrínsecas para la HDC de TCM con Pd/C (5% Pd).....	134
Tabla 5.7.	Constantes cinéticas para la HDC de PCP con Pd/C (5% Pd).....	137
Tabla 5.8.	Constantes cinéticas de la HDC de TCE, TCM, TTCE y PCP con Pd/C (5% Pd).....	139
Tabla 5.9.	Tiempos de vida medios de la HDC de TCE, TCM, TTCE y PCP con Pd/C (5% Pd)...	139
Tabla 5.10.	E_a y $k_{W,0}$ de la HDC de TCE, TCM, TTCE y PCP con Pd/C (5% Pd).....	140
Tabla 5.11.	Nomenclatura de los experimentos realizados con mezclas de los compuestos.....	142
Tabla 5.12.	Valores de pH final y balance de materia según cloruros en las HDC de mezclas.....	145
Tabla 5.13.	Valores de los parámetros j_i' , K_i' y n para los modelos LHA y LHNA.....	149
Tabla 5.14.	Valores de los parámetros y del coeficiente de correlación para el ajuste cinético de la HDC de mezclas TCM(1)-TCE(2)-TTCE(3) con el modelo LHA.....	151
Tabla 5.15.	Valores de los parámetros y del coeficiente de correlación para el ajuste cinético de la HDC de mezclas TCM(1)-TCE(2)-TTCE(3) con el modelo LHNA.....	152
Tabla 6.1.	Estudios de la desactivación de catalizadores de Pd en HDC de clorados en fase acuosa.....	160
Tabla 6.2.	Mecanismos de desactivación catalítica.....	162
Tabla 6.3.	Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ (5% Pd)..	177
Tabla 6.4.	Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ (5% Pd) en presencia de Na ₂ CO ₃	179
Tabla 6.5.	Constantes cinéticas y de desactivación para HDC de TCE con Pd/zeolita (0,4% Pd).	188
Tabla 6.6.	Constantes cinéticas para la HDC de TCE con Pd/zeolita (0,4% Pd) con base.....	190
Tabla 6.7.	Constantes cinéticas $k_{W,Pd}$ en la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/C y Pd/zeolita.....	195
Tabla 6.8.	Constantes desactivación en la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/C y Pd/zeolita.....	195
Tabla 6.9.	Nomenclatura de los experimentos realizados en el estudio de estabilidad de Pd/C..	197

Tabla 7.1.	Resumen de los estudios realizados para la HDC de TCE en fase acuosa.....	213
Tabla 7.2.	Estudios de desactivación de catalizadores de Pd en HDC de TCE en fase acuosa.....	214
Tabla 7.3.	Importancia de las resistencias para TCE: Ca y Weisz-Prater (20°C, 900 r.p.m.).....	219
Tabla 7.4.	Constantes cinéticas globales y tiempos espaciales de vida medios de la HDC de TCE sobre diferentes catalizadores en lecho fijo y para Pd/zeolita en discontinuo....	231
Tabla 7.5.	Constantes cinéticas y sus coeficientes de regresión para la HDC de TCE sobre Pd/zeolita a diferentes valores de pH.....	242
Tabla 7.6.	Constantes cinéticas y sus coeficientes de regresión para la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y a pH = 7 tras distintos tiempos a pH = 3.....	246

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS

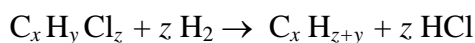
1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS	1
1.1	Introducción a la Tesis Doctoral.....	3
1.2	Objetivos de la Tesis Doctoral.....	6

1.1 Introducción a la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro del proyecto de investigación titulado “Desarrollo de un proceso basado en la hidrodechloración catalítica para la depuración de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados” (CTM2004-00524/TECNO) financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (2004-2007). El objetivo global de este proyecto es el desarrollo de un proceso de tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados (hidrocarburos que contienen uno o más átomos de cloro) basado en la hidrodechloración catalítica en fase acuosa.

La hidrodechloración catalítica (HDC) en fase acuosa consigue convertir una corriente acuosa contaminada por compuestos clorados en una corriente libre de contaminantes halogenados, de manera directa y sin necesidad de reacciones intermedias. Así, los compuestos organoclorados que se encuentran disueltos en agua, reaccionan con hidrógeno en fase gas sobre la superficie de un catalizador, formando ácido clorhídrico (en fase acuosa se disocia en iones cloruro y protones) y el compuesto orgánico de partida dechlorado. El ácido clorhídrico formado provoca una acidez en el agua que es fácilmente neutralizable. A su vez, si el compuesto organoclorado a tratar es un hidrocarburo de cadena corta, se formarán al final de la reacción hidrocarburos volátiles (por ejemplo: metano y etano) que pueden ser fácilmente eliminados del agua mediante procesos de desorción y que, en las pequeñas cantidades producidas, son inocuos.

Así, la reacción típica de hidrodechloración es la siguiente:



Aunque la estequiometría puede presentar variaciones dependiendo del compuesto organoclorado original, si hay presencia de insaturaciones o de anillos aromáticos.

La presencia de compuestos organoclorados en las aguas naturales es un problema medioambiental de primer orden dada su gran peligrosidad. Los compuestos organoclorados constituyen una familia de compuestos muy amplia y con numerosas aplicaciones como disolventes, reactivos e intermedios en diversas reacciones de síntesis. Sin embargo, las

mismas propiedades que hacen que estos compuestos sean tan utilizados, son también las responsables de los efectos negativos que provocan sobre la salud humana (bioacumulación, toxicidad directa, efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos).

Puesto que los organoclorados por sí solos pertenecen a la categoría de residuos peligrosos, las corrientes acuosas que los contienen han de recibir el tratamiento de residuo peligroso, puesto que constituyen un foco de sustancias tóxicas para los seres humanos y para el medio ambiente, y tienen capacidad para propagarse con mucha facilidad, ya que el agua es capaz de transportar los compuestos a lo largo de grandes distancias, contaminando así lugares lejanos a la fuente emisora.

Estas corrientes acuosas pueden tener su origen como efluentes residuales de determinadas industrias, vertidos al medio sin previo tratamiento, o bien tratarse de aguas subterráneas contaminadas debido a la filtración de pesticidas u otros organoclorados a través del terreno. En ambos casos, el problema medioambiental es de gran importancia. Cabe destacar aquí la labor fundamental que se realiza al tratar los efluentes industriales de manera directa para su descontaminación, ya que son aguas con altas concentraciones de organoclorados y de elevado volumen, lo cual acentúa aún más el problema. Además, al tratar en origen este foco contaminante, se evitarían en muchas ocasiones los efluentes contaminados secundarios, tales como las aguas subterráneas.

Dentro de la gran variedad de productos organoclorados que existen y son utilizados en la actualidad, en la legislación española aparecen algunos de ellos con los valores límite de concentración que han de tener en los residuos de actividades industriales así como los objetivos de calidad para su concentración en las aguas.

Los compuestos objeto de estudio en esta Tesis se han elegido de acuerdo al volumen de vertido y al peligro ambiental que ocasionan. Estas sustancias son tricloroetileno (TCE), 1,2-dicloroetano (DCA), tetracloroetileno (TTCE), tetraclorometano (TCM) y pentaclorofenol (PCP). Se emplean catalizadores de metal precioso, principalmente soportados sobre alúmina y carbón activo. Serán objeto de estudio las condiciones óptimas de operación, el ajuste de las cinéticas de reacción, la estabilidad de los catalizadores así como las causas de su desactivación, su posible protección y regeneración, llegándose finalmente a la modelización de los resultados obtenidos y a la evaluación de su aplicabilidad para efluentes reales.

Dentro de las alternativas que existen en la actualidad para la depuración de estas corrientes acuosas se tienen distintas técnicas, aunque en la actualidad no existe un método plenamente satisfactorio para esta finalidad. Las más convencionales son la desorción con aire (stripping) y la adsorción sobre carbón activo. Ambas técnicas no son destructivas y requieren un tratamiento posterior de la corriente que depura el agua contaminada. Se cuenta también con métodos biológicos, procesos avanzados de oxidación (dentro de los cuales la fotocatalisis homogénea y heterogénea se encuentran en plena investigación), oxidación con aire húmedo, métodos sonoquímicos, métodos reductivos con un agente distinto al hidrógeno y, por último, métodos reductivos con hidrógeno, es decir, la hidrodechloración catalítica tratada en este trabajo.

Los procesos de HDC en fase acuosa han sido estudiados por distintos autores. Esta técnica cuenta con un potencial prometedor para la eliminación de los organoclorados, presentándose como una opción limpia, sencilla, relativamente económica y de elevada eficacia bajo unas condiciones moderadas de trabajo, conduciendo a una alta selectividad, ya que asegura la no formación de compuestos parcialmente dechlorados, que presentan una elevada toxicidad [Urbano y Marinas, 2001].

En la bibliografía se ha estudiado la HDC de estos compuestos a concentraciones muy bajas (típicamente en aguas subterráneas), lejos de las concentraciones de efluentes industriales [Vivas y cols., 2005]. Los trabajos realizados con anterioridad han permitido establecer que los catalizadores que tienen un mejor comportamiento para la HDC en fase acuosa son los de Pd, ya que este metal es la mejor opción debido a sus óptimas propiedades catalíticas [Urbano y Marinas, 2001]. Además, los soportes más utilizados para este proceso son los de carbón activo y alúmina [Kopinke y cols., 2003; Kovenklioglu y cols., 1992; Lowry y Reinhard, 2000; McNab y Ruiz 1998; McNab y cols., 2000; Schüth y Reinhard, 1998; Yuan y Keane, 2003a].

1.2 Objetivos de la Tesis Doctoral

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de un proceso de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos organoclorados mediante hidrodechloración catalítica aplicable a gran escala, tanto para el tratamiento de vertidos acuosos de actividades industriales con elevadas cargas de organoclorados, objetivo principal de la Tesis, como para el tratamiento de aguas naturales subterráneas que han sido contaminadas por estos mismos compuestos. El proceso ha de permitir de una manera técnica, económica y ambientalmente eficiente, tratar estos efluentes contaminados antes de que puedan afectar al medio natural.

Para la presente Tesis se han desarrollado dos líneas de estudio: el tratamiento de aguas industriales con una elevada carga de estos contaminantes, estudio de mayor extensión; y el tratamiento de aguas subterráneas con una carga inferior de organoclorados.

Para la línea de tratamiento de aguas industriales, los experimentos se realizarán con un reactor discontinuo agitado en suspensión y en un reactor continuo de lecho fijo bifásico (sólido-líquido), utilizando principalmente un catalizador comercial de Pd/C y un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, con la finalidad de comparar los resultados de ambos. Los compuestos objeto de estudio son: tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, tetraclorometano y pentaclorofenol.

Para la línea de tratamiento de aguas subterráneas, los experimentos se realizarán operando con microrreactores y en un reactor de lecho fijo bifásico (sólido-líquido), utilizando principalmente un catalizador de Pd/zeolita y un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, con la finalidad de comparar los resultados de ambos. El compuesto modelo es tricloroetileno en concentraciones inferiores a 10 ppm.

Los objetivos de la presente Tesis son los siguientes:

- Estudio de la viabilidad de las reacciones de HDC en fase acuosa de los compuestos organoclorados de mayor volumen de vertido (tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, tetraclorometano y pentaclorofenol), así como el establecimiento de las condiciones óptimas de operación, empleando un catalizador comercial de Pd soportado sobre carbón activo y con concentraciones próximas a las que tendrían los vertidos industriales. Para la determinación de las condiciones de operación, se realizará un estudio de las posibles limitaciones por transferencia de materia de los reactivos en la cinética global del proceso.
- Modelización cinética de las reacciones de HDC de los compuestos organoclorados de manera individual antes citados sobre un catalizador de Pd/C, considerando la presencia de posibles efectos de inhibición cuando se realiza la HDC de mezclas de los compuestos anteriores. En ambos casos, las condiciones serán análogas a las de los efluentes industriales contaminados, resaltándose así la gran importancia del estudio de la HDC de estas mezclas, ya que en los efluentes reales aparecen normalmente varios de estos compuestos combinados.
- Estudio de la estabilidad de los catalizadores y modelización de la desactivación. Se estudiarán las causas que provocan la desactivación catalítica. El estudio se realizará con dos catalizadores comerciales: Pd/C y Pd/Al₂O₃, empleando TCE como compuesto modelo, bajo condiciones análogas a las de los efluentes industriales contaminados. Se tratarán de aplicar procesos eficaces de regeneración de los catalizadores.
- Modelización cinética de las reacciones de HDC de TCE sobre un catalizador de Pd/zeolita y sobre Pd/Al₂O₃, operando ambos en su estado natural y también cuando han sido protegidos con una capa de aceite de silicona, bajo condiciones análogas a las que se presentan en aguas subterráneas naturales contaminadas con compuestos organoclorados.
- Estudio de la desactivación y protección de los catalizadores. Se estudiarán las causas que provocan la desactivación catalítica de los catalizadores de Pd/zeolita y Pd/Al₂O₃, con TCE como compuesto modelo y condiciones análogas a las de las aguas subterráneas contaminadas. Se pretende proteger la actividad catalítica incorporándoles una capa de aceite de silicona.

2.1	Los compuestos organoclorados: contaminantes orgánicos persistentes	11
2.2	Origen y utilización de los compuestos organoclorados	12
2.2.1	Fuentes de emisión y tipos de efluentes contaminantes	12
2.2.2	Producción y usos de los principales compuestos organoclorados	13
2.3	Datos actuales sobre las emisiones de organoclorados.....	16
2.4	Efectos nocivos de los compuestos organoclorados	17
2.4.1	Propiedades físico-químicas de los compuestos organoclorados	17
2.4.2	Efectos generales sobre los seres vivos	17
2.4.3	Efectos sobre el Medio Ambiente	19
2.5	Legislación sobre los compuestos organoclorados	20
2.5.1	Legislación europea sobre compuestos clorados.....	21
2.5.2	Legislación española sobre compuestos clorados	23
2.6	Alternativas para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados.....	24
2.6.1	Métodos convencionales de tratamiento	24
2.6.2	Métodos biológicos	25
2.6.3	Procesos avanzados de oxidación.....	26
2.6.4	Oxidación con aire húmedo.....	28
2.6.5	Métodos sonoquímicos	28
2.6.6	Métodos reductivos con agentes distintos al hidrógeno	30
2.7	La hidrodecloración catalítica (HDC) para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados.....	32
2.8	Catalizadores empleados en las reacciones de HDC con efluentes acuosos	35
Tabla 2.1.	Utilidad y efectos medioambientales derivados de las propiedades físico-químicas de los compuestos organoclorados [Ordóñez, 1999].....	17
Tabla 2.2.	Valores límite de la concentración de los compuestos clorados más peligrosos en los residuos procedentes de actividades industriales, objetivos de calidad en las aguas y fecha de entrada en vigor de cada restricción (Directiva 86/280/CEE)	22

2.1 Los compuestos organoclorados: contaminantes orgánicos persistentes

Los compuestos organoclorados han adquirido una especial relevancia ambiental en los últimos tiempos debido al gran crecimiento en la cantidad y en la variedad de estas sustancias que están siendo producidas y emitidas al Medio Ambiente. Los compuestos organoclorados son moléculas orgánicas en cuya cadena carbonosa hay uno o más átomos de cloro. Muchos de ellos tienden a acumularse, puesto que son muy estables y muy afines a los tejidos grasos dada su hidrofobicidad. Son persistentes a la degradación, ya sea fotolítica, biológica o química, permaneciendo en el medio durante cientos de años. Por este motivo, este tipo de compuestos pertenecen al grupo denominado Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP, o las siglas inglesas de Persistent Organic Pollutants, POP).

Los COP presentan efectos nocivos para los seres vivos y para el Medio Ambiente. Son tóxicos, persistentes y se bioacumulan en la cadena trófica, depositándose en los tejidos grasos de los seres vivos a lo largo de su vida. La mayor parte de los COP presentes en el Medio Ambiente son de origen antropogénico, por lo que los seres vivos no han desarrollado mecanismos para su asimilación o eliminación. Muchos COP son cancerígenos. La amenaza que presentan estos compuestos se agrava debido a que sus efectos fisiológicos a menudo tardan en aparecer o son indirectos, es decir, aunque la exposición a corto plazo parece no ser peligrosa, a largo plazo sí lo es.

Estas sustancias se liberan al medio tanto desde fuentes difusas como desde fuentes estacionarias, incluyendo procesos de fabricación y utilización de productos, destrucción de residuos y procesos de combustión, entre otros. Los COP pueden ser liberados al Medio Ambiente disueltos en agua (efluentes acuosos), como emisiones gaseosas o mezclados con disolventes orgánicos. En esta Tesis se trata la depuración de los compuestos organoclorados de efluentes acuosos. Dichas corrientes de agua, si contienen una elevada cantidad de organoclorados, han de recibir el tratamiento de residuo peligroso, puesto que constituye un foco de sustancias tóxicas para los seres vivos y el Medio Ambiente y tienen mucha capacidad para propagarse a grandes distancias, contaminando lugares lejanos a la fuente emisora.

2.2 Origen y utilización de los compuestos organoclorados

Dentro de los compuestos organoclorados, hay cuatro tipos de sustancias: compuestos saturados (cloroalcanos), insaturados (cloroalquenos y cloroalquinos), aromáticos (cloroaromáticos) y oxigenados (clorooxigenados). Entre los compuestos organoclorados se incluyen monómeros (como el cloruro de vinilo), disolventes (como diclorometano y cloroformo), agentes limpiadores (como tricloroetileno y tetracloroetileno), pesticidas (como pentaclorofenol), intermediarios químicos, etc.

2.2.1 Fuentes de emisión y tipos de efluentes contaminantes

Existen tres tipos de fuentes de emisión:

- *Emisiones primarias*: provienen de industrias que producen o utilizan estos compuestos.
- *Emisiones secundarias*: provienen, directa o indirectamente, de la utilización de productos tales como herbicidas y pesticidas en agricultura, o de actividades como la incineración incompleta de residuos.
- *Revolatilización de compuestos*: es una fuente de emisión de contaminantes a la atmósfera debido a la volatilización de compuestos provenientes de las fuentes anteriores.

Estas emisiones se pueden presentar de diferentes formas, lo que determinará el método de tratamiento a aplicar:

- *Efluentes acuosos*: corrientes acuosas que contienen compuestos organoclorados. Son aguas residuales con gran poder contaminante, dada su gran capacidad de dispersión.
- *Emisiones gaseosas*: suelen ser emisiones difusas, procedentes de focos puntuales y que precisan de un sistema de captación previo al tratamiento.
- *Mezclados con otros disolventes o impurezas orgánicas*: puede tratarse de efluentes líquidos, como en el caso de la industria textil, donde el organoclorado aparece mezclado con disolventes orgánicos y con grasas; o de productos resultantes del tratamiento de emisiones gaseosas que contienen este tipo de compuestos (como la absorción en disolventes orgánicos) o de procesos de adsorción-desorción de efluentes acuosos.

Los efluentes acuosos pueden tener su origen como efluentes residuales industriales (descargas primarias), eliminados sin previo tratamiento al medio, o bien tratarse de aguas subterráneas contaminadas debido a la filtración de pesticidas, herbicidas o efluentes industriales a través del terreno (descargas secundarias). En ambos casos, el problema medioambiental es de gran importancia. En el primer caso, muchos de estos efluentes industriales terminan en un río, en el mar, en lagos, etc., contaminando a su paso cientos de lugares donde se pueden bioacumular. En el segundo caso, se está contaminando un recurso hídrico muy importante, puesto que las aguas subterráneas son fuente de muchos regadíos, de industrias y de agua potable en muchos lugares, con la gravedad que implica su contaminación.

Los dos tipos de efluentes acuosos contaminados son un foco de contaminación de alta peligrosidad, tanto en su origen como lejos del mismo. En el caso de los efluentes industriales se presenta un problema de elevada carga contaminante con un volumen que generalmente puede ser manejable. En este caso, su recogida y tratamiento son relativamente fáciles. Por otro lado, en el caso de las aguas subterráneas, se trata de una corriente con baja concentración de contaminantes pero de gran volumen, lo que dificulta su tratamiento. Una posibilidad que minimiza las dificultades es una instalación in-situ, evitando así la necesidad de transporte de la corriente original y regenerando el agua de manera continua.

2.2.2 Producción y usos de los principales compuestos organoclorados

Los compuestos organoclorados se utilizan con diferentes propósitos tanto en la actividad industrial como en la agricultura. La industria química es la mayor productora de este tipo de compuestos. Algunos de ellos se fabrican para su posterior utilización, mientras que otros se forman como productos secundarios, o son materia prima de un producto final. Se consideran en esta Tesis como compuestos principales los que aparecen en la legislación española, obviando aquellos cuya función principal es la de plaguicida o herbicida.

Clorofenoles: pentaclorofenol

Dentro de esta familia de compuestos, el más peligroso es el pentaclorofenol (PCP), sustancia cuyas emisiones aparecen reguladas en la legislación. Son productos de la industria química y se producen emisiones en su fabricación, almacenamiento, transporte y aplicación

[Energy Research Group, 2003]. La mayoría de los clorofenoles comercialmente relevantes se obtienen por cloración directa del fenol utilizando cloro.

Debido a su capacidad de eliminar un amplio espectro de microorganismos, los clorofenoles se utilizan para la preservación de la madera, pinturas, fibras vegetales y cuero, como desinfectantes, herbicidas, fungicidas, insecticidas y como agentes intermedios en la industria farmacéutica y de tintes [Energy Research Group, 2003].

En el año 1985, la producción mundial de clorofenoles fue de unas 100 000 toneladas [Energy Research Group, 2003]. Desde los años 80, en EEUU sólo se permite la producción de 2,4-diclorofenol y de pentaclorofenol [EPA, 1998]. De la misma manera, su producción se ha restringido en Europa, llegándose a la generación de 100 toneladas en 1996 [EuroChlor, 2002].

Tricloroetileno y tetracloroetileno

El tricloroetileno (TCE) y el tetracloroetileno (TTCE) se tratan de forma conjunta, puesto que sus aplicaciones son similares. Se presentan generalmente juntos también en los vertidos. Los dos son productos de la industria química. Su producción se lleva a cabo principalmente de manera simultánea mediante el proceso “TRI/PER” (tricloroetileno/tetracloroetileno). Este proceso se basa en la cloración o la oxiclорación de las fracciones ligeras de los residuos producidos en la producción de cloruro de vinilo monómero [EuroChlor, 2002].

Entre sus aplicaciones como disolventes orgánicos se puede destacar la limpieza y desengrasado de metales, y el TTCE para la limpieza en seco en tintorerías [Ercros, 2005]. Además, se utilizan en la síntesis de adhesivos, como disolventes para diversos productos y como intermedios para la producción de clorofluorocarbonos (CFC) e hidrofluorocarbonos (HFC) [EuroChlor, 2002].

En el año 1995, se consumieron en la Unión Europea unas 110 000 toneladas de TCE, mientras que la producción anual de TTCE en la Unión Europea en 1994 fue de 164 000 toneladas [EuroChlor, 2002].

Tetraclorometano y cloroformo

El tetraclorometano (TCM) y el cloroformo (CLF) pertenecen a la familia de los halometanos. El CLF se produce industrialmente en un 90-95% mediante la hidrocloración del metanol o por cloración de metano. Es un subproducto en el blanqueo de la celulosa con cloro (industria papelera), en la cloración del agua y también en la industria de la madera [Energy Research Group, 2003]. Para el TCM, uno de los métodos de fabricación es la percloración de propileno/propano.

El CLF se utilizaba principalmente para fabricar refrigerantes. Actúa como intermedio en la fabricación de colorantes, productos farmacéuticos y pesticidas. Sin embargo, su uso como disolvente y como anestésico está disminuyendo rápidamente [Energy Research Group, 2003]. El TCM, por su parte, se utiliza para la fabricación de pesticidas y herbicidas, como intermedio químico, como disolvente en la manufactura de plásticos y participa en procesos farmacéuticos [EuroChlor, 2002].

En el año 2002 se generaron unas 66 000 toneladas de CLF en todo el planeta, por las industrias papelera, maderera, química y farmacéutica, y por los procesos de tratamiento del agua potable [EuroChlor, 2002]. En Europa en 1996 se produjeron 59 700 toneladas de TCM [EuroChlor, 2002].

1,2-Dicloroetano

El 1,2-dicloroetano (DCA) se obtiene a escala industrial a partir de etileno mediante cloración directa usando cloro, o bien, por oxiclорación en presencia de oxígeno y ácido clorhídrico. Como vertido al medio acuoso, se produce mayoritariamente en instalaciones debido a su uso como disolvente extractor y para la limpieza de metales [EuroChlor, 2002] y en la producción de cloruro de vinilo monómero, materia prima para el PVC, policloruro de vinilo [García Ara, 2002]. Su uso principal es la producción de PVC (95%).

Mediante los datos de producción de PVC se pueden estimar las emisiones de DCA. En el año 2000, la producción mundial de PVC fue de unos 20 millones de toneladas [Reunión sobre COP, 2000]. A pesar de existir una tendencia hacia la disminución del PVC, en la actualidad hay elevadas producciones del mismo, lo que conlleva elevadas emisiones de DCA.

2.3 Datos actuales sobre las emisiones de organoclorados

La gran importancia de estos compuestos en nuestra sociedad queda demostrada por su amplio abanico de usos y los numerosos procesos productivos en los que aparecen. Debido a sus propiedades específicas para muchos de estos usos, los compuestos organoclorados son muy difíciles de reemplazar.

Existen en la actualidad un gran número de efluentes acuosos industriales contaminados con estos compuestos que, en muchos casos, son vertidos directamente sin tratamiento previo. Hay muchos estudios donde se ha detectado contaminación por estos COP en aguas superficiales y subterráneas, tanto en Europa como en EEUU [Cuevas, 1998; EPA, 1998; EuroChlor, 2002; Schüth y cols., 2000; Schüth y cols., 2004]. En España se ha denunciado la contaminación de aguas subterráneas en Cataluña con TCE y TTCE [Cuevas, 1998]. Las aguas subterráneas son muy susceptibles a la contaminación por filtración, por ejemplo, con pesticidas formados por compuestos organoclorados o por el vertido de efluentes contaminados directamente a pozos o a suelos. Se han detectado como contaminantes industriales principales en las aguas subterráneas DCA, TCE, TTCE y TCM, entre otros [EPA, 2003].

Un tipo de industria especialmente contaminante es la industria papelera. El uso de compuestos de cloro para el blanqueo del papel da lugar a la formación de compuestos organoclorados con elevada toxicidad. En España hay 180 fábricas de este tipo en funcionamiento, las cuales ocasionan un vertido de cientos de toneladas anuales de organoclorados. De esta cantidad, se estima que un 0,5% se vierte al mar Mediterráneo [Araujo, 1993]. Entre los organoclorados vertidos por este tipo de industrias, destacan los clorofenoles [Ali y cols., 2001].

Los datos globales sobre emisiones de organohalogenados en Europa y Estados Unidos se pueden consultar en el Apéndice 1, registros de TCE y TTCE, así como de los compuestos organohalogenados en general, tanto en EEUU, como en Europa, en España y en Asturias. Son datos obtenidos del Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) y del Inventario de Vertidos Tóxicos de la EPA. Se destaca por ejemplo que el registro EPER de emisiones de organoclorados al agua en el año 2004 en España es de 221 toneladas.

2.4 Efectos nocivos de los compuestos organoclorados

2.4.1 Propiedades fisico-químicas de los compuestos organoclorados

Las características fisico-químicas que confieren a estos compuestos excelentes propiedades desde el punto de vista tecnológico, son también responsables de sus principales efectos nocivos. Sus principales propiedades se detallan en la tabla siguiente.

Tabla 2.1. Utilidad y efectos medioambientales derivados de las propiedades fisico-químicas de los compuestos organoclorados [Ordóñez, 1999]

<i>Propiedad físico-química</i>	<i>Utilización</i>	<i>Efecto medioambiental</i>
Alta solubilidad en medios orgánicos	Buen disolvente de compuestos orgánicos. Eficaces desengrasantes. Eficaces agentes de limpieza en seco	Fácilmente solubles y bioacumulables en los tejidos grasos de los seres vivos
Estabilidad química y física	Dieléctricos y fluidos para la transmisión de calor	Acumulación en el Medio Ambiente. No biodegradables
Gran afinidad química carbono-cloro	Intermedios en síntesis orgánicas	Pueden catalizar reacciones celulares, provocando efectos cancerígenos y mutagénicos

2.4.2 Efectos generales sobre los seres vivos

Los efectos nocivos de estos compuestos se basan principalmente en su capacidad de acumulación en los organismos vivos, tanto si se absorben por vía pulmonar (inhalación) como digestiva (ingestión de aguas contaminadas). Estos compuestos tienden a acumularse en los tejidos grasos y no son metabolizados. La excepción es el 1,1,1-tricloroetano, único compuesto organoclorado que puede metabolizarse, transformándose en dióxido de carbono y glucurónido de 2,2,2-tricloroetanol, que se elimina con la orina.

Efectos fisiológicos directos

Los compuestos organoclorados tienen actividad tóxica sobre muchos órganos. En general, todos manifiestan efectos neurotóxicos en mayor o menor medida, afectando al sistema nervioso central. Este efecto es especialmente importante cuando los compuestos penetran en el organismo vía inhalación.

Por otra parte, muchos de estos compuestos son nefrotóxicos y hepatotóxicos, siendo el TCM el hepatotóxico más potente. De hecho, se ha observado un aumento importante de casos de hepatitis y otras afecciones hepáticas en personas expuestas a concentraciones bajas de este compuesto.

Por último, producen los mismos efectos fisiológicos que provocan otros compuestos orgánicos volátiles (COV), tales como irritaciones pulmonares, oculares y dérmicas, dolor de cabeza, mareos y náuseas, dificultad de concentración, etc. También comparten los efectos que provocan otros COV, tales como la aparición de desarreglos hormonales e incremento en la aparición de alergias.

Efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos

Las moléculas cloradas tienen capacidad de reaccionar con las moléculas orgánicas nitrogenadas que constituyen el ADN celular, provocando una alteración de su estructura y, por tanto, de la información genética. Esto se traduce en un crecimiento celular descontrolado que desemboca en la aparición de efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos asociados con la exposición a estos compuestos (por ejemplo, el clorobenceno). Por ello, se ha establecido el carácter potencialmente cancerígeno de todos los compuestos organoclorados. De hecho, el potencial cancerígeno de sustancias tales como el TTCE, TCE, CLF y TCM es superior al del benceno. Así, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha determinado que TCE, TTCE, TCM y DCA son posiblemente cancerígenos en seres humanos [ATSDR, 2002]. El PCP es posible cancerígeno y no puede descartarse su potencial mutagénico y el CLF se comprobó que es cancerígeno en animales [Energy Research Group, 2003].

2.4.3 Efectos sobre el Medio Ambiente

Las emisiones de compuestos organoclorados más peligrosas para el Medio Ambiente son las gaseosas, debido al alto grado de dispersión que alcanzan en la atmósfera y a su gran estabilidad. Aunque aquí se estudien estos compuestos en fase acuosa, al tratarse la mayor parte de compuestos semivolátiles, tendrán relativa facilidad para pasar a fase gas en muchos casos. De esta manera, en la atmósfera, estos compuestos están implicados en tres importantes efectos negativos para el Medio Ambiente, que se exponen a continuación.

Calentamiento global del planeta (efecto invernadero)

El efecto invernadero está provocado por la absorción de radiación infrarroja procedente de la superficie terrestre por diferentes moléculas presentes en la atmósfera, la mayoría de las cuales son de origen antropogénico. Estas moléculas transforman la radiación en energía cinética, provocando un aumento de la temperatura de la atmósfera. Los principales gases causantes de este problema son el dióxido de carbono (64%) y el metano (19%), contribuyendo los compuestos halogenados en un 6% y los óxidos de nitrógeno en 11% [Miranda y cols., 2002].

Formación del “smog” fotoquímico (neblina fotoquímica)

El “smog” fotoquímico es una neblina de naturaleza química que suele aparecer en las grandes ciudades durante los días calurosos. Se forma debido a reacciones radicalarias catalizadas por la radiación solar y por partículas de polvo, donde finalmente se forman sustancias inestables altamente irritantes, tales como el ozono y peróxidos inorgánicos. Suele tratarse de óxidos de nitrógeno provenientes de las emisiones de tubos de escape de vehículos que pueden reaccionar con los compuestos organoclorados. Sin embargo, este efecto es menos importante para los organoclorados que para otros COV [ECSA, 1994].

Destrucción de la capa de ozono

Debido a su estabilidad química, algunos compuestos organoclorados pueden permanecer durante mucho tiempo en la atmósfera, ascendiendo hasta la estratosfera y distribuyéndose con las corrientes en esta capa. En estos niveles de la atmósfera, la radiación

ultravioleta puede romper estas moléculas formando radicales cloro, que actúan como catalizadores en las reacciones de destrucción de las moléculas de ozono presentes en esta zona (por cada átomo de cloro se destruyen 100 000 moléculas de ozono). De los compuestos organoclorados más usados, solamente el TCM y el 1,1,1-tricloroetano tienen un efecto importante sobre la capa de ozono. Los CFC contribuyen de una forma más notable con la aparición del problema [López, 2004].

2.5 Legislación sobre los compuestos organoclorados

Durante la pasada década, los diferentes gobiernos, instituciones académicas, centros de investigación, industria, asociaciones ecologistas y la sociedad en general han mostrado un gran interés por la conservación del Medio Ambiente. Como resultado, han surgido nuevas disposiciones que regulan la producción, emisión, tratamiento de residuos y destrucción de sustancias que contienen compuestos organohalogenados. Hoy en día, se sigue manteniendo una especial atención sobre tres tipos de compuestos halogenados, considerados más persistentes y dañinos: los CFC, dioxinas y furanos clorados y los PCB. En particular, para sustituir la demanda de CFC, se empezaron a emplear hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC), siendo estos últimos los mejores sustituyentes de los CFC por su corto tiempo de residencia en la atmósfera y la ausencia de cloro en su composición.

Los PCB están constituidos por una mezcla de congéneres e isómeros (hasta 209 compuestos) empleados durante décadas como fluidos dieléctricos en transformadores, refrigerantes, etc., debido a su estabilidad térmica e inercia química. La exposición a los PCB está relacionada con abortos y efectos en el aparato psicomotor e inmune.

Dada la notable peligrosidad de los compuestos organoclorados, en los últimos años han ido surgiendo disposiciones legales acerca de los productos que contienen dichos compuestos y de los residuos generados en los procesos de fabricación y utilización de los mismos.

2.5.1 Legislación europea sobre compuestos clorados

La Directiva 76/769/CEE del Consejo de 27 de julio de 1976 es la disposición legal más antigua concerniente a los compuestos clorados. Esta Directiva hace relación a las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros para limitar la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos. Entre las sustancias tratadas se encuentran los PCB y los PCT. Esta Directiva será derogada a partir del 1 de junio de 2009 por el Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos.

La Directiva 80/68/CEE del Consejo de 17 de diciembre de 1979 establece la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas. Dentro de la lista de sustancias se encuentran los compuestos organohalogenados y sustancias que puedan originar compuestos semejantes en el medio acuático, así como las sustancias que posean un poder cancerígeno, mutágeno o teratógeno en el medio acuático o a través del mismo.

La Directiva 86/280/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986, junto con la Directiva 88/347/CEE del Consejo de 16 de junio de 1988 y la Directiva 90/415/CEE del Consejo de 27 de julio de 1990, establece los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos que contienen ciertas sustancias peligrosas comprendidas en el Anexo de la Directiva 76/464/CEE (relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad). Se establecen así las concentraciones máximas permitidas de cada clorado en los residuos procedentes de actividades industriales, así como los objetivos de calidad que se pretenden alcanzar y que fijan los valores máximos de estas sustancias en las aguas. Estos valores se resumen en la Tabla 2.2.

En esta tabla habría que incluir: hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno (HCBD), aldrín, dieldrín, endrín, isodrín y diclorodifeniltricloroetano (DDT), ya que también aparecen en la Directiva. Todos estos compuestos, excepto el HCBD, pertenecen a la categoría de plaguicidas clorados, que al no haber sido incluidos en esta Tesis tampoco se consideran aquí. El HCBD tampoco se ha mencionado, a pesar de que aparece en la legislación, debido a que

se trata de un contaminante no demasiado importante, ya que su volumen de producción es relativamente bajo [ATSDR, 1995]. Tampoco se ha trabajado con el 1,2,4-triclorobenceno (TCB) aunque esté incluido en la Directiva. Este compuesto es mucho menos peligroso que el resto de compuestos, ya que no está catalogado como cancerígeno para los humanos [EPA, 1999]. Existen otras Directivas relativas a los PCB, PCT, dioxinas y furanos, sustancias que no serán estudiadas en este trabajo.

Tabla 2.2. Valores límite de la concentración de los compuestos clorados más peligrosos en los residuos procedentes de actividades industriales, objetivos de calidad en las aguas y fecha de entrada en vigor de cada restricción (Directiva 86/280/CEE)

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración límite en residuos</i>	<i>Objetivo de calidad en las aguas</i>	<i>Entrada en vigor</i>
Pentaclorofenol	2 mg/(l·día)	2 µg/l	1/1/1988
Tricloroetileno	1 mg/(l·día)	10 µg/l	1/1/1993
Tetracloroetileno	2,5 mg/(l·día)	10 µg/l	1/1/1993
Tetraclorometano	3 mg/(l·día)	12 µg/l	1/1/1988
Cloroformo	1 mg/(l·día)	12 µg/l	1/1/1990
1,2-Dicloroetano	5 mg/(l·día)	10 µg/l	1/1/1993
Triclorobenceno	2 mg/(l·día)	No se considera	1/1/1993

En el Convenio para la Protección del Medio Ambiente Marino del Atlántico del Nordeste (OSPAR), transpuesto en el BOE número 138 de 9 de junio de 2000, la Decisión 98/4 establece los valores límite de emisión en aire y descarga de aguas residuales para la fabricación de monómero de cloruro de vinilo, incluida la fabricación de DCA. Se establece una concentración máxima en aguas residuales de 250 mg/l de hidrocarburos clorados, considerando como tales la suma de DCA, monómero de cloruro de vinilo, CLF, TCM, TCE, clorometano y hexaclorobenceno.

La Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Entre los principales contaminantes incluidos en el anexo de esta Directiva aparecen los compuestos

organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a los mismos en el medio acuático, así como hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables. Para esta Directiva se establecen los valores límite y los objetivos de calidad derivados de la Directiva 76/464/CEE. Entre las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas se incluyen varios cloroalcanos, diclorometano, hidrocarburos poliaromáticos, DCA, HCBD, PCP, TCB y CLF.

La Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006 establece la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Presenta una lista mínima de contaminantes y sus indicadores para los que los estados miembros han de establecer valores. Entre ellos están TCE y TTCE como sustancias sintéticas artificiales.

2.5.2 Legislación española sobre compuestos clorados

La Orden de 12 de noviembre de 1987 junto con la Orden de 13 de marzo de 1989 (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo) establece normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales (BOE número 280 de 23 de noviembre de 1987 y BOE número 67 de 20 de marzo de 1989). Entre estas sustancias se encuentran CLF, TCM y PCP (valores límites ya indicados en la Tabla 2.2).

La Orden de 28 de junio de 1991 amplía el ámbito de aplicación de la Orden Ministerial de 12 de noviembre de 1987 a cuatro sustancias nocivas que pueden formar parte de determinados vertidos de aguas residuales (BOE número 162 de 8 de julio de 1991). Entre estas sustancias están DCA, TCE, TTCE y TCB, con los mismos valores límite que los recogidos en la Tabla 2.2. Se destaca que se establece un objetivo de calidad en las aguas para TCB de 0,4 mg/l.

La Resolución de 17 de noviembre de 1998 de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, dispone la publicación del Catálogo Europeo de Residuos (CER), entre los que se encuentran aceites hidráulicos clorados, aceites de motor y lubricantes clorados.

La Resolución de 9 de abril de 2001 de la Secretaría General de Medio Ambiente aprobó el llamado Plan Nacional de Descontaminación y Eliminación de PCB, PCT y aparatos que los contengan. El Real Decreto 117/2003 de 31 de enero establece una limitación en las emisiones de COV debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.

Asimismo, en el RCL 1989\613, en el RCL 1989\2425 y en el RCL 1992\2386 se fijan los límites de vertido para ocho sustancias organocloradas: CLF, TCM, PCP, DCA, TCE, TCB, TTCE y HCBd. Además, en el RCL 1987\2475, en el RCL 1989\613, en el RCL 1989\2425 y en el RCL 1991\1244 se fijan los límites de vertido para los siguientes plaguicidas organoclorados: hexaclorociclohexano o lindano, DDT, aldrín, dieldrín, endrín, isodrín y hexaclorobenceno.

2.6 Alternativas para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados

2.6.1 Métodos convencionales de tratamiento

Los métodos más convencionales para la eliminación de los compuestos organoclorados en aguas son los métodos no destructivos, tales como la desorción con aire (stripping) y la adsorción con carbón activo. En ambos casos se presenta el grave inconveniente de requerir un tratamiento posterior de la corriente de desorción (aire) o del carbón activo, puesto que el contaminante no se destruye al separarlo del agua. Por este motivo, se han ido desarrollando alternativas que permitan tratar las aguas contaminadas destruyendo los compuestos organoclorados, de modo que no sea necesaria una segunda etapa de tratamiento.

Un método alternativo para la separación de estos compuestos de las corrientes acuosas es la pervaporación. Así, se expone en la bibliografía [Das y cols., 2006] el desarrollo de una nueva membrana de poliuretano con buena separación de TCE, TCM y CLF.

2.6.2 Métodos biológicos

Los métodos biológicos de tratamiento de compuestos orgánicos clorados en agua, tanto de tipo aerobio como anaerobio, podrían ser los de menor coste ya que son los microorganismos los encargados de transformar o eliminar los compuestos. Sin embargo, estos métodos suelen ser problemáticos dada la baja biodegradabilidad de los clorados.

En la bibliografía [Buitrón y cols., 1998; Frascari y cols., 2006; Janssen y cols., 2001; Jechorek y cols., 2003; Schmidt y cols., 1999] se indica que la degradación biológica de estos compuestos requiere tiempos de residencia muy altos, típicamente dos órdenes de magnitud mayores que en un proceso químico, aunque las condiciones de operación son menos drásticas. Por ejemplo, se necesitan 32 días para eliminar totalmente PCP mediante un tratamiento biológico [Schmidt y cols., 1999], mientras que los tiempos normales con otros métodos son del orden de horas o menos. Esto se agrava debido al periodo necesario de aclimatación de los microorganismos antes de la metabolización de estas moléculas. Otro ejemplo serían los 18 días necesarios para tratar VC, c-DCE y t-DCE [Frascari y cols., 2006].

Los modelos biocinéticos a considerar son más complejos, tales como el de Haldane [Brauer, 1985], ya que debe considerarse la inhibición producida por el sustrato. Además, los microorganismos presentan metabolismos complejos y han de trabajar en condiciones de presión y temperatura controladas y estables, pues de otro modo podrían perder su funcionalidad. Como dato a considerar, se presenta también la dificultad que tiene llegar a conocer las rutas metabólicas para la degradación de estos compuestos mediante biodegradación, puesto que en las mismas intervienen gran número de enzimas y de intermedios químicos [Janssen y cols., 2001].

Como una alternativa a los cultivos puros a la hora de realizar el tratamiento biológico para la degradación de estos compuestos, se encuentran en la bibliografía [Cutright y Meza, 2007; Jechorek y cols., 2003; Lee y Liu, 2006; Young y cols., 2002] tratamientos llevados a cabo con cultivos mixtos aclimatados. Se degradan gracias a esta técnica TCE [Cutright y Meza, 2007; Lee y Liu, 2006], clorobenceno [Jechorek y cols., 2003], 1,1-dicloroetileno y 1,1-dicloroetano [Young y cols., 2002], entre otros. En otra investigación, se consigue eliminar de las aguas subterráneas 1,1,1-tricloroetano, TTCE y TCE, aunque no completamente, gracias a la ayuda de una barrera biológica permeable [Borden, 2007].

2.6.3 Procesos avanzados de oxidación

Otra alternativa estudiada para la degradación de estos compuestos sería la oxidación química, empleando distintos oxidantes, tales como O_3 , H_2O_2 , MnO_4^- , etc. Un ejemplo, utilizando oxígeno como oxidante, se encuentra en [Lomnicki y cols., 2003]. Muchos de estos procesos de oxidación han sido investigados y están hoy en día en uso. Recientemente, se ha comenzado a investigar sobre los llamados “Procesos avanzados de oxidación”, cuya efectividad parece ser superior a la de la oxidación clásica. Los procesos avanzados de oxidación aprovechan el alto poder oxidante del radical hidroxilo ($OH\cdot$), principal especie reactiva usada en este tipo de tratamiento. Entre los procesos avanzados de oxidación propuestos se encuentran los siguientes:

- *Oxidación solar fotocatalítica heterogénea.* Consiste en la utilización de radiación UV cercana a la solar (longitud de onda menor de 380 nm) con el fin de fotoexcitar un catalizador semiconductor en presencia de oxígeno. Bajo estas circunstancias se generan especies oxidantes, provocando la oxidación de los contaminantes. Normalmente se usa como catalizador el semiconductor anatasa (TiO_2).
- *Tratamiento con ozono (O_3).* Normalmente combinado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), rayos UV o ambos.
- *Oxidación solar fotocatalítica homogénea.* Son las llamadas reacciones de tipo Fenton y foto-Fenton. Se producen radicales $OH\cdot$ mediante el reactivo Fenton (H_2O_2 con sales de Fe^{2+}). La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos con esta reacción se acelera fuertemente con radiaciones UV-VIS, proceso foto-Fenton [Malato y cols., 2002].

El inconveniente de algunos de estos procesos es el uso de reactivos caros, como son el ozono y el peróxido de hidrógeno. Además, si el efluente a tratar presenta una elevada demanda química de oxígeno (DQO), bien por ser el organoclorado tratado altamente soluble en agua (por ejemplo los clorofenoles), bien por la presencia de materia orgánica no clorada, se van a requerir elevadas cantidades de estos reactivos, con lo que saldrá más rentable otro tipo de tratamiento, como una oxidación con aire húmedo [Malato y cols., 2002], o la posibilidad de combinar un proceso de oxidación avanzado con coagulación-floculación, proceso conocido como Coagulación Fenton. Un ejemplo de este tipo de proceso se presenta

en la bibliografía [Peres y Heredia, 2004] para el tratamiento de aguas residuales procedentes del procesado de corcho.

Además del problema de un consumo excesivo de reactivos, la elevada demanda de energía eléctrica se presenta como otro inconveniente a la hora de elegir esta técnica. Sin embargo, no todos los procesos que necesitan luz requieren la misma longitud de onda ni la misma energía. Las reacciones foto-Fenton pueden usar fotones de baja energía de la parte visible del espectro y convierten estos procesos en métodos potencialmente viables económicamente que podrán ser llevados a cabo con radiación solar [Torrades y cols., 2003].

La mayoría de los trabajos actuales se centran en la utilización de la luz solar en este tipo de procesos, tanto para la fotocátalisis homogénea como para la heterogénea.

La aplicabilidad de la fotocátalisis heterogénea con TiO_2 ha sido estudiada para organoclorados en agua, como TCE [Alexander y Rosentreter, 2008; Glaze y cols., 1993]. Por otro lado, un ejemplo de los procesos Fenton (sin radiación solar) y foto-Fenton (combinando el reactivo Fenton con la radiación UV) para la eliminación de compuestos clorados y contaminantes orgánicos de un efluente industrial se ha estudiado en [Torrades y cols., 2003]. Los tres métodos son eficaces para la eliminación de estos contaminantes, pero el uso combinado del reactivo Fenton y de la luz solar presenta claras ventajas, demostrándose su mayor efectividad en la destrucción de varios pesticidas clorados mezclados junto con PCP en fase acuosa [Maldonado y cols., 2007]. Una conclusión similar se obtiene para el tratamiento de dicloroetano y diclorometano en agua [Malato y cols., 2005].

También se ha estudiado la combinación de varios agentes oxidantes (UV, O_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) para el tratamiento de corrientes acuosas contaminadas con clorofenoles de una industria papelera [Wang y cols., 2005]. La efectividad de los distintos agentes depende del contaminante tratado.

Estas técnicas están siendo ampliamente estudiadas internacionalmente. Sin embargo, aún es necesaria mucha investigación y estos sistemas presentan elevada complejidad técnica, debido a la utilización de la radiación luminosa.

2.6.4 Oxidación con aire húmedo

En la oxidación con aire húmedo se emplea oxígeno molecular en la fase líquida a temperaturas altas (sobre 300°C) y presiones elevadas hasta 175 bar [Cybulski y cols., 2004; Debellefontaine y Foussard, 1999; Lin y cols., 2001]. El fundamento de este proceso es aumentar el contacto entre el oxígeno molecular y la materia orgánica que va a ser oxidada (compuestos clorados). La fase líquida se mantiene a presiones altas para aumentar la cantidad de oxígeno disuelto y así la velocidad de la oxidación, evitando la evaporación del efluente a tratar.

Este método de tratamiento es adecuado para los efluentes contaminados industriales, pudiéndose tratar cualquier tipo de residuo orgánico, incluso compuestos tóxicos como los organoclorados, y es capaz de eliminar elevadas cargas orgánicas (DQO). Además, no presenta apenas problemas para el Medio Ambiente, es un proceso cerrado y es económico en las condiciones de operación, aunque requiere grandes inversiones para su puesta en marcha. Sin embargo, los principales problemas de esta técnica son que precisa presiones y temperaturas muy elevadas y, por otra parte, en el caso de compuestos clorados, no se produce la mineralización completa, sino que se forman compuestos orgánicos parcialmente oxidados, cuya toxicidad puede ser aún mayor que la de partida. Ejemplos de la aplicabilidad de esta técnica se encuentran en la bibliografía [Alejandre y cols., 2000; Fortuny y cols., 1999; Li y cols., 2007a; Li y cols., 2007b; Portela y cols., 1997; Rivas y cols., 1998; Taralunga y cols., 2005].

2.6.5 Métodos sonoquímicos

La eliminación de los compuestos organoclorados mediante sonoquímica se basa en el uso de ultrasonidos en una disolución acuosa. Estos ultrasonidos generan una cavitación acústica gracias a la cual crecen y se rompen violentamente microburbujas en el medio líquido. Durante los choques violentos de estas burbujas, se generan localmente temperaturas de varios cientos de grados centígrados y presiones de cientos de atmósferas. De esta manera, las burbujas actúan como microrreactores dentro de una disolución acuosa que permanece fría. La destrucción de los contaminantes se produce mediante un proceso combinado de

reacciones de pirólisis dentro o cerca de las burbujas (debido a las condiciones extremas de temperatura) y reacciones mediante radicales hidroxilo en el seno del líquido.

En una solución acuosa con contaminantes, las condiciones drásticas que provoca la cavitación acústica haciendo estallar las microburbujas, hacen que se degraden en primer lugar las moléculas volátiles e hidrofóbicas y que en segundo lugar, se produzca la disociación térmica del vapor de agua en átomos de hidrógeno y radicales hidroxilo. Estos radicales hidroxilo, que son altamente reactivos, son capaces de oxidar solutos no volátiles e hidrofílicos. De esta manera, los ultrasonidos ofrecen una manera nueva y original de tratar las aguas residuales contaminadas [Gonze y cols., 1997].

Existen varios tipos de reactores sonoquímicos que se clasifican en 3 categorías, dependiendo de la frecuencia del transductor: reactores de alta frecuencia, reactores de baja frecuencia y reactores de frecuencia combinada. A frecuencias bajas, se potencian los efectos de cavitación, mientras que a frecuencias altas se potencia la formación de radicales libres en el seno del líquido [Keil y Swamy, 1999]. La eficacia del tratamiento para contaminantes químicos es mucho mayor si se aplican frecuencias altas (500 kHz) [Gonze y cols., 1997].

Entre los compuestos cuya destrucción en fase acuosa mediante esta técnica se estudia en la bibliografía están los clorofenoles [Hao y cols., 2004; Jiang y cols., 2006; Nanzai y cols., 2008; Papadaki y cols., 2004], tetraclorometano [Francony y Petrier, 1996; Lim y cols., 2007; Petrier y Francony, 1997], tricloroetileno [Cyr y cols., 1999; Drijvers y cols., 1996; Lim y cols., 2007], tetracloroetileno [Hirano y cols., 2005], clorobencenos [Jiang y cols., 2002; Stavarache y cols., 2002], 1,2-dicloroetano y tetracloroetileno [Krüger y cols., 1999].

El gran inconveniente de esta técnica reside en el coste de la generación de los ultrasonidos de frecuencias altas. Una alternativa para abaratar los costes sería el uso de la radiación del ultrasonido junto a un catalizador oxidante efectivo, cuya sinergia hiciera aumentar el grado de eliminación del contaminante y así permitiera trabajar con condiciones más moderadas, lo que reduciría los costes de operación y los costes de inversión [Papadaki y cols., 2004].

2.6.6 Métodos reductivos con agentes distintos al hidrógeno

El último tipo de métodos a considerar son los reductivos. Estos métodos aprovechan que las moléculas cloradas son más susceptibles de ser reducidas que sus homólogas no halogenadas. En este caso, la molécula clorada se transforma en el hidrocarburo resultante de la eliminación del cloro (se cambia el cloro por hidrógeno), lo que disminuye mucho su toxicidad y aumenta su volatilidad, y la hace fácilmente desorbible.

Entre los agentes reductores empleados se encuentran los metales, como el hierro, zinc, aluminio, etc., que se emplean en forma de polvo y activados catalíticamente. Este proceso es simple, porque precisa equipos sencillos y tiene bajos costes operativos y de inversión. Las condiciones de operación son suaves, llevándose a cabo generalmente a temperatura ambiente [Sweeny, 1981].

Utilizando el hierro como ejemplo, uno de los modelos que trata de representar el proceso global que ocurre en la reducción del organoclorado es el siguiente:



Una de las posibilidades para la decloración del organoclorado es la transferencia directa de electrones, mientras que otra posibilidad cuando se utiliza Fe como agente reductor, es la formación de H_2 en el medio, con lo que se puede producir también la hidrodecloración catalítica del organoclorado [Ritter y cols., 2003; Song y Carraway, 2007].

Algunos ejemplos estudiados en la bibliografía [Sweeny, 1981] de tratamientos eficaces por reducción con metales mezclados con arena son CLF, TCE y TTCE, clorobenceno, PCB, etc. De manera general, el hierro es el reactivo elegido, debido al bajo coste y a su disponibilidad. Un ejemplo de la aplicación de este metal a la reducción de TCE con y sin nitratos se muestra en la bibliografía [Ritter y cols., 2003]. La combinación de Pd/Fe como partículas bimetálicas ha sido eficazmente probada para destruir clorobenzenos en aguas subterráneas [Xu y cols., 2005].

Existen estudios muy numerosos sobre este tipo de tratamiento, que se presenta como una gran alternativa a los métodos anteriores, aunque su principal problema es que requiere la adición de cantidades importantes de metales, generalmente en forma de polvo. Durante el

proceso, parte de estos metales se oxidarán formando cationes metálicos difíciles de eliminar de la corriente acuosa. Una aplicación novedosa en este apartado es la HDC de varios cloroetenos sobre nanopartículas de Fe, donde se consigue la completa transformación de los clorados de partida en etano, siendo las concentraciones iniciales entre 0,02 – 1,2 mM [Song y Carraway, 2007]. También se ha experimentado con nanopartículas bimetálicas de Ni/Fe con clorofenoles, llegándose a resultados positivos [Zhang y cols., 2007].

El monóxido de carbono (CO) produce la reducción efectiva de los enlaces carbono – cloro [Trabuco y Ford, 1999], en presencia de un catalizador homogéneo de rodio dentro de una disolución acuosa de aminas aromáticas con el agente contaminante, en este caso DCA. Sin embargo, la aplicabilidad de esta técnica no es muy prometedora dada la toxicidad del monóxido de carbono.

Además de los metales con valencia cero, las partículas bimetálicas y el CO (todos ellos promotores de la reducción hidrolítica del agua) comentados hasta el momento, existen varias fuentes alternativas al H₂, agente reductor para la destrucción de los organoclorados mediante hidrodechloración catalítica (Apartado 2.7), siendo todas ellas sustancias capaces de ceder H. Según el agente reductor que se elija, cambia el mecanismo de reacción y, como consecuencia, el producto obtenido. Estas fuentes se comentan a continuación:

- Sales inorgánicas, tales como borohidratos y fosfinatos. Por ejemplo, NaBH₄ se utiliza como agente reductor empleado eficazmente para la HDC de TCE sobre un catalizador de Pd/C [Perrone y cols., 1998]. Su poder reductor es mayor al tener el medio propiedades alcalinas. También su poder reductor fue comprobado en la HDC de clorofenoles sobre Ni/Al₂O₃ y Ni tipo Raney [Roy y cols., 2004].

- Sales orgánicas, por ejemplo el ácido fórmico y sus sales. Así, el acetato de amonio (NH₄COOH) se empleó como fuente de hidrógeno para la HDC de clorofenoles sobre Pd/Al₂O₃ y también NaHCO₃ [Roy y cols., 2004]. La eficacia del ácido fórmico (HCOOH) como agente reductor fue comprobada para la HDC de clorobenceno en fase acuosa sobre Pd/Al₂O₃, resultando el mismo tan reactivo como el H₂ bajo condiciones de pH ácido y neutro, pero menos reactivo en condiciones alcalinas [Kopinke y cols., 2004].

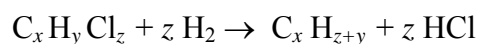
- Alcoholes, como butan-2-ol y propan-2-ol. El isopropanol (C₃H₇OH) actúa como agente reductor pero su capacidad de hidrodechlorar clorobenceno sobre Pd/Al₂O₃ resultó 5 órdenes de magnitud inferior a la del hidrógeno [Kopinke y cols., 2004].
- Hidracina (N₂H₄). En la bibliografía se comprobó su acción eficaz como sustancia donadora de H para la HDC de clorobenceno sobre Pd/Al₂O₃, aunque solamente bajo condiciones alcalinas [Kopinke y cols., 2004]. Sin embargo, es una sustancia peligrosa para la salud [ATSDR, 2007] y económicamente su uso no es viable.

2.7 La hidrodechloración catalítica (HDC) para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados

Esta técnica pertenece al grupo de tratamientos reductivos, siendo en este caso el hidrógeno el agente reductor empleado. Por tanto, la hidrodechloración catalítica (HDC) consiste en un tratamiento reductivo de los compuestos organoclorados donde se pone en contacto el efluente acuoso contaminado con una fuente de hidrógeno para dar lugar a los compuestos no clorados. Dada la gran inercia química de este gas, sería necesario emplear condiciones drásticas para que la reacción sucediera apreciablemente sin catalizador. Para que la hidrodechloración ocurra bajo unas condiciones moderadas de presión y temperatura, se precisa un catalizador.

Los productos de la reacción son el hidrocarburo dechlorado, iones cloruro y protones (en medio acuoso, que provocan una acidez fácilmente neutralizable), con lo que no se está añadiendo ningún elemento extraño a la corriente a tratar. De hecho, se plantea como una alternativa viable técnica y económicamente, que no supone ningún riesgo medioambiental [Vivas y cols., 2005]. La HDC es más eficaz desde el punto de vista energético que la oxidación para la destrucción de los organoclorados y no existe el riesgo (como en la oxidación) de formación de dibenzo-p-dioxinas o dibenzofuranos policlorados [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002].

La reacción típica de hidrodechloración es la siguiente:



aunque la estequiometría puede presentar variaciones dependiendo del compuesto organoclorado original, si hay presencia de insaturaciones o de anillos aromáticos.

Este tipo de reacciones son exotérmicas. Su entalpía de reacción (ΔH_r) se suele hallar entre 40 y 400 kJ/mol de compuesto organoclorado [Converti y cols., 1991]. Sin embargo, como se comprobará en el Capítulo 4 de esta Tesis, el calor de reacción bajo las condiciones de este trabajo, donde la mayor parte de la disolución que reacciona es agua, no es significativo. El grado de dificultad en la eliminación de los átomos de cloro de estos compuestos mediante HDC depende de la estructura orgánica en la que se encuentre [Gioia, 1991]. Las reacciones de HDC de compuestos organoclorados son irreversibles [Urbano y Marinas, 2001].

Los procesos de hidrodecloración catalítica en medio acuoso han sido estudiados por distintos autores. Estos procesos presentan un potencial muy prometedor para el tratamiento de estos efluentes acuosos, ya que es un método simple, seguro, efectivo y asegura, en muchos casos, la regeneración del material original [Urbano y Marinas, 2001]. Entre sus ventajas cabe destacar lo moderado de las condiciones de operación requeridas, así como una alta selectividad, ya que no se forman compuestos parcialmente declorados, que presentan una elevada toxicidad.

Por otro lado, a pesar de sus notables ventajas, existen limitaciones para este proceso, entre las cuales cabe destacar el incremento en los costes que suponen los catalizadores empleados, además de la necesidad de realizar un cambio periódico de los mismos debido a su progresiva pérdida de actividad. Por otro lado, el uso de hidrógeno como agente reductor exige tomar medidas de seguridad especiales debido a la peligrosidad de este gas.

Además de la ventaja que supone el tratamiento directo del efluente acuoso contaminado mediante esta técnica, ha sido demostrado que los catalizadores de Pd/C presentan su máxima actividad en medio acuoso, reduciéndose la misma en disolventes orgánicos [Xia y cols., 2004].

Los estudios realizados hasta el momento sobre la HDC en fase acuosa se centran en varios tipos de compuestos:

- *Cloroalcanos*. Además de los estudios sobre la HDC de CLF, TCM y DCA expuestos en el Apartado 5.1 de esta Tesis, donde para el CLF y el TCM se trabaja con concentraciones inferiores a 200 ppm y para el DCA inferiores a 10 ppm, todas ellas lejos de sus límites de saturación en agua, se encuentran también estudios para otros cloroalcanos: 1,1,1-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano y 1,1,2,2-tetracloroetano entre 1 – 10 ppm [Mackenzie y cols., 2006] y 1,1,2,2-tetracloroetano con una concentración inicial de 100 ppm [Kopinke y cols., 2003].

- *Cloroalquenos*. Las investigaciones realizadas sobre estos compuestos se exponen en detalle en el Apartado 5.1 de esta Tesis. Se destaca en este punto que los trabajos encontrados en la bibliografía han sido realizados con concentraciones inferiores a 10 ppm para VC, t-DCE y 1,1-DCE, a 160 ppm para c-DCE, a 200 ppm para TCE y a 20 ppm para TTCE. Por lo tanto, existe un amplio margen de concentraciones, próximas a las de saturación de los organoclorados en agua, sin estudiar.

- *Cloroaromáticos*. Existen numerosos trabajos sobre este tipo de compuestos. Se ha estudiado la HDC de clorobenceno con una concentración inferior a 0,1 mM [Fritsch y cols., 2003; Kopinke y cols., 2004] y con 4,3 mM [Murena y Gioia, 2004]; y distintos clorobenzenos con 20 μ M de partida [Schüth y Reinhard, 1998; Schüth y cols., 2000]. Por otro lado, la HDC de distintos clorofenoles con concentraciones iniciales entre 0,6 – 0,8 mM [Calvo y cols., 2004; Calvo y cols., 2005], con 15 mM de concentración media inicial [Felis y cols., 1999], con 4 mM de concentración inicial [Roy y cols., 2004] y entre 0,05 – 0,1 M [Yuan y Keane, 2003a; Yuan y Keane, 2003b]. Como compuestos individuales: PCP con una concentración de partida entre 2 – 4 mM [Silva y cols., 2007]; 4-clorofenol con 2 mM [Matatov-Meytal y Sheintuch, 2000], 10 mM [Shindler y cols., 2001], 0,17 M [Vaidya y Mahajani, 2004] y 100 mM [Xia y cols., 2004]; 2,4-diclorofenol con 0,08 – 0,25 M [Pozan y Boz, 2006].

Se puede destacar, de una manera general, que tanto para el caso de los cloroalcanos, como los cloroalquenos, las concentraciones estudiadas hasta el momento están muy lejos de las condiciones de los efluentes residuales industriales, que suelen estar contaminados con concentraciones próximas a las de saturación del clorado en agua. La mayor parte de las aguas

estudiadas hasta el momento son aguas subterráneas reales o aguas que imitan a estas corrientes, por su bajo contenido en organoclorados.

En cuanto a los equipos empleados en la bibliografía hay que destacar el reactor discontinuo agitado, en diversas variedades y con tamaños entre 50 ml y 2 l en la mayoría de los casos. Los recipientes utilizados suelen ser viales, jeringas, pequeñas botellas de vidrio, reactores de vidrio o de acero inoxidable. También, existen múltiples tipos y aplicaciones del reactor continuo de lecho fijo, tratándose en la mayoría de los casos de columnas empacadas con el catalizador en el centro e inerte en los extremos, construidas en acero inoxidable.

Dentro de los reactores de lecho fijo, se puede operar de distintos modos para conseguir alimentar el H_2 y la disolución a través del catalizador de manera conjunta. Una forma es la saturación de la disolución con hidrógeno antes de ser bombeada a través del reactor en un recipiente a presión [Lowry y Reinhard, 2000] o bien en una columna donde existe un tubo de silicona con H_2 a presión [Schüth y cols., 2000]. Otro modo sería una configuración de tipo goteo, donde H_2 y disolución acuosa se alimentan conjuntamente al reactor de lecho fijo en paralelo o en contracorriente [Calvo y cols., 2004; Perrone y cols., 1998].

En cuanto a equipos especiales, un reactor de membrana catalítica (polidimetilsiloxano cargado con nanopartículas de Pd) se empleó con éxito en la HDC de clorobenceno en fase acuosa [Fritsch y cols., 2003].

2.8 Catalizadores empleados en las reacciones de HDC con efluentes acuosos

La gran estabilidad de la molécula de hidrógeno hace necesario el uso de un catalizador capaz de quimisorberlo, para debilitar o romper el enlace entre los átomos de hidrógeno y poder conseguir así bajo condiciones moderadas de presión y temperatura que se produzcan las reacciones de HDC. De otra manera, a pesar de que la HDC está favorecida termodinámicamente [Converti y cols., 1991] y es una reacción exotérmica, solamente se llevaría a cabo apreciablemente en ausencia de catalizador bajo condiciones drásticas de operación.

De manera general, en las reacciones de HDC se suelen emplear metales nobles (Pd, Pt, Rh) soportados sobre carbón activo o alúmina (Al_2O_3). Sin embargo, los metales nobles son muy sensibles al envenenamiento por impurezas que pueden estar presentes en los efluentes acuosos, como por ejemplo, compuestos sulfurados [Lowry y Reinhard, 2000]. Otro compuesto que se genera al mismo tiempo en la HDC y que produce cierta desactivación del catalizador es el cloruro de hidrógeno [Yuan y Keane, 2003c]. Por ese motivo, habrá que trabajar en condiciones en las que se evite, en la medida de lo posible, la desactivación del catalizador.

Se encuentran en la bibliografía catalizadores distintos de los mencionados:

- *Catalizadores organometálicos.* Los organometales son una nueva modalidad de catalizadores en aplicaciones medioambientales. Por ejemplo, la acción de estos compuestos inmovilizados ha sido aplicada en la degradación de clorofenoles, TCM, etc. [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002]. Aunque presentan varias ventajas comparados con otros catalizadores, como una menor toxicidad en caso de ser lixiviados con la corriente y mayor actividad en algunos casos, existen muy pocos estudios y no es posible estimar su futura aplicación.
- *Catalizadores bimetálicos.* Son catalizadores compuestos por 2 metales, en lugar de uno solo, donde uno de ellos es un metal noble (Pd, Pt, Rh, etc.) y el otro puede ser uno de los siguientes: Cu, Ag, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, etc. Hay varios trabajos que prueban la eficacia de estos catalizadores, especialmente en fase gas [Urbano y Marinas, 2001]. Así, se expone en la bibliografía [Coq y Figueras, 2001] un resumen sobre los efectos del co-metal añadido al Pd en un catalizador bimetálico con la finalidad de mejorar los efectos del catalizador monometálico.
- *Catalizadores bimetálicos en forma de nanopartículas.* Se presenta en la bibliografía [Nutt y cols., 2006] el catalizador de Pd/Au en tamaño de nanopartículas para la HDC de TCE en fase acuosa. Se expone que este catalizador es 70 veces más activo que las nanopartículas de Pd y que un catalizador de Pd/ Al_2O_3 . Así, su acción es más efectiva al tratarse de un tamaño de partícula de 4 nm que se inmoviliza sobre superficies de MgO y SiO_2 .

Por otra parte, el soporte catalítico tiene como funciones principales: aumentar el área superficial del catalizador, disminuir la sinterización y mejorar la estabilidad química, térmica e hidrofobicidad del catalizador, y controlar la vida útil del mismo [Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998]. En ciertos casos, el soporte puede servir también para aumentar la actividad del catalizador al actuar como co-catalizador. Se exponen aquí varios soportes:

- *Soportes de óxidos metálicos.* Se ha descubierto que estos materiales sirven para aumentar la estabilidad de los metales nobles usados como catalizadores. Los óxidos metálicos más utilizados en aplicaciones medioambientales en fase acuosa son TiO_2 y Al_2O_3 . También se han empleado en algunos trabajos CeO_2 y ZrO_2 [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002]. Por ejemplo, en la HDC de 4-clorofenol en un reactor discontinuo agitado con el catalizador en suspensión se utilizó con éxito Pd-Ru/ TiO_2 [Vaidya y Mahajani, 2004].
- *Zeolita como soporte.* Se han empleado zeolitas de tipo ZSM-5 y de tipo Y, entre otras, en varios trabajos para la HDC de organoclorados en fase acuosa [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002; Schüth y cols., 2000; Schüth y cols., 2004].
- *Carbón activo como soporte.* Una gran ventaja de este material como soporte es su elevada capacidad de adsorción de varios organoclorados, que sirve para hacer frente al problema común de bajas concentraciones de los organoclorados en las corrientes acuosas contaminadas a tratar. Así, el clorado se concentra primero sobre el catalizador gracias a la adsorción y después se le somete a la HDC [Felis y cols., 1999]. Ya que muchas reacciones heterogéneas están limitadas difusionalmente, una elevada adsorción sobre el soporte favorece una alta actividad catalítica [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002].
- *Forma del soporte.* La forma del soporte también se ha investigado en [Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002], probando el carbón activo en forma granulada y en forma de fibras. En este artículo, el carbón activo muestra mayor actividad para la HDC en forma de fibras. De la misma manera, se ha probado el Pd soportado sobre fibras de carbón activo en otro trabajo, concluyéndose el carácter prometedor de este soporte debido a su elevada área superficial y su estructura abierta [Shindler y cols., 2001].

Si bien existe una amplia variedad de catalizadores y soportes comentados en la bibliografía, se emplean mayoritariamente en la HDC en fase acuosa los catalizadores de Pd, ya que este metal es la mejor opción debido a sus óptimas propiedades catalíticas, según se expone en un resumen de trabajos en la bibliografía [Urbano y Marinas, 2001]. El Pd es considerado como el mejor catalizador dentro del grupo VIII de metales nobles por su alta selectividad al reemplazar átomos de cloro por hidrógeno, su gran capacidad para romper los enlaces C-Cl y porque es el metal que menos sufre el envenenamiento por parte de los iones cloruro liberados [Aramendía y cols., 2002]. El Pd, así como los catalizadores soportados de Pd, presentan una actividad superior para la HDC tanto en fase gas como en fase líquida [Fritsch y cols., 2003].

Además, para la HDC en fase acuosa con fase activa de Pd se encuentran entre los soportes más utilizados el carbón activo y la alúmina [Ángel y Benitez, 2001; Calvo y cols., 2004; Calvo y cols., 2005; Calvo y cols., 2006; Concibido y cols., 2005; Concibido y cols., 2007; Kopinke y cols., 2003; Kopinke y cols., 2004; Kovenklioglu y cols., 1992; Lowry y Reinhard, 1999; Lowry y Reinhard, 2000; Mackenzie y cols., 2006; McNab y Ruiz, 1998; McNab y cols., 2000; Murena y Gioia, 2004; Perrone y cols., 1998; Roy y cols., 2004; Schreier y Reinhard, 1995; Schüth y Reinhard, 1998; Shindler y cols., 2001; Silva y cols., 2007; Xia y cols., 2004; Yuan y Keane, 2003a; Yuan y Keane, 2003b; Yuan y Keane, 2003c; Yuan y Keane, 2004a].

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 3.1. Compuestos químicos empleados para el tratamiento de aguas industriales	42
Tabla 3.2. Características principales de los catalizadores empleados para tratar aguas industriales.....	43
Tabla 3.3. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC/ECD	47
Tabla 3.4. Compuestos químicos empleados para el tratamiento de aguas subterráneas.....	62
Tabla 3.5. Características principales de los catalizadores empleados para tratar aguas subterráneas	64
Tabla 3.6. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC/FID.....	66
Tabla 3.7. Distribución de tamaños de partícula para Pd/C y Pd/Al ₂ O ₃ (Analizador Láser Mastersizer)	76

3.1 Introducción

Para la presente Tesis se han desarrollado dos líneas dentro del estudio del tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados mediante HDC. Por un lado, se ha estudiado el tratamiento de aguas industriales (Capítulos 4, 5 y 6 de la presente Tesis) con una elevada carga de estos contaminantes, experimentación realizada en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Oviedo: este estudio es el de mayor extensión. Por otro lado, se ha estudiado el tratamiento de aguas subterráneas (Capítulo 7) con una carga inferior de organoclorados, cuya experimentación fue llevada a cabo en el Instituto de Geología Aplicada de la Universidad Técnica de Darmstadt (Alemania), dentro del grupo de Hidrogeología del Profesor Christoph Schüth, con una duración total de 7 meses.

Por tanto, este capítulo se ha dividido en dos grandes apartados correspondientes a los dos problemas estudiados, para una mejor organización y comprensión de toda la metodología experimental utilizada; un tercer apartado se dedica a la caracterización de los catalizadores.

3.2 Metodología experimental para el tratamiento de aguas industriales

3.2.1 Material experimental: reactivos líquidos y gaseosos

En los experimentos llevados a cabo en este apartado, se ha trabajado con disoluciones acuosas y con disoluciones orgánicas de tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (TTCE), 1,2-dicloroetano (DCA), tetraclorometano (TCM) y pentaclorofenol (PCP), con la finalidad de simular un efluente industrial contaminado. Para la preparación de las disoluciones acuosas, se ha utilizado agua desionizada. Para preparar las disoluciones de PCP, como es muy insoluble en agua (su solubilidad es 14 ppm), se emplea pentaclorofenolato sódico (NaPCP), que en medio ácido está en forma de PCP, por lo que para hacer los calibrados se añade HCl al medio.

Tabla 3.1. Compuestos químicos empleados para el tratamiento de aguas industriales

<i>Compuesto</i>	<i>Utilidad</i>	<i>Proveedor</i>	<i>Pureza (%)</i>
Tricloroetileno	Reactivo	Panreac	> 99,5 %
Tetracloroetileno	Reactivo	Panreac	> 99 %
1,2-dicloroetano	Reactivo	Panreac	> 99,5 %
Tetraclorometano	Reactivo	Panreac	> 99,9 %
Pentaclorofenolato sódico	Reactivo	Fluka	> 90,0 %
Éter dietílico	Disolvente	Panreac	> 99,7 %
1,2-diclorobenceno	Patrón interno	Panreac	> 99 %

Por otro lado, los reactivos gaseosos empleados son:

- Nitrógeno calidad C-50 (pureza > 99,999 %) suministrado en forma de botellas B-10 (1,8 Nm³, 180 bar) por Carburos Metálicos.
- Hidrógeno calidad C-50 (pureza > 99,999 %) suministrado en forma de botellas B-10 (2,4 Nm³, 180 bar) por Carburos Metálicos.

3.2.2 Material experimental: catalizadores

Como se ha detallado en el Capítulo 2, los catalizadores más efectivos para la HDC son de Pd. En esta línea de estudio de la Tesis se han empleado catalizadores de Pd, soportados sobre carbón activo y alúmina.

En los experimentos en discontinuo se utilizaron catalizadores comerciales: Pd sobre carbón activo (ESCAT 142) y Pd sobre alúmina (ESCAT 14), ambos con una distribución del metal en forma de “eggshell” (cáscara de huevo), en polvo fino en estado reducido. El ESCAT 14 se suministró en estado seco, pero el ESCAT 142 estaba húmedo, por lo que antes de su utilización se ha secado en una estufa a 100°C durante 1 hora.

Por otro lado, en los experimentos en continuo se han empleado dos catalizadores comerciales con un contenido en Pd inferior a los anteriores: Pd sobre carbón activo granular (ESCAT 18) y Pd sobre alúmina granular (ESCAT 16). Ambos catalizadores han sido molidos y tamizados para obtener el tamaño medio de partícula que se expone en la siguiente tabla para su utilización en los experimentos. Todos los catalizadores han sido suministrados por Engelhard. En la Tabla 3.2 se presentan las características principales de estos catalizadores.

Tabla 3.2. Características principales de los catalizadores empleados para tratar aguas industriales

<i>Catalizador</i>	ESCAT 142	ESCAT 14	ESCAT 18	ESCAT 16
<i>Composición (% en peso)</i>	5% Pd/C	5% Pd/Al ₂ O ₃	0,5% Pd/C	0,5% Pd/Al ₂ O ₃
<i>Superficie específica (B.E.T.)</i>	900 m ² /g	110 m ² /g	1000 m ² /g	92 m ² /g
<i>Tamaño medio partícula</i>	45,75 μm	87,69 μm	250 – 355 μm	250 – 355 μm

3.2.3 Equipos de análisis: método analítico para compuestos organoclorados. Cromatografía de gases

El análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos químicos implicados en la reacción de HDC se realizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A, equipado con una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 μm de película de fase estacionaria. La columna está compuesta por un 95 % de dimetilpolisiloxano y un 5 % de difenilpolisiloxano, lo que le da características no polares. Su intervalo de trabajo se encuentra entre -60°C y 300°C. Una de las aplicaciones específicas de este tipo de columnas es la separación de compuestos halogenados, como los clorados.

El detector utilizado en el cromatógrafo de gases es un detector de captura de electrones (Electron Capture Detector, ECD), Shimadzu ECD-17. Gracias a este tipo de detector, se pueden determinar concentraciones muy bajas (hasta ppb) de compuestos halogenados. Es muy sensible a compuestos con gran afinidad por los electrones, como halogenados, carbonilos, nitrilos, etc. Como la respuesta es muy dependiente de la energía de enlace del heteroátomo, hay grandes diferencias en la sensibilidad para distintos compuestos.

El ECD consiste en una cavidad que contiene dos electrodos y una fuente de radiación. Las colisiones entre los electrones (emisión β) emitidos por la fuente de ^{63}Ni (en nuestro caso) y el gas portador (N_2 en este caso), producen un plasma que contiene electrones e iones positivos, y estos electrones son atraídos hacia el ánodo. Se aplican pulsos de voltaje para capturar los electrones, de forma que la corriente fluye. Cuando por el detector pasa un compuesto que contiene átomos electronegativos, algunos de los electrones serán capturados, produciendo iones negativos, y la corriente de electrones hacia el ánodo disminuirá. Estas moléculas con carga negativa se mueven más lentamente que los electrones libres y tardan más tiempo en alcanzar el electrodo positivo, teniendo mayor tendencia a formar enlaces de nuevo con los iones positivos. Por tanto, la densidad de electrones en el detector cae, de manera que solamente unos pocos electrones son capturados con cada pulso de voltaje. El número total de electrones capturados en una unidad de tiempo (la corriente), puede mantenerse constante si se aumenta la frecuencia de los pulsos de voltaje cuando el número de electrones decae. Así, la variación en el número de pulsos es proporcional a la densidad de las moléculas electronegativas que pasan por el detector.

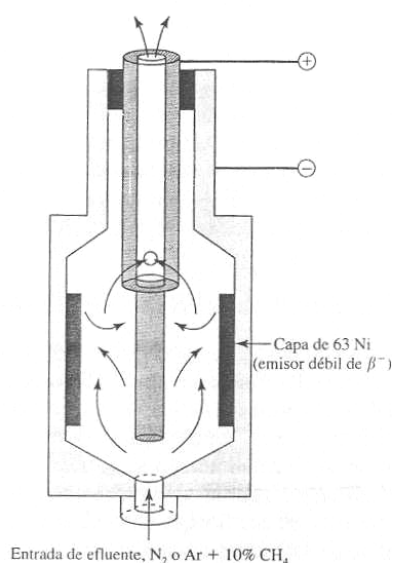


Figura 3.1. Esquema del transductor de un detector de captura de electrones [Rubinson y cols., 2000]

En la Figura 3.1 se pueden observar las diferentes partes del transductor del ECD. El electrodo cilíndrico central está rodeado de un cilindro hueco recubierto en el interior por una fina capa de níquel radiactivo (^{63}Ni). La radiación β (electrones) del radioisótopo ioniza el gas

portador entre el electrodo interno y el externo, haciéndole conductor. Un descenso en la conductividad indica que un compuesto electronegativo llega mezclado con el gas portador.

Los datos enviados por cromatógrafo y detector son registrados en un PC mediante el programa "Class VP 4.3" específico para este cromatógrafo.

Se ha acoplado al cromatógrafo de gases un inyector automático Shimadzu AOC-20i, con capacidad para 14 viales de 4 ml. Permite realizar automáticamente las inyecciones mediante un programa ajustable al número de repeticiones por muestra que sean necesarias y al volumen que se quiera inyectar de cada vez, así como al número de lavados de la jeringa con el disolvente elegido y el número de homogeneizaciones de la propia jeringa en la muestra, antes de ser introducida.

El ECD es un detector muy sensible que exige unas condiciones óptimas para su correcto funcionamiento. Uno de los requisitos básicos de este detector, es que los gases que llegan a su célula estén muy limpios, y no tolera oxígeno ni otras impurezas, teniendo que estar éstas en niveles de ppb. Por ello, se han instalado en las líneas de gases de entrada al cromatógrafo (helio y nitrógeno) filtros triples capaces de retener el oxígeno, la humedad e hidrocarburos que vengan como impurezas de los gases de análisis, consiguiendo niveles de pureza de 99,99990 %.

En las condiciones de trabajo del presente estudio no es posible inyectar la muestra acuosa directamente al cromatógrafo, pudiendo dañarse la columna. Por simplicidad técnica y menor coste, se eligió la técnica de extracción líquido-líquido, que se fundamenta en el empleo de un líquido orgánico (éter etílico en este caso) que se pone en contacto con la disolución acuosa que contiene el compuesto organoclorado de interés. Esta técnica se ha empleado en varios trabajos [Lowry y Reinhard, 2000; Perrone *y cols.*, 1998; Schüth y Reinhard, 1998; Vaidya y Mahajani, 2004]. Gracias a un tiempo de contacto y agitación suficientes, el compuesto organoclorado se transfiere de la fase acuosa a la fase orgánica, que se analiza en el cromatógrafo, sin daño para la columna cromatográfica.

Extracción líquido-líquido: se parte de una disolución acuosa del organoclorado a analizar previamente filtrada. Para realizar la extracción, se introducen en un vial de 4 ml, siguiendo este orden: 1 ml de éter etílico ($C_2H_5OC_2H_5$), 1 μ l de 1,2-diclorobenceno (DCB) y 1,8 ml de

la disolución acuosa a analizar. A continuación, se agita el vial manualmente durante 30 segundos y se deja como mínimo 3 minutos reposando. Una vez conseguida la separación total de las 2 fases, se utiliza 1 μl de la fase orgánica (ahora contiene el organoclorado) para ser inyectada en el cromatógrafo. El aspecto final del vial es el de la Figura 3.2.

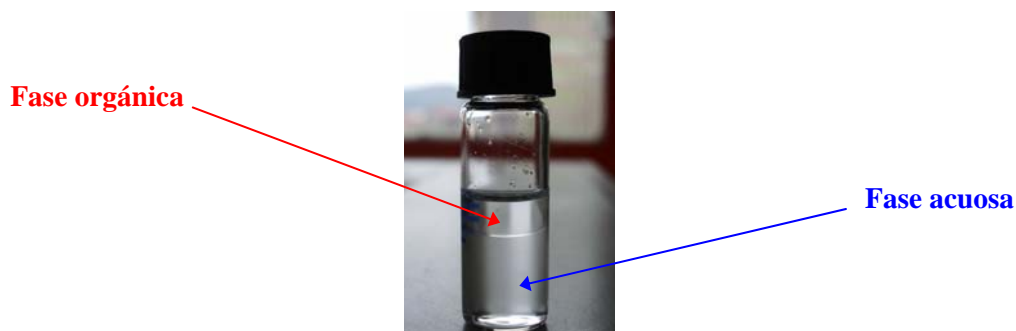


Figura 3.2. Vial de 4 ml en el que se realiza la extracción líquido-líquido previa al análisis en el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones

El 1,2-diclorobenceno (DCB) se utiliza como patrón interno. En el análisis de muestras líquidas se utiliza la técnica del patrón interno para eliminar inexactitudes en la inyección de un volumen de muestra constante, debidas a un incorrecto funcionamiento del “split”, a que la cantidad inyectada sea un poco diferente algunas veces, etc. El pico del patrón interno en el cromatograma ha de tener un área próxima a la del compuesto a determinar, estar próximo a los picos de los otros compuestos, no ser muy volátil, no solaparse con otros picos, etc. [Dabrio, 1971; Dabrio 1973]. En este caso, se eligió el DCB puesto que es un compuesto que no se solapa con otros picos, al ser mucho menos volátil, es insoluble en agua y se detecta muy bien en el ECD ya que se trata de un compuesto clorado.

Rampas de temperatura: dado que los puntos de ebullición del TCE, TTCE, DCA, TCM, PCP, DCB y del éter etílico van desde los 34,6°C del éter hasta los 172°C del DCB (siendo 61,2°C para el CLF; 76,8°C para el TCM; 83,7°C para el DCA; 87,2°C para el TCE y 120,8°C para el TTCE), es recomendable la utilización de la técnica de temperatura programada (CGTP), que se caracteriza por el uso de rampas de temperatura, en lugar de realizar el cromatograma a temperatura constante.

Condiciones de trabajo: a continuación se exponen las condiciones a las que operó el cromatógrafo, incluyendo la relación de “split”, que representa las partes de la muestra que una vez volatilizada al entrar en el cromatógrafo se purgan.

Tabla 3.3. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC/ECD

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura del inyector	250°C
Temperatura del detector	280°C
Gas portador	He
Flujo de gas por la columna	2 ml/min
Split	100:1
Sensibilidad del ECD	Rango 0. Corriente: 0,1-2,0 nA
Programa de temperaturas	T inicial: 35°C durante 4 min
	Rampa 1: 20°C/min hasta 110°C
	Rampa 2: 35°C/min hasta 180°C
	T final: 180°C durante 3 min

Sensibilidad del ECD: Cuanto menor es el valor de la corriente, menor es la sensibilidad y más difícil resulta ver el compuesto en cuestión. Se ha trabajado normalmente con 0,5 nA.

Cromatogramas obtenidos: con el programa anterior establecido y variando la sensibilidad del ECD dependiendo de la concentración de clorado, se obtienen cromatogramas donde aparecen los diferentes compuestos presentes en la fase orgánica: éter (no interesa para los cálculos), uno o varios clorados y DCB. El pico del éter sale a los 1,7 min de cromatograma, el del CLF a los 2,38 min, el del DCA a los 2,71 min, el del TCM a los 2,87 min, el de TCE a los 3,3 min, el PCP a los 5,67 min, el TTCE sale a los 5,68 min y el DCB a los 8,8 min.

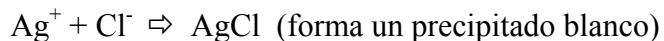
Para el cálculo de las concentraciones de compuestos clorados, se realizaron rectas de calibrado donde se relaciona el cociente entre el área del pico del clorado y el área del pico del DCB con la concentración del compuesto en una disolución de composición conocida. Para la preparación de las muestras de calibrado se han disuelto los diferentes clorados en metanol y a partir de estas disoluciones se han preparado por dilución en agua disoluciones de distintas concentraciones.

3.2.4 Equipos de análisis: métodos para la medida de cloruros

Este análisis permite determinar la cantidad de HCl formado en la reacción, ya que la mayor parte queda en disolución acuosa y no en el gas y, de esta manera, cuantificar el grado de conversión del compuesto de partida y cerrar el balance de materia a partir de la concentración del organoclorado obtenida mediante GC/ECD.

En principio el análisis de cloruros se realizó mediante el método de valoración argentométrico de Mohr. La determinación se hace sobre la disolución analizada en medio neutro, en presencia de cromato potásico (K_2CrO_4) y se valora con nitrato de plata ($AgNO_3$). Para ello, se toman unos 25 ml de disolución, se mide el pH y como se obtiene un pH ácido (si la HDC ha tenido lugar en una extensión apreciable), se añade NaOH 0,1 M hasta conseguir pH neutro. Se añaden 3 gotas de cromato potásico (al 10% en peso). De manera inmediata se realiza la valoración añadiendo mediante una bureta el nitrato de plata, hasta la aparición de color rojo ladrillo (el color inicial con cromato potásico es blanco-amarillento).

Mientras haya cloruros en el medio, se produce la reacción:



Y en el momento que se agota todo el cloruro que había en el medio:



Por tanto, por cada mol añadido de $AgNO_3$ habrá en el medio 1 mol de Cl^- , y así, conociendo el volumen empleado en la valoración del nitrato de plata, se determinan los moles de HCl en la muestra.

El análisis de cloruros también se ha realizado con un electrodo de ión-selectivo para cloruros modelo Crison 9652 conectado a un pH-metro marca Crison modelo GLP 22. Este electrodo selectivo está diseñado para medir concentraciones y actividades del ión cloruro. Dispone de una membrana de $AgCl/Ag_2S$ ubicada en la parte inferior del electrodo. Es un electrodo indicador que necesita trabajar siempre junto a uno de referencia, cuyo sistema de referencia es $Ag/AgCl$ y puente salino, modelo Crison 5242. El electrolito del electrodo de referencia es acetato de litio 0,1 M. Se emplea $NaNO_3$ 5 M como ajustador de la fuerza iónica de las muestras.

Las disoluciones patrón se preparan a partir de una disolución estándar de 1000 ppm de cloruros (NaCl en agua) con concentraciones 3,5 ppm, 35,5 ppm y 355 ppm. La zona lineal de medida está entre 3,5 ppm – 3,5 g/l. El intervalo de pH óptimo para el análisis se encuentra entre 2 y 11. Las medidas se realizan en un vaso de precipitados con 50 ml de muestra acuosa a la que se añade 1 ml de NaNO₃ 5 M. Este vaso ha de estar agitado mientras se introducen en él tanto el electrodo selectivo como el de referencia.

3.2.5 Equipos de análisis: medida del pH

El pH-metro empleado es de la marca Crison modelo Basic 20, cuenta con un electrodo movable mediante un cable (electrolito KCl/AgCl) y tiene integrada una sonda de temperatura que evita desviaciones por temperaturas distintas a la de referencia.

El pH se mide en los ensayos cinéticos en la última muestra, de manera que su valor sirve para comprobar si realmente ha tenido lugar la HDC, si se obtiene un pH final ácido. En los ensayos de desactivación, la medida del pH es un parámetro fundamental para la identificación de las causas de la pérdida de actividad de los catalizadores.

3.2.6 Equipos experimentales: reactor discontinuo agitado en suspensión

Los experimentos en discontinuo se realizaron en un reactor discontinuo agitado en suspensión (Batch Stirred Slurry Reactor) de la casa Autoclave Engineers (Autoclave Spectrum Reactor), de 1 litro de capacidad y capaz de soportar presiones hasta 342 atm y temperaturas hasta 538°C. Posee un sistema de cierre en forma de anillo (split-ring closure) con 12 tornillos que aprietan una junta metálica responsable de la estanqueidad del recipiente. Estos anillos se aprietan y desenroscan con una llave dinamométrica (Britool) capaz de proporcionar pares de fuerza entre 11,8 – 67,8 N m.

Tanto el tanque del reactor, como su tapa y cierre en anillo, son de acero inoxidable. El reactor dispone de un sistema de calefacción formado por 3 resistencias eléctricas separadas, 2 resistencias de 800 W y 1 resistencia de 1000 W. Para la agitación cuenta con un brazo desplazable al que se acopla el dispositivo de agitación, disponiéndose también de un control para regular la velocidad del mismo (entre 0 – 1200 r.p.m., medidas con un tacómetro Magnedrive Impeller Speed de Autoclave Engineers).

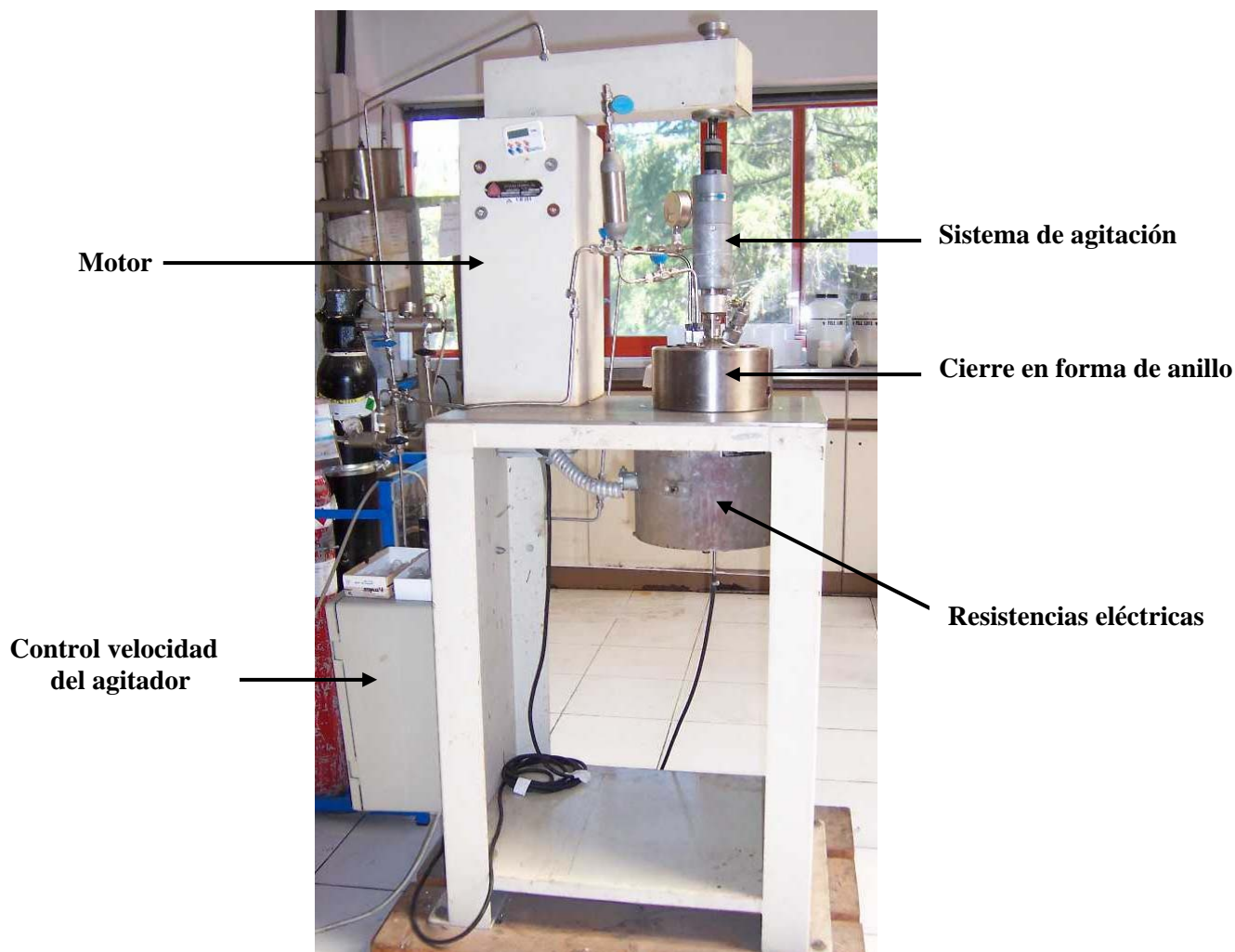


Figura 3.3. Detalle del reactor Autoclave Spectrum para la HDC en discontinuo

Para regular la temperatura en el interior del reactor, se instaló un controlador de temperatura Eurotherm modelo 2216e, que cuenta con un relé de estado sólido que controla la corriente alimentada a las resistencias eléctricas en función de la temperatura dentro del reactor y la temperatura de consigna. El sistema de calefacción del reactor presenta gran inercia térmica (tarda mucho en calentarse y una vez que se calienta es muy difícil que refrigere). Este controlador fue elegido por su capacidad de realizar de manera automática rampas de la temperatura de consigna, aumentando paulatinamente la temperatura.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de flujo del sistema de reacción. Todas las tuberías de unión son de acero inoxidable de $\frac{1}{4}$ "', excepto las tuberías de venteo que están construidas de un material parcialmente flexible resistente a los compuestos corrosivos (Viton, Iso-Versinic).

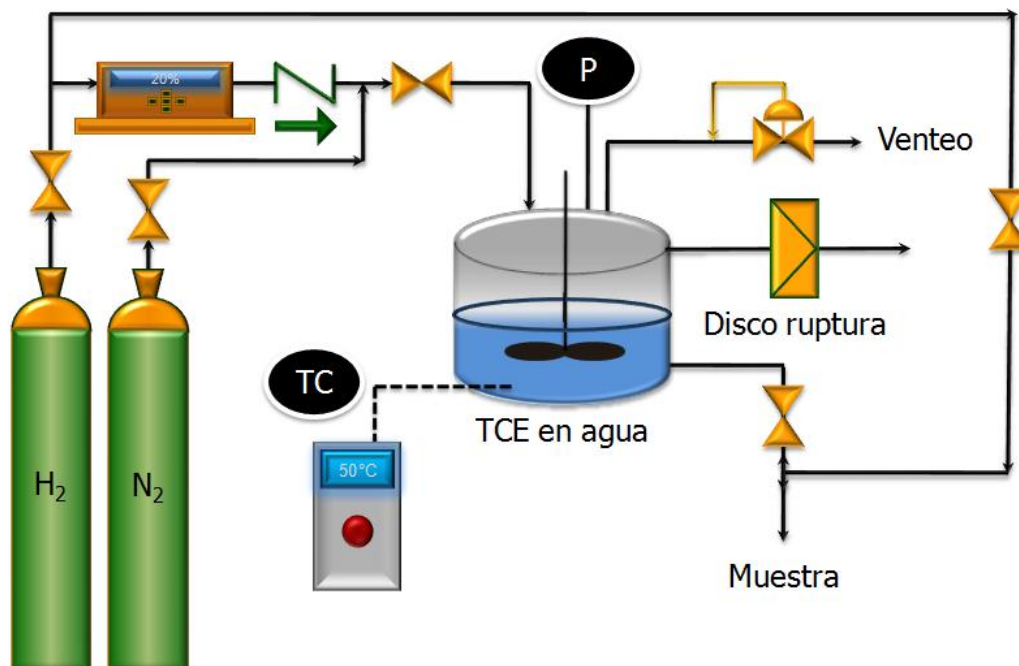


Figura 3.4. Diagrama de flujo del reactor Autoclave Spectrum

El reactor se ha puesto a punto para llevar a cabo las reacciones de HDC en discontinuo. En el diagrama de flujo se pueden observar las entradas y salidas al Autoclave, que serán comentadas a continuación. Todas las válvulas empleadas son todo o nada, marca Hoke o Parker.

Se ha introducido en el reactor un vaso de teflón cilíndrico con fondo redondeado, de dimensiones similares a las del interior del reactor, para evitar el contacto de la masa reaccionante con el acero, puesto que el hierro podría interferir actuando como agente reductor, a la vez que ser corroído por la acidez liberada en la reacción. Sus dimensiones serán las tomadas en cuenta para realizar los cálculos como dimensiones del reactor, puesto que es el recipiente donde realmente sucede la HDC.

El reactor cuenta originariamente con 5 bocas de entrada en la parte superior y 3 salidas por la parte inferior. Sin embargo, como el vaso de teflón está cerrado por su parte inferior, las entradas y salidas se producirán por la parte superior del reactor, como se ilustra en la Figura 3.5.

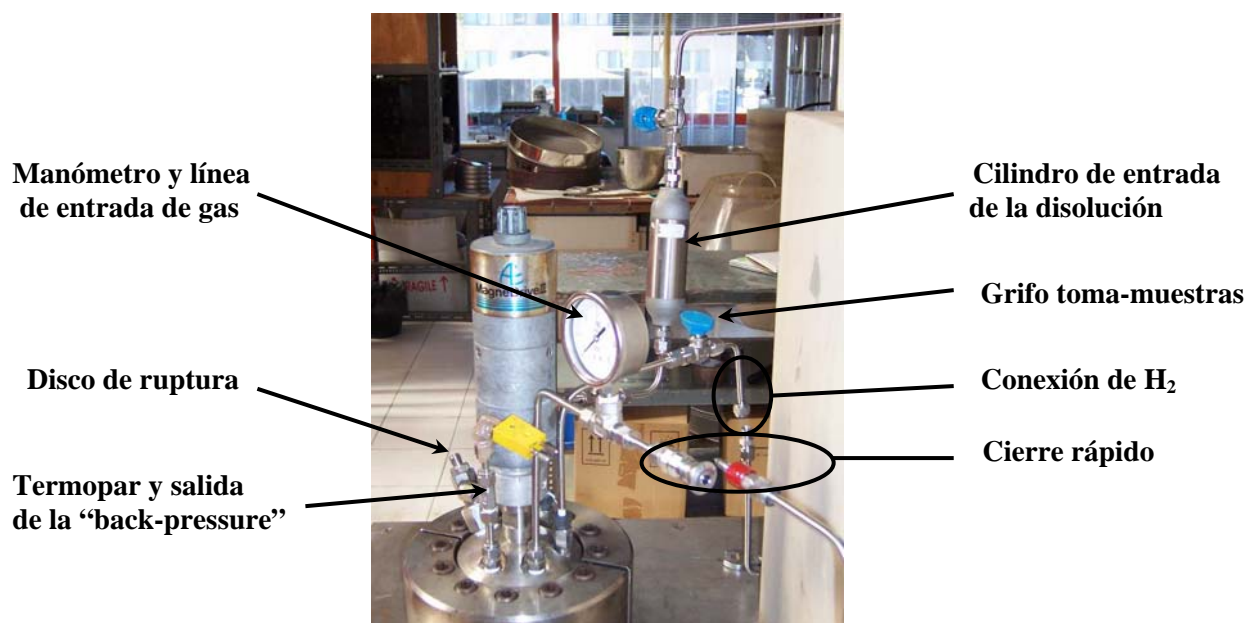


Figura 3.5. Entradas superiores al reactor Autoclave Spectrum

Se han adaptado estas bocas superiores para distintos propósitos:

- *Entrada del gas.* Línea que alimenta al reactor el gas requerido, N₂ o H₂, almacenados en botellas al lado del reactor. En esta línea, además, se encuentra el manómetro, donde en todo momento se puede observar la presión dentro del recipiente hasta un límite de 6 bar. Las botellas de H₂ y N₂ cuentan con manorreductores en su salida hasta 8 bar. El caudal de H₂ es controlado por un regulador de flujo másico Brooks modelo 5850 TR/FA1Z3D1 (0 – 3 l/min), que está protegido de un posible retroceso del gas mediante una válvula antirretorno marca Parker.

- *Disco de ruptura.* Dispositivo de seguridad que va unido a una tubería de acero inoxidable con salida al exterior. En caso de excederse una presión de 300 atm a 72°C en el interior del reactor, este disco se romperá y saldrá el gas a presión por la tubería.

- *Entrada del termopar y conexión con la válvula de regulación de presión.* Para medir la temperatura en el reactor se utiliza un termopar tipo K conectado al controlador de temperatura. Además, se ha acoplado una tubería que conecta con una válvula de regulación de presión "back-pressure", marca Tescom, capaz de mantener una presión constante dentro del recipiente mediante venteo del gas sobrante, hasta 270 atm.

- *Entrada de la disolución.* Esta entrada permite la introducción de reactivo incluso cuando el reactor está a presión. Para ello, se cuenta con un cilindro o balón, de 75 ml, conectado con el reactor mediante una tubería, y con una válvula superior y otra inferior para su llenado y vaciado. El cilindro soporta 120 atm. Para introducir disolución con el autoclave a presión, se conecta la línea de H₂ a la parte superior del cilindro.

- *Toma de muestra.* Consiste en una tubería de acero inoxidable (de ¼” de diámetro) con una válvula de todo o nada al final, por donde se toma la muestra cada cierto tiempo, ya que la presión en el interior es superior a la atmosférica. A su vez, este dispositivo permite la conexión en el momento posterior a la toma de muestra de la línea de H₂, con el fin de reintroducir en el reactor el líquido que haya quedado en la tubería de subida de esta salida.

Dispositivos internos en el reactor

En la parte inferior de la tapa del reactor se encuentra el agitador, tipo hélice marina de tres palas, que proporciona un flujo axial; el tubo interno que recoge la muestra que sale por la salida superior; y la parte inferior del termopar, con la longitud adecuada para llegar hasta la parte central de la disolución reaccionante.

Sistema de alimentación de los gases al reactor

Dada la peligrosidad de trabajar con hidrógeno, hay que disponer de sistemas de seguridad adecuados. Por eso se ha instalado en el reactor el disco de ruptura ya comentado, y en los circuitos de gases sistemas de venteo o alivio de presión. Existen también cierres rápidos, marca Parker, que permiten conectar y desconectar rápidamente la línea sin ningún tipo de roscado. Este principio también se sigue para el sistema de reacción en continuo.

3.2.7 Equipos experimentales: reactor continuo de lecho fijo

Los experimentos en continuo se realizaron en un reactor de lecho fijo, consistente en una tubería mecanizada de acero inoxidable Monel de ¼” de diámetro externo y aproximadamente 4,5 mm de diámetro interno, con una longitud de 100 mm, en cuyo interior se sitúan 100 mg del catalizador en forma de partículas con un tamaño entre 250 – 355 µm. Este reactor se conecta al resto del sistema de reacción mediante racores y tuberías.

El método seguido para la carga del reactor es el siguiente: uno de los extremos de la tubería se cierra con su férula correspondiente y se coloca sobre el hueco del mismo una malla de acero inoxidable, que tiene un paso de $0,69 \mu\text{m}$. Se comienza así a rellenar el reactor con bolas de vidrio (inerte) con un tamaño entre $1 - 1,4 \text{ mm}$ hasta alcanzar la mitad de su capacidad. En este punto, se insertan unos hilos de malla de acero, con el fin de separar las distintas partes en el interior de la tubería. Se introduce todo el catalizador con un embudo y a continuación se insertan de nuevo unos hilos de malla de acero. Queda entonces aproximadamente una cuarta parte del reactor aún vacía, que se rellena con bolas de vidrio, seguidas de hilos de acero, y se cierra con una férula sobre la que se ha depositado de nuevo la malla de $0,69 \mu\text{m}$. Las mallas en los extremos se colocan con la finalidad de no perder nada de catalizador por arrastre durante el proceso.

El reactor está totalmente sumergido dentro de un baño de agua termostatazido gracias al cual se regula la temperatura en el mismo. En el siguiente diagrama de flujo se pueden observar las partes que configuran el sistema:

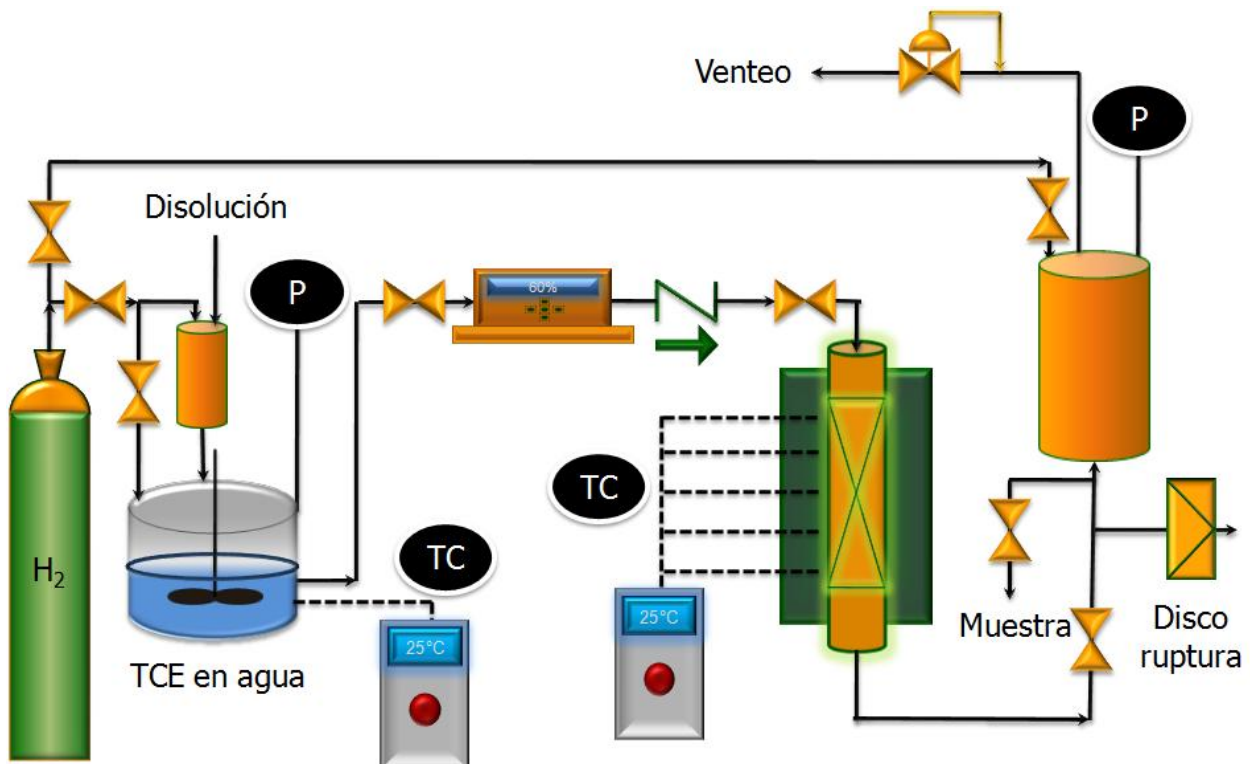


Figura 3.6. Diagrama de flujo del sistema continuo para aguas industriales

Todas las tuberías de unión son de acero inoxidable de ¼", excepto las que conectan el reactor con el resto del sistema, que son de 1/8" por flexibilidad, y las tuberías de venteo que están hechas de un material parcialmente flexible resistente a los compuestos corrosivos (Iso-Versinic). Todas las válvulas son todo o nada de la marca Hoke o Parker, excepto una válvula de regulación que existe a la salida del autoclave (en esta configuración, actúa como saturador de H₂ para la disolución de alimentación), que regula la cantidad de líquido que sale del mismo cuando se realiza la primera toma de muestra.

- La botella de H₂ posee un dispositivo que controla e indica la presión en su interior. En su salida tiene un manorreductor para pasar de los 180 bar que proporciona la botella a un máximo de 80 bar. A continuación el H₂ se divide en 3 líneas: por un lado, el gas que se alimenta directamente al Autoclave; por otro, una línea que puede ir conectada al cilindro o balón de entrada de la disolución en el autoclave; por último, una tercera línea que va conectada con el depósito G-L del final del sistema. La configuración de las dos primeras líneas es idéntica a lo ya comentado en la configuración del reactor discontinuo agitado, y sigue existiendo la posibilidad de utilizar N₂ en el sistema, como en el Apartado 3.2.6.
- Saturador de H₂ para la alimentación. El reactor Autoclave Spectrum detallado en el Apartado 3.2.6 sirve en esta configuración como tanque presurizado para saturar la disolución acuosa de organoclorado con hidrógeno. Sigue contando con el sistema de control de temperatura, el sistema de agitación, el vaso de teflón en su interior y sus dispositivos internos. En cuanto a sus entradas superiores, dispone aún del disco de ruptura, de la entrada de la disolución a través del cilindro de 75 ml, que es compartida con la entrada del termopar, y de la línea de entrada del gas (el manómetro mide hasta 25 bar). La línea de toma de muestra se ha adaptado y alimenta con la disolución saturada al resto del sistema en continuo.
- Filtro para partículas de 10 – 15 µm antes del regulador de flujo. Este filtro es de la marca Hoke, de acero inoxidable y sirve para impedir el paso de las posibles partículas que vengan de la alimentación al regulador de flujo. Por tanto, este elemento está situado en la línea del sistema continuo entre los dos elementos mencionados.

Entre el saturador y el filtro existe una conexión en forma de cruz. Por un lado, llega la alimentación del autoclave. Esta disolución puede continuar hacia el filtro de partículas o ir hacia una toma de muestras, que consiste en una tubería acoplada a una válvula de regulación.

Por otro lado, en esta misma cruz se conecta una tubería que alimenta N_2 y que se abre para limpiar el regulador de flujo másico, ya que si se deja el mismo con la disolución de clorado en el interior, la válvula que controla el flujo se obstruye, impidiendo el correcto funcionamiento de este equipo. Esta línea de N_2 cuenta con una salida hacia el exterior a la salida del regulador. El N_2 se hace pasar también por el filtro para partículas para estar seguros de que el gas llega al regulador limpio y seco.

- Regulador de flujo másico para líquidos. Es de la marca Bronkhorst High-Tech, modelo L1C2-FAD-22-K (liqui-flow), capaz de regular y controlar el flujo de alimentación que va a circular a través del reactor. Para su correcto funcionamiento debe existir en la línea una caída de presión de al menos 2 bar. Se ha calibrado para trabajar con agua a temperatura ambiente y para caudales entre 0 – 100 g/h. A la salida del regulador la línea se bifurca, por un lado en la salida al exterior de la línea para el N_2 y, por otro, en la línea que continúa con el sistema en continuo y pasa al filtro coalescente.
- Filtro coalescente marca Headline, modelo 112-70C. Es de acero inoxidable, capaz de trabajar hasta $P = 340$ bar y $T = 200^\circ\text{C}$. Estos filtros pueden utilizarse para eliminar líquidos de gases mediante coalescencia o, en este caso, para eliminar partículas sólidas de un líquido.
- Válvula antirretorno marca Parker, soporta 345 atm de presión. Su finalidad es impedir cambios de sentido del flujo que podrían ser provocados por golpes de presión cuando el sistema empieza a funcionar. La disolución pasa por esta válvula antes de entrar al reactor de lecho fijo a través de una tubería de 1/8".
- Reactor de lecho fijo. Sus características se han explicado al inicio de este apartado.
- Válvula toma-muestra todo o nada. La salida del reactor de lecho fijo está conectada a una T, donde la línea se bifurca hacia la válvula toma-muestra o hacia el depósito G-L.
- Depósito G-L del sistema. Consiste en un cilindro marca Parker de acero inoxidable de 150 ml de capacidad, capaz de soportar 186 bar a 70°C . En este cilindro se recoge el producto de la reacción. La salida superior del cilindro está conectada a un manómetro (25 bar) y a una línea de venteo del gas sobrante a través de una válvula reguladora de presión "back-pressure" marca GO Ing, que mantiene la presión del sistema constante (0 – 34 bar). En esta línea existe un disco de ruptura plano que rompe a la presión de 220 atm a 25°C (Autoclave Engineers).

Un detalle del sistema comentado se ofrece en la figura siguiente:

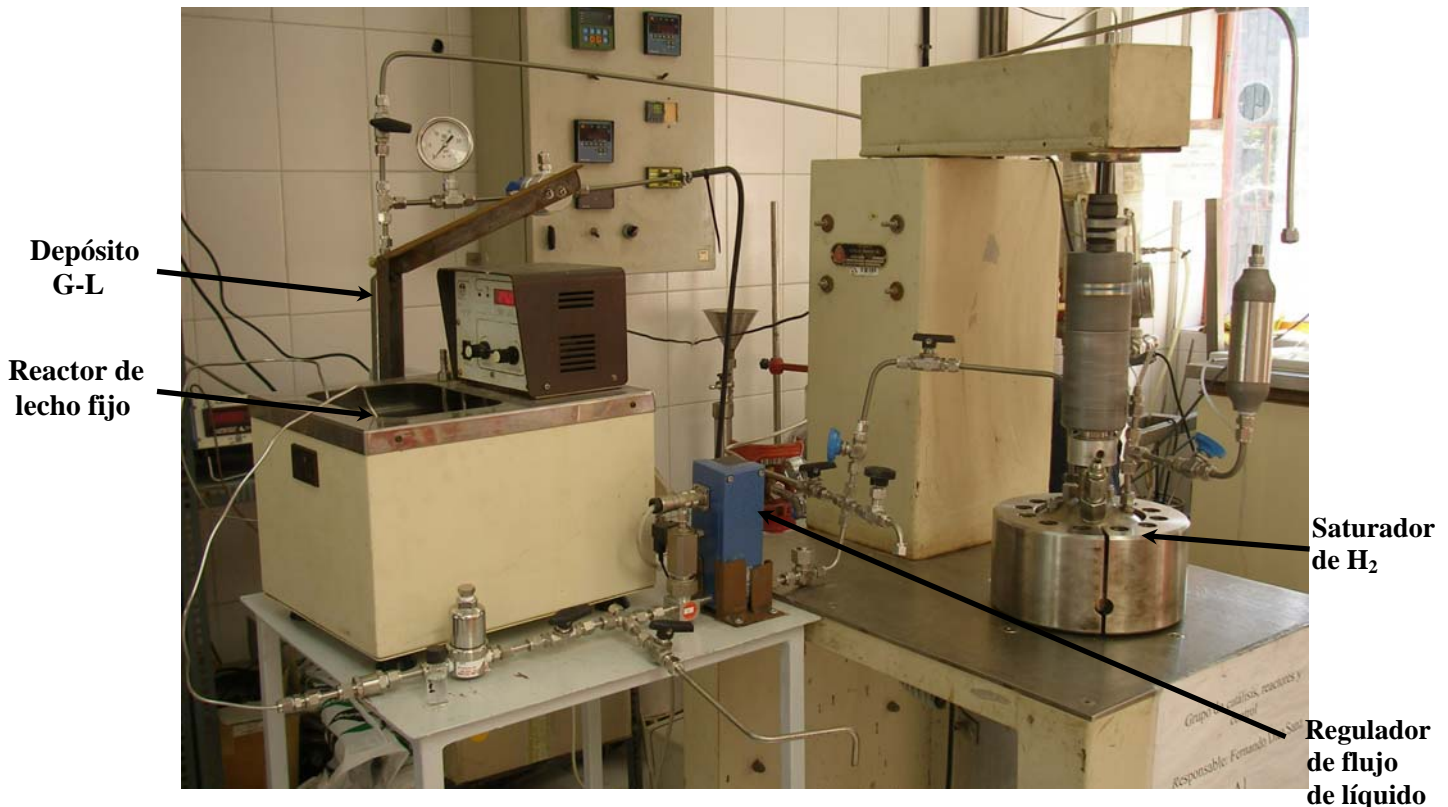


Figura 3.7. Equipo de experimentación en continuo para aguas industriales

3.2.8 Procedimiento experimental: ensayos en discontinuo

El primer paso para comenzar la experimentación en el reactor autoclave fue la comprobación de fugas, para lo que se utilizó N₂. El cerrado del anillo del reactor se realiza con ayuda de la llave dinamométrica hasta 48 – 52 N m.

La forma de operar para las reacciones en discontinuo presenta algunas variaciones, dependiendo de la temperatura de trabajo, pero el procedimiento general es el siguiente: se prepara una disolución de 500 ml con la concentración deseada del compuesto clorado en agua. Para ello, se parte de una disolución saturada del clorado en agua y se diluye con agua desionizada, determinándose su concentración mediante GC/ECD. La disolución saturada se prepara en una botella de vidrio, con un volumen de agua desionizada de unos 1,8 litros, donde se añade clorado en exceso a su límite de solubilidad. Se deja agitando 12 h y después 24 h reposando. De esta manera, se asegura que el agua está completamente saturada con el clorado.

Una vez preparada la disolución, se vierte directamente al vaso de teflón del reactor. Al mismo tiempo, se añade la masa de catalizador que se vaya a emplear en el ensayo. El vaso de teflón se introduce dentro del reactor, se coloca encima la tapa del reactor, con todas las entradas y dispositivos internos (agitador, termopar y tubo toma-muestra), y se procede al cerrado del anillo. Se conecta aquí todo el sistema de agitación (brazo y cilindro agitador) y comienza la agitación.

Con el fin de evitar errores en la medida de la concentración del organoclorado presente en la disolución, se esperan siempre 20 min con la agitación en marcha sin iniciar la reacción, con la finalidad de conseguir el equilibrio de adsorción del organoclorado sobre el soporte del catalizador (ver Apartado 5.3.3). De esta manera, en la toma de muestra a “tiempo cero”, se tendrá la referencia para el cálculo de todas las conversiones de la reacción. Por otro lado, se asegura que las condiciones de partida de los experimentos sean siempre las mismas, afectando en el mismo grado los fenómenos de adsorción a las velocidades iniciales de la HDC. Además, con esta referencia se tiene en cuenta también la parte de organoclorado que pasa al espacio de cabezas. En la bibliografía [Kovenklioglu y cols., 1992], se indica que para un volumen de 550 ml de disolución con 200 ppm de 1,1,2-tricloroetano y con 450 ml de espacio de cabezas, se pierde entre un 4 – 6% del organoclorado al espacio de cabezas por evaporación.

A continuación se procede al llenado con H₂ del recipiente, introduciendo el gas hasta una presión de 4 bar. Se abren las válvulas con el fin de eliminar, junto con el H₂ añadido, el gas que contenía el reactor (aire o cualquier otro). Así se elimina el O₂ que podría consumir el H₂ en presencia de un catalizador [McNab y Ruiz, 1998]. A continuación se llena el reactor nuevamente con H₂ hasta una presión de 5 bar, y se comienza la reacción, tomándose la muestra de “tiempo cero”.

Durante todo el tiempo de reacción, se mantienen las r.p.m. del agitador constantes y en lo posible la temperatura (en algunos casos oscila $\pm 1 - 2^{\circ}\text{C}$). La presión también se mantiene constante en 5 bar, ya que en todo momento la entrada de H₂ está abierta, siendo la válvula “back-pressure” la encargada de mantener constante la presión.

Si se trabaja a una temperatura distinta de la temperatura ambiente, y puesto que el sistema tiene gran inercia térmica, la disolución en el matraz de 500 ml se calienta

previamente a su introducción en el vaso de teflón hasta la temperatura de la reacción. En el reactor se introduce agua en el vaso de teflón y se alcanza la temperatura de consigna. De esta manera, al estar el sistema ya equilibrado con la temperatura deseada, va a ser mucho más sencillo estabilizar la temperatura de la disolución al ser introducida.

La toma de muestra se realiza mediante un tubo interno con salida al exterior a través de una válvula, que se abre lentamente para que la muestra líquida salga poco a poco. Por la parte final de la tubería se introduce una jeringa de plástico con un filtro acoplado de 0,45 μm , y una vez llenado su volumen (algo más de 2 ml), se introduce el émbolo de la jeringa, para presionar y que el líquido filtrado se deposite en un vial toma-muestra.

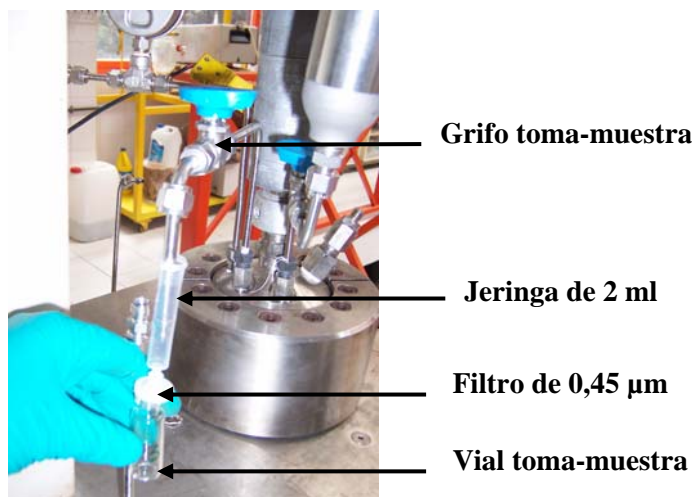


Figura 3.8. Proceso de toma de muestra del reactor Autoclave durante la HDC en discontinuo

En este momento, y para arrastrar al reactor el líquido que queda en la tubería, se conecta el H_2 hasta alcanzar 5 bar de presión de nuevo. El vial se lleva a la nevera (4°C) y se deja allí hasta que se analiza. Para analizar las muestras, se sacan todas las recogidas en una misma reacción y se analizan previa extracción líquido-líquido.

Solamente la muestra del final de la reacción se recoge de manera distinta. En este caso, al parar la reacción se apaga el controlador de temperatura y el agitador, se abren las válvulas del cilindro para que salga toda la presión del interior, y se abre el anillo del cierre. Se toma la muestra con una jeringa y un filtro, directamente del vaso de teflón. El resto de disolución, se vierte al depósito de residuos clorados. En esta última muestra además del análisis por cromatografía de gases, se mide su pH y se hace el análisis de cloruros.

3.2.9 Procedimiento experimental: ensayos en continuo

Se preparan 500 – 600 ml de alimentación con una concentración de 1/5 parte la de saturación de TCE en agua desionizada. La disolución saturada se prepara análogamente a lo visto en el Apartado 3.2.8. Una vez preparada la alimentación, cuya composición puede variar según se añadan otras sustancias para los experimentos, se vierte la misma directamente al vaso de teflón del saturador, se conecta el brazo del agitador, el termopar, la línea de entrada de H₂ y la tubería que da paso al sistema continuo y, posteriormente, se cierra el anillo.

En este momento se ajustan todas las piezas que forman el sistema en continuo. Por tanto, para evitar desajustes durante los días posteriores del mismo experimento, la disolución se alimenta al saturador a través del cilindro diseñado para tal fin, mediante una jeringa de 60 ml. Para introducirla, todas las válvulas del sistema han de estar abiertas, evitando así presión en el interior del saturador. Una vez introducido todo el volumen, se conecta H₂ por la parte superior del cilindro para arrastrar el líquido restante, hasta alcanzar 1,5 bar en el Autoclave.

A continuación, se cierran todas las válvulas del saturador y comienza la agitación (400 r.p.m.), al mismo tiempo que se arranca el controlador de temperatura con una consigna de 25°C. Se abre el paso de H₂ hasta alcanzar 5 bar en el saturador. Esta línea va a quedar abierta durante todo el tiempo de la reacción, con la finalidad de tener disponible H₂ cada vez que sea necesario para saturar y controlándose la presión en el sistema con la “back-pressure”.

Se deja durante 1 hora la disolución saturando con H₂. Durante este tiempo antes de la reacción, se procede también, si es necesario, al llenado del lecho fijo con el catalizador (ver Apartado 3.2.7), y se conecta al sistema. Además, se arranca el controlador de temperatura del baño termostatzado para alcanzar 25°C en el lecho fijo. A continuación, se toma una muestra de 50 ml de la disolución en el interior del saturador a través del grifo toma-muestras, de donde se analiza la concentración de entrada al reactor, el pH y los cloruros en el agua.

Para iniciar la reacción, se arranca el regulador de flujo de líquido y se abren las válvulas que están entre el autoclave y el regulador. Este será el tiempo cero de la reacción. Durante los primeros 5 minutos, el flujo del regulador no es completamente estable. Por eso, normalmente se procede a la toma de la primera muestra del sistema al cabo de este tiempo, muestra que es desechada sin analizar. A partir de este tiempo, el flujo se considera estable.

Durante todo el tiempo de la reacción se mantienen la velocidad del agitador constante y las temperaturas a 25°C, así como la presión en el autoclave (5 bar) y la presión en el depósito G-L, que si la “back-pressure” está bien regulada, será la presión ambiente.

La toma de muestra del producto de reacción se realiza cada 50 – 60 min, obteniendo así una concentración media de este periodo de tiempo. Para ello, se cierra en primer lugar la válvula que está situada antes de la T de la válvula toma-muestra, cortando así el paso del flujo. Se abre la toma de muestra y se recogen unos 10 ml de la disolución acumulada en el depósito G-L en una probeta, posteriormente se toma la muestra, 5 ml de disolución, en un vial. A continuación, se recoge el resto de líquido acumulado en el depósito G-L en la misma probeta inicial. Para ayudar al líquido a salir, se abre ligeramente la conexión de H₂ que llega al cilindro final. Una vez recogido todo el líquido, se cierra la válvula toma-muestra y se abre de nuevo la válvula situada antes de la T, recuperándose el flujo normal.

El vial se lleva a la nevera, para mantener la muestra a 4°C hasta su análisis (GC). El líquido de la probeta (aprox. 50 ml) se analiza para hallar su pH y concentración de cloruros.

Cuando se llega al final de la reacción, se cierra la alimentación de H₂ al saturador, se para la agitación y el control de temperatura. Además, se detiene el regulador de flujo másico. Todo esto ha de realizarse antes de que se agote el líquido en el saturador, puesto que si llega aire al regulador de flujo, esto provoca problemas de inestabilidad y ha de purgarse.

Parado todo el sistema, se vacía de nuevo el depósito final, haciendo pasar H₂ por su interior. Se recoge también todo el líquido que queda en el interior del autoclave, sabiendo que permanece siempre una cantidad aproximada de 100 – 150 ml, ya que el tubo interior que extrae la disolución no llega al fondo del vaso de teflón por impedimentos de diseño. Por tanto, a la hora de introducir la alimentación cada día, hay que contar con este volumen, para no tener más de 650 ml de disolución en el interior (máxima capacidad del vaso de teflón).

Si es el último día del experimento, tras haber finalizado se abre el autoclave y se vacía y limpia el vaso de teflón con agua desionizada. El reactor de lecho fijo, una vez acabada la reacción, se mantiene a 100°C durante 3 – 4 horas en estufa. Así, se seca su contenido, procediéndose después a sacar el catalizador, separándolo del inerte y de las mallas por diferencia de tamaño. El catalizador se pesa y se guarda en un vial para su caracterización.

3.3 Metodología experimental para el tratamiento de aguas subterráneas

3.3.1 Material experimental: reactivos líquidos y gaseosos

En este caso, se ha trabajado con disoluciones acuosas de TCE, aunque a la hora de realizar los calibrados se han empleado también cloruro de vinilo (VC), *cis*-1,2-dicloroetano (c-DCE) y *trans*-1,2-dicloroetano (t-DCE), como posibles subproductos de la HDC. De la misma manera, en el método analítico se han incluido etano y eteno. Se han empleado los reactivos que se resumen en la tabla siguiente. Para la preparación de las disoluciones acuosas, se ha utilizado agua desionizada. Estas disoluciones se preparan con el fin de simular aguas subterráneas contaminadas con organoclorados.

Tabla 3.4. Compuestos químicos empleados para el tratamiento de aguas subterráneas

<i>Compuesto</i>	<i>Utilidad</i>	<i>Proveedor</i>	<i>Pureza (%)</i>
Tricloroetileno	Reactivo	Roth	> 99,5 %
<i>cis</i> -1,2-dicloroetano	Reactivo	Fluka	> 95 %
<i>trans</i> -1,2-dicloroetano	Reactivo	Fluka	> 97 %
Cloruro de vinilo	Reactivo	Fluka	> 97 %
Metanol	Disolvente	Roth	> 99,9 %
n-hexano	Patrón interno	Roth	> 99 %

Por otro lado, los reactivos gaseosos empleados son:

- Etano y eteno para los calibrados del cromatógrafo. Ambos se toman de una botella con una mezcla de los siguientes gases: acetileno (1,01% en mol), dióxido de carbono (1,00% en mol), monóxido de carbono (1,00% en mol), etano (1,00% en mol), eteno (1,00% en mol) y metano (1,00% en mol). La botella cuenta con 4 litros de capacidad (8 bar y 21°C), suministrada por Supelco y su marca es “Scotty 4”.

- Hidrógeno con pureza > 99,9999 %. Este gas se produce directamente en el laboratorio gracias a un generador de hidrógeno modelo NMH2-160 (Schmidlin GmbH). El flujo de hidrógeno producido puede variar entre 0 – 160 cm³/min a 20°C y 1 bar. La presión máxima de trabajo es de 10,5 bar. La producción de H₂ (y oxígeno como subproducto) se realiza mediante la electrolisis de agua desionizada o destilada.

3.3.2 Material experimental: catalizadores

Se han utilizado catalizadores de Pd. En este caso se han empleado dos catalizadores distintos, desarrollándose a su vez dos variantes para cada uno de ellos. Así, en una primera fase de experimentos se empleó Pd sobre Zeolita Y (relación Si/Al = 200), con un tamaño de poro de 0,74 nm, catalizador que fue desarrollado inicialmente por el grupo de C. Schüth [Schüth y cols., 2000] y que más tarde fue encargada su producción a la empresa Degussa AG, de manera que se generaba en mayor cantidad y en forma de pellets. El catalizador ha sido preparado mediante el método de impregnación húmeda con Pd(NO₃)₂ como precursor. Posteriormente, se empleó un catalizador de Pd/γ-Al₂O₃ (G-133D, eggshell) proporcionado por el grupo de investigación de F-D. Kopinke y R. Köhler del Centro de Investigación Medioambiental (UFZ) de Leipzig (Alemania), que fue suministrado por Süd-Chemie AG [Kopinke y cols., 2003].

Ambos catalizadores se emplearon en su forma natural y también tras someterse a un proceso por el cual se añadió una capa de aceite de silicona, siguiendo el método propuesto por Kopinke y Köhler, quienes ya habían comprobado la capacidad del aceite para proteger los catalizadores frente al envenenamiento de ciertas especies iónicas. La silicona empleada es un polímero de polidimetilsiloxano (PDMS) “Aceite de silicona Fluka 85415”, que cuenta con una viscosidad de 380 mPa · s y una densidad de 0,98 g/cm³.

El catalizador de Pd/γ-Al₂O₃/silicona fue preparado directamente por el grupo de investigación de Kopinke y Köhler, mientras que el catalizador de Pd/zeolita/silicona fue preparado manualmente en nuestros laboratorios, siguiendo el siguiente proceso: se tomaron 2,88 g de catalizador original y se mezclaron con 0,8 g de aceite de silicona y 50 ml de n-hexano en una botella de vidrio de 100 ml de capacidad, recipiente que fue cerrado herméticamente gracias a un tapón de PTFE que cuenta con la posición de abierto o cerrado.

Una vez hecho esto, la botella se agitó durante 2 – 3 horas sobre un agitador mecánico con un movimiento de vaivén, con la finalidad de poner en contacto el tiempo suficiente el aceite de silicona con el catalizador, y permitir que este protector forme una capa sobre todo el catalizador y penetre hasta el interior de los poros. Posteriormente, se evaporó lentamente el n-hexano en un rotavapor a la vez que se fijaba la silicona y se secaba sobre el catalizador.

Tabla 3.5. Características principales de los catalizadores empleados para tratar aguas subterráneas

<i>Catalizador</i>	Pd/zeolita Y	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd/zeolita/silicona	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /silicona
<i>Composición (% en peso)</i>	0,4% Pd	0,5% Pd	0,4% Pd + 27,8% silicona	0,5% Pd + 26,5% silicona
<i>Superficie específica (B.E.T.)</i>	750 m ² /g	160 m ² /g	750 m ² /g	160 m ² /g
<i>Porosidad del lecho (%)</i>	50	60	40	40
<i>Densidad aparente del lecho (g/cm³)</i>	0,522	0,683	0,550	0,966
<i>Diámetro medio de partícula</i>	1,6 – 2 mm	3,5 – 4,5 mm	1,6 – 2 mm	3,5 – 4,5 mm

3.3.3 Equipos de análisis: método analítico para compuestos organoclorados. Cromatografía de gases

En este caso, los análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos químicos implicados en la reacción de HDC se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N equipado con una columna capilar GS-Q (de la casa J & W Scientific) con 30 m de longitud, 320 μ m de diámetro interno y 0,25 μ m de película de fase estacionaria. La película es un homopolímero de divinilbenceno poroso. Su polaridad es intermedia. Es capaz de separar etano, eteno y etino. Su uso no es adecuado para compuestos polares. Es especialmente útil para la separación de distintos gases. Su intervalo de trabajo se encuentra entre -60°C y 300°C .

El detector utilizado en el cromatógrafo de gases es un detector de ionización de llama (Flame Ionization Detector, FID), que es el más usado en la detección de compuestos orgánicos, aunque para compuestos halogenados es menos sensible que para el resto de compuestos orgánicos, dado que los átomos de halógeno actúan como inhibidores de la

formación de los iones en la llama responsable de la señal. Sin embargo, puesto que el análisis de las muestras se llevó a cabo por el método de “headspace”, como se comentará a continuación, el límite de detección de los organoclorados objeto de estudio en este caso es de 0,03 ppm. De manera que, en las investigaciones realizadas donde se parte de concentraciones iniciales en torno a 5 ppm, se pueden medir conversiones superiores al 99%. La medida del FID se basa en la producción de iones en fase gas en la llama oxidante a partir de los componentes eluidos. Los iones se recogen y la corriente resultante se amplifica como respuesta del detector. La respuesta es aproximadamente proporcional al número de carbonos del compuesto.

Los datos enviados por cromatógrafo y detector son registrados en un PC mediante el programa “Agilent ChemStation for GC Systems” específico para este cromatógrafo.

El método analítico empleado ha sido propuesto por C. Schüth [Schüth *y cols.*, 2000] y se basa en el espacio de cabezas (headspace). Se toma una muestra de 5 ml del agua contaminada con los compuestos clorados a analizar en una jeringa de vidrio de 10 ml con un cierre tipo “Luer-lock”, marca Fortuna Óptima, suministrada por Roth. A continuación, se toman 5 ml de aire del laboratorio en la misma jeringa mediante el desplazamiento del émbolo. En este momento se cierra la jeringa gracias a un septum de teflón que se encaja en el cierre “Luer-lock”. Se introducen a través de este septum, con una jeringa Hamilton de 10 μ l de capacidad, 2 μ l del patrón interno, en este caso n-hexano con una concentración de 100 mg/l en metanol, llegándose a 0,04 mg/l de n-hexano en la muestra. A continuación, se procede a agitar la muestra durante 2 minutos, con el fin de equilibrar la concentración de los compuestos en la fase acuosa y en la fase gas. 200 μ l del espacio de cabezas de la muestra en la jeringa se inyectan al GC/FID para ser analizados. Esta inyección se realiza mediante una jeringa para gases (Pressure-Lok, Vici) en cuyo extremo cuenta con una válvula Mininert (abierto/cerrado) que consigue aislar el contenido de la jeringa, evitando fugas al exterior.

Cuando se preparan los calibrados de los gases: etano y eteno, la manera de preparar las muestras y de inyectarlas es análoga. Se toman 5 ml de agua desionizada y se generan 5 ml de espacio de cabezas de la siguiente manera: se inyectan a esta fase gas los ml necesarios de la mezcla de gases que contienen etano y eteno para tener la concentración final deseada, y el resto de volumen que quede libres hasta 5 ml se toman de aire de laboratorio. Se inyectan también los 2 μ l de 100 mg/l de n-hexano como patrón interno.

En cuanto a los calibrados de los organoclorados, las diferentes concentraciones se preparan con el mismo método de espacio de cabezas, donde en los 5 ml de agua se añaden los μ l de disolución estándar necesarios. La disolución estándar cuenta con concentraciones de 1 g/l de TCE, c-DCE, t-DCE y VC en metanol, disolvente en el que los organoclorados se disuelven de manera instantánea, mientras que en agua su disolución es muy costosa.

Rampas de temperatura: dado que los puntos de ebullición de VC, t-DCE, c-DCE, n-hexano y TCE van desde -12°C para VC hasta $87,2^{\circ}\text{C}$ para TCE (55°C para t-DCE, $60,3^{\circ}\text{C}$ para c-DCE, 69°C para n-hexano), es recomendable la utilización de la técnica de temperatura programada (CGTP), que se caracteriza por el uso de rampas de temperatura.

Condiciones de trabajo: a continuación se exponen las condiciones a las que operó el cromatógrafo.

Tabla 3.6. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC/FID

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura del inyector	220°C
Temperatura del detector	250°C
Gas portador	He
Flujo de gas por la columna	2 ml/min (flujo constante)
Split	2:1
Detector FID	40 ml/min H_2 + 450 ml/min aire
Programa de temperaturas	T inicial: 60°C durante 5 min Rampa 1: $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 220°C T final: 220°C durante 4 min

Cromatogramas obtenidos: en los cromatogramas aparecen los diferentes compuestos presentes en la fase gas: eteno y etano (ajustan el balance de materia), uno o varios clorados a partir del TCE y n-hexano. Así, el pico del eteno sale a los 3,9 min (su temperatura de ebullición es inferior a la del etano), el etano a los 4,5 min, VC a los 9,7 min, t-DCE a los 12,2 min, c-DCE a los 12,8 min, n-hexano a los 13,4 min y TCE a los 14,2 min.

Como ya se ha comentado, se realizaron calibrados de todos los compuestos que podrían estar implicados en la HDC de TCE (los organoclorados derivados: VC, t-DCE, c-DCE), así como etano y eteno que podrían ser los productos finales de la HDC. Para el cálculo de las concentraciones del compuesto en cada análisis, se relaciona el cociente entre el área de pico del compuesto y el área del pico del n-hexano con la concentración del compuesto en una disolución de composición conocida.

Asimismo, con la finalidad de conocer la cantidad de hidrógeno que se encuentra disuelto en la disolución acuosa, se utilizó un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica (Thermal Conductivity Detector, TCD), que se basa en la medida de los cambios de la conducción del calor. Este detector responde a todos los gases: es un detector universal. El cromatógrafo es un HP 5890 serie II y cuenta con una columna capilar HP-MOLSIV, 19095P-MSO con 30 m de longitud, 530 μm de diámetro interno y 0,5 μm de película de fase estacionaria.

En este caso, el análisis se realiza a temperatura constante ($T = 50^\circ\text{C}$) durante 5 minutos, usando 5 ml/min de N_2 como gas portador e inyectando 100 μl del espacio de cabezas de la muestra. El inyector está a 220°C y el detector a 270°C . Para estas condiciones, el pico del H_2 se obtiene para un tiempo de 2,1 min y también se detecta el O_2 presente en el aire para 2,8 min. La relación de split empleada es de 3:1.

En este caso, se ha determinado el área del pico de H_2 en el GC/TCD cuando el agua está saturada con este gas. Por tanto, con la inyección del espacio de cabezas de las muestras en este cromatógrafo, se ha comprobado para muchas de las reacciones realizadas, tanto en continuo como en discontinuo, que el H_2 no es reactivo limitante, al encontrarse éstas saturadas con el gas.

3.3.4 Equipos de análisis: medida del pH

El pH-metro empleado es de la marca WTW pH 91 y es portátil. Cuenta con un electrodo movable mediante un cable y tiene integrada una sonda de temperatura que evita desviaciones por temperaturas distintas a la de referencia. En este caso, el pH va a ser una de las variables de mayor relevancia en la mayoría de los experimentos realizados.

3.3.5 Equipos experimentales: reactores discontinuos de pequeño volumen

La experimentación en discontinuo llevada a cabo para el tratamiento de aguas subterráneas se ha realizado en pequeños frascos de vidrio de 100 ml de capacidad que actúan como minireactores. La botella de vidrio queda perfectamente cerrada gracias a un tapón de PTFE que se enrosca a presión y tiene una válvula Mininert (posiciones de abierto/cerrado). En el interior de la botella se introduce la disolución acuosa de TCE que va a ser sometida a la HDC junto con el catalizador en polvo y un imán, de manera que, como se comentará en el Apartado 3.3.7, la HDC se produce mientras que la disolución es agitada en el interior del frasco de vidrio, como se puede observar en la figura siguiente.



Figura 3.9. Detalle de la reacción de HDC en discontinuo para aguas subterráneas

3.3.6 Equipos experimentales: reactor continuo de lecho fijo

La experimentación en continuo para tratar aguas subterráneas se realiza en un reactor continuo de lecho fijo, con características distintas al reactor continuo de las aguas industriales. En este caso, el reactor consiste en una columna de acero inoxidable de unos 100 mm de longitud, 10 mm de diámetro interno, y 7,85 ml de volumen, en cuyo interior se introduce el catalizador en forma de pastillas. Dicha columna se conecta al resto del sistema de reacción mediante racores. El método seguido para el proceso de carga del reactor de lecho fijo es el siguiente: se conecta la conexión (férula) que cierra de manera hermética el reactor formando un todo con el resto del sistema de reacción, y se rellena el agujero de la férula con

lana de vidrio. A continuación, y este proceso es simétrico por ambos lados del reactor, se rellena la columna con 1 cm de arena de cuarzo desactivada (0,1 – 0,5 mm, desactivada durante 2 h a 650°C) que actúa como inerte, y en la parte intermedia de la columna se introduce el catalizador en forma de pastillas. El reactor está a la temperatura del laboratorio.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de flujo del sistema, donde todos los elementos están conectados mediante tuberías de acero inoxidable de ¼", 1/8" y 1/16":

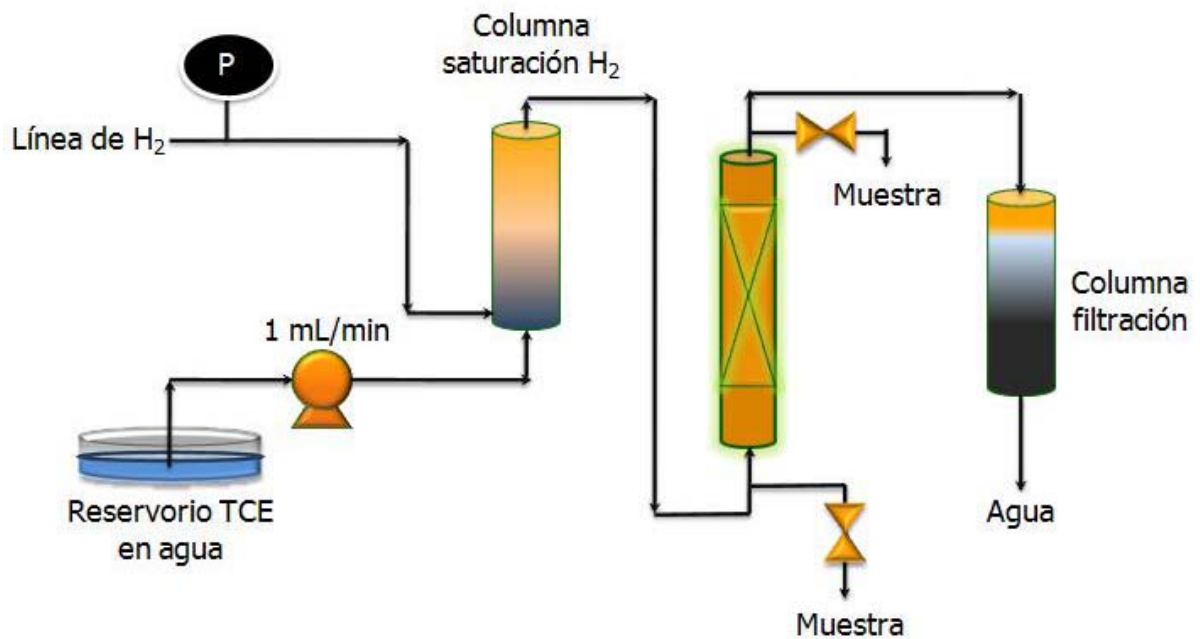


Figura 3.10. Diagrama de flujo del sistema continuo para el tratamiento de aguas subterráneas

- Bolsa de PFTE (reservorio) de 10 litros de capacidad, en cuyo interior se encuentra la disolución acuosa de TCE para alimentar al sistema. Marca Alltech.
- Bomba de pistón rotatoria sin válvula (Reglo-CPF Digital, marca Ismatec). El pistón es de material cerámico y el motor de tipo DC. Puede trabajar con una velocidad entre 40 – 1800 r.p.m. El máximo volumen por impulso es de 50 μ l y la velocidad entre 0,2 – 90 ml/min. Esta bomba toma la alimentación de la bolsa de PFTE y la impulsa hacia la columna de saturación.
- Columna para la saturación de hidrógeno. Consiste en una columna de vidrio de 190 ml de volumen, en cuyo interior se encuentra enrollado un tubo de silicona de 0,2 cm de diámetro interno y 100 cm de longitud, por el que circula hidrógeno presurizado entre 1 – 2,5 bar. Este H₂ es alimentado por un manorreductor (0 – 15 bar) que toma el gas del generador de

hidrógeno comentado en el Apartado 3.3.1. Este tubo de silicona cargado del gas a presión está cerrado en uno de sus extremos, así el hidrógeno ha de difundir a través de los poros de la silicona y se disuelve en la alimentación acuosa con TCE hasta saturarla, alcanzando la solubilidad de 0,8 mM para $P = 1$ bar. Esta disolución pasa ahora por el reactor de lecho fijo.

- Reactor de lecho fijo y toma de muestras. La conversión del TCE en el sistema se halla comparando su concentración antes y después de la HDC. Para ello, se han instalado en la línea de reacción 2 válvulas de 3 vías (de 1/8" de diámetro) antes y después del reactor, tomándose la muestra a través de un septum instalado sobre la tercera vía de la válvula.
- Columna cargada con carbón activo. Este elemento es el último antes de la descarga de la disolución acuosa de TCE al desagüe. A esta columna ya llega la disolución tras haberse sometido a la HDC en el reactor. Su finalidad es adsorber los posibles restos del clorado que no hayan reaccionado en la columna y poder verter el agua directamente al desagüe.

Un detalle de la instalación se expone en la figura siguiente:

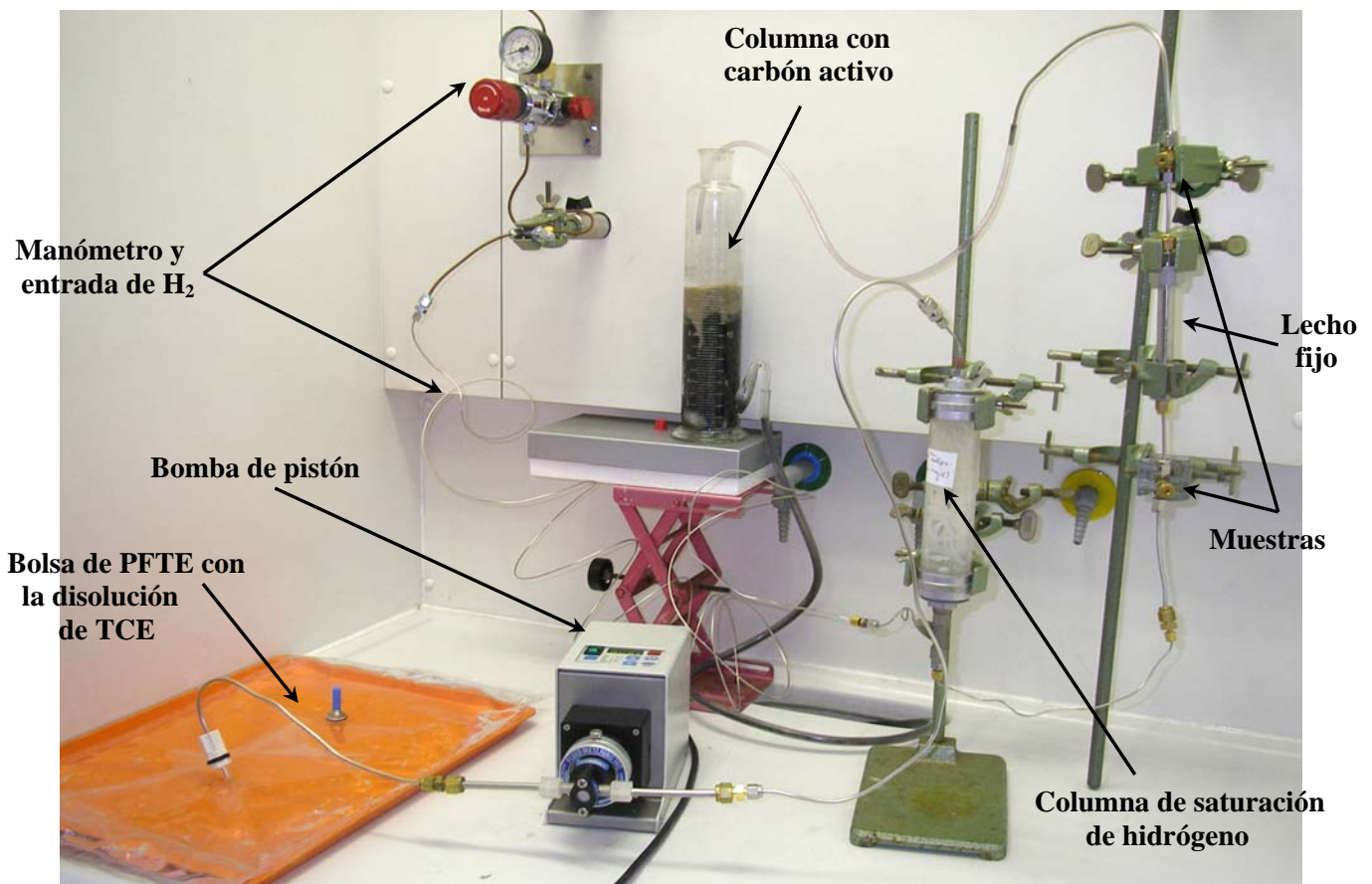


Figura 3.11. Equipo de experimentación en continuo para el tratamiento de aguas subterráneas

3.3.7 Procedimiento experimental: ensayos en discontinuo

El procedimiento general para llevar a cabo la HDC en discontinuo en los frascos de 100 ml es el siguiente: siempre a temperatura ambiente, se pesan 100 ml de agua desionizada en su interior y se añade un pequeño imán. Se coloca la botella sobre un agitador magnético, comienza la agitación y se inserta por su entrada una pequeña tubería de acero que va a burbujear H_2 al agua. Para evitar pérdidas masivas del H_2 , ya que se está buscando saturar el agua con el mismo, se cierra la botella con parafilm y se mantiene así durante 15 minutos aproximadamente. Después se desconecta la entrada del H_2 y se cierra rápidamente la botella con el tapón de PFTE.

Se añaden 10 μ l de hexano de concentración 1 g/l como patrón interno y unos 200 μ l de disolución saturada de TCE a través de la válvula del tapón. Se deja agitando durante unos 10 min y en ese momento se toma la muestra para conocer la concentración inicial de TCE. Dicha muestra, de 200 μ l, se recoge directamente del espacio de cabezas que queda sobre la disolución (volumen inferior a 10 ml) con la jeringa para gases y se analiza en el GC/FID.

Unos pocos minutos antes de la finalización de este primer cromatograma (que dura 15,4 min), se añade con una jeringa de plástico a través del tapón 10 mg de catalizador suspendido en 2 – 3 ml de agua. Es en este instante cuando comienza la reacción “tiempo cero” que va a ser seguida desde el primer minuto hasta más o menos 150 – 200 min. Las muestras se tomarán en función de la disponibilidad del cromatógrafo, puesto que son inyectadas directamente sin ser guardadas. En este caso, el catalizador que se emplea está en forma de polvo fino ($d_p = 10 \mu$ m), producido en un molino de bolas a partir de las pastillas originales por fricción durante 10 min.

De manera especial, cuando se estudia la influencia del pH en la velocidad de reacción, se modifica la preparación de la disolución de partida. Para conseguir el pH objetivo se añade un tampón al agua desionizada, o bien se usa dicho tampón directamente (contiene un elevado porcentaje de agua desionizada en su composición, así como HCl o NaOH, según el caso) como disolución. El resto del proceso es análogo a lo ya comentado.

Por otro lado, en los experimentos en discontinuo que se realizaron para observar cómo se modifica la actividad del catalizador al someterlo a la HDC a pH = 3 durante

distintos tiempos, cambia la metodología. En este caso, no se toman muestras durante el tiempo de la reacción, sino que se quieren obtener muestras del catalizador tras la HDC a $\text{pH} = 3$. Así, se toman 90 ml de agua desionizada y 10 ml de agua de grifo para conseguir regular el pH más fácilmente, se lleva al pH buscado con HCl o NaOH , y se añade 1 g del catalizador, puesto que se quiere tener suficiente cantidad del mismo para su análisis mediante TEM. Se burbujea el H_2 durante 15 minutos, se cierra el frasco con el tapón y se añaden los 200 μl de agua saturada con TCE, todo ello con agitación en la botella. Éste será el tiempo cero de la reacción. Pasado el tiempo de reacción fijado (5 min, 10 min, 30 min, 100 min y 300 min dependiendo del caso), se filtra la disolución con papel de filtro y haciendo vacío. El papel donde ha quedado retenido el catalizador se lleva a la estufa y se mantiene a 70°C hasta que se seca. Del catalizador seco obtenido, una parte será para analizar en el TEM y la otra parte es para comprobar su reactividad en un experimento discontinuo siguiendo el procedimiento general ya comentado (se utilizan 10 mg de catalizador).

3.3.8 Procedimiento experimental: ensayos en continuo

La preparación de la alimentación se realiza de la siguiente manera: se introduce agua desionizada en la bolsa de teflón y se pesa, preparándose normalmente unos 4 – 5 litros de disolución. Se calcula qué cantidad de disolución saturada de TCE (1100 mg/l de TCE en agua, que se ha preparado en una botella de 1 litro de agua desionizada con exceso de TCE, agitando durante 24 horas y dejando reposar después) se necesita para alcanzar aproximadamente una concentración de 5 mg/l de TCE en la alimentación y se añade a la bolsa. Se lleva la misma sobre una bandeja a un agitador mecánico, cuyo movimiento es de vaivén y se deja así durante 1 hora, para homogeneizar la disolución. Se trabaja con concentraciones de TCE similares a las que habría en un agua subterránea contaminada.

Si se pretende realizar el experimento a pH controlado (distinto de pH neutro) se va añadiendo a la disolución mientras es agitada HCl 1 N o NaOH 1 M hasta alcanzar el pH buscado. Con el fin de facilitar la búsqueda del pH , se ha añadido una pequeña cantidad de agua de la red (aprox. 10% en volumen) a la muestra para conseguir estabilizar la señal del pH -metro gracias a los iones en el medio.

Por otro lado, antes de comenzar la reacción hay que preparar el lecho catalítico con el catalizador deseado, como se ha explicado en el Apartado 3.3.6. Además, hay que realizar un calibrado a la bomba de pistón, para relacionar la posición de su escala y el flujo que bombea.

Una vez hecho esto, se conectan todas las conexiones necesarias (férulas) y el sistema de reacción comienza a funcionar, al arrancar la bomba. Al mismo tiempo, se abre el manorreductor de H₂ hasta la presión deseada. Puesto que en la columna para saturar la disolución con hidrógeno es necesario que exista un volumen estancado, en un primer momento se bombea rápidamente la disolución y se sujeta la columna de vidrio boca abajo, con el fin de retener todo el líquido necesario para completar su volumen. Una vez llena, se coloca de nuevo en su posición normal y el sistema comienza a trabajar con el flujo deseado.

La presión del hidrógeno (entre 1 – 2,5 bar) en el tubo de silicona se regula de acuerdo al flujo de fluido en el sistema, puesto que si la presión es demasiado alta en comparación con el flujo empleado, la disolución retenida para conseguir ser saturada con H₂ es empujada fuera de la columna de vidrio y no dispone del tiempo necesario para saturarse realmente.

Durante el tiempo de reacción, la forma de tomar muestra es análoga: se toman en primer lugar 5 ml de la disolución que sale del reactor a través del septum de la válvula de 3 vías mediante una aguja fina que se conecta a la jeringa de vidrio de 10 ml. El resto de detalles han sido comentados en el Apartado 3.3.3. Posteriormente, y de manera inmediata, se toma la segunda muestra en la válvula anterior al reactor. Se hace en este orden para evitar pérdidas de presión en el reactor que está operando de manera continua. Rápidamente, la primera muestra (después del reactor) se inyecta en el cromatógrafo, dejándose la segunda jeringa con la muestra (antes del reactor) ya preparada para ser inyectada tras los 15,4 min del cromatograma. Las muestras no deben guardarse y son inyectadas en cortos plazos de tiempo. Además, con el fin de comprobar que el hidrógeno presente en el agua es suficiente para la reacción, varias de las muestras tomadas antes de la HDC, se analizan también en el GC/TCD.

Según el experimento que se esté llevando a cabo, hay dos maneras de operar:

- Determinación de la cinética de reacción. En este caso, se trabaja con distintos flujos de la disolución que, teniendo en cuenta que el volumen del lecho catalítico es constante, permite obtener distintos tiempos de residencia, necesarios para los estudios cinéticos.

Así, el experimento comienza con el flujo más bajo posible de la bomba y con 1 bar de H_2 . Se mantienen las condiciones durante más de 30 min, para conseguir que toda la disolución en la columna de vidrio se sature de H_2 y el sistema alcance el estado estacionario. Pasado el tiempo, se toman las dos muestras (después y antes del reactor) y se inyectan de una en una al cromatógrafo. Una vez tomadas las muestras, se cambia el flujo de la bomba, y mientras que se espera la finalización de los cromatogramas, se alcanza el nuevo estado estacionario. Este paso se repite hasta barrer el intervalo de flujos entre aproximadamente 0,5 – 20 ml/min. Dicho intervalo varía dependiendo de la actividad del catalizador y de su masa. Según se aumenta el caudal, se aumenta también la presión de hidrógeno. Por ejemplo, para 0,5 ml/min se emplea 1 bar de hidrógeno, para 3 ml/min: 1,5 bar, para 8 ml/min: 2 bar de H_2 y para 15 ml/min se utilizan 2,5 bar. Además, al aumentar el caudal, el tiempo de residencia de la disolución en el lecho es menor, siendo menor el tiempo de estabilización.

- Búsqueda de la relación entre la actividad del catalizador y el pH de la alimentación. En este caso, la manera de operar es análoga a la anterior. Se determina la cinética del proceso para distintas condiciones de pH. Así, se empieza comprobando con 3 flujos diferentes y con una alimentación a pH neutro que la constante cinética es reproducible. Posteriormente, se cambia el pH de la disolución de partida y se busca la nueva constante cinética con 6 – 7 flujos distintos. Una vez hecho esto, se vuelve a conectar alimentación con pH neutro y se determina con varios flujos la cinética del catalizador posiblemente desactivado.

- Estudio de la estabilidad del catalizador con el tiempo para diferentes valores del pH. En este caso, se realiza un experimento de 12 horas de duración, normalmente en dos días consecutivos. Se prepara la disolución con el pH elegido y se carga el reactor con catalizador fresco. Puesto que ya se conoce la cinética del mismo, se elige el flujo para el cual la conversión alcanzada sea aproximadamente del 80%. Con este flujo y con la presión de H_2 adecuada, se arranca el experimento, manteniéndose las condiciones constantes en todo momento. La primera muestra (después y antes del reactor) se toma al cabo de 30 minutos, para disponer de condiciones en estado estacionario. A partir de este momento, se toman las muestras en función de los cambios observados en la actividad del catalizador y respetando los tiempos de inyección en el cromatógrafo. Al finalizar el experimento, se conecta de nuevo una alimentación con pH = 7 con el fin de comprobar si el catalizador sigue desactivado o si recupera la actividad al ser sometido de nuevo a condiciones normales.

Una variante en esta manera de operar se realizó para comprobar si el Pd se lixiviaba a lo largo de la reacción. Para ello, además de los pasos ya comentados, se recogió todo el agua que salía del reactor para ser analizada posteriormente por absorción atómica.

Todos los experimentos han sido realizados a temperatura ambiente.

3.4 Caracterización de los catalizadores

En este trabajo se han utilizado varias técnicas de caracterización de catalizadores: analizador láser de tamaño de partículas, para hallar el tamaño medio de las partículas de catalizador y microscopio electrónico de transmisión, para observar la distribución y cantidad de las cristalitas de Pd sobre el soporte.

Las propiedades de los catalizadores mencionadas en los Apartados 3.2.2 y 3.3.2, tales como composición y superficie específica, han sido proporcionadas por los suministradores. Los tamaños medios de partícula se han determinado experimentalmente, bien con el analizador láser de partículas o mediante tamices. La porosidad y densidad aparente (densidad del lecho) se midieron experimentalmente.

3.4.1 Analizador láser de tamaño de partículas

Se ha trabajado en este caso con los dos catalizadores utilizados en modo discontinuo para el tratamiento de aguas industriales, Pd/C y Pd/Al₂O₃ (5% de Pd). Para ambos se ha calculado el diámetro medio de las partículas.

El Analizador Láser de Difracción Mastersizer, marca Malvern Instruments, pertenece a los Servicios Comunes del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Oviedo. Su principio de funcionamiento se basa en la “Difracción Láser”, fenómeno por el cual las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que depende del tamaño de partícula. A este fenómeno hay que sumarle otras interferencias (refracción y reflexión), dando lugar a un característico “patrón de dispersión de luz” que depende del tamaño, forma y propiedades ópticas de la partícula. Con esto, el equipo es capaz de obtener la distribución de tamaños de partícula en la muestra medida y expresa los resultados en forma de esferas equivalentes. Una vez obtenida esta distribución, el equipo da

el diámetro medio de las partículas, denominado D [4,3], diámetro medio de la esfera equivalente de igual volumen a la partícula considerada. Las medias en volumen equivalente equivalen a medias en peso equivalente (densidad del sólido constante).

Para los dos catalizadores se realizaron por separado 3 medidas independientes, haciéndose luego la media de dichas medidas. Se introduce la muestra en el equipo en suspensión, y se mantiene así con un sistema de agitación incorporado en el vaso de muestra del propio equipo. En la tabla siguiente se exponen los resultados obtenidos para ambos catalizadores y en el gráfico la distribución de tamaño de partículas para Pd/C (ESCAT 142).

Tabla 3.7. Distribución de tamaños de partícula para Pd/C y Pd/Al₂O₃ (Analizador Láser Mastersizer)

<i>Parámetro</i>	<i>Diámetro Pd/C</i>	<i>Diámetro Pd/Al₂O₃</i>
Percentil 10 %	7,73 μm	43,62 μm
Percentil 50 %	29,31 μm	81,25 μm
Percentil 90 %	106,57 μm	143,36 μm
Diámetro medio en volumen	45,75 μm	87,69 μm

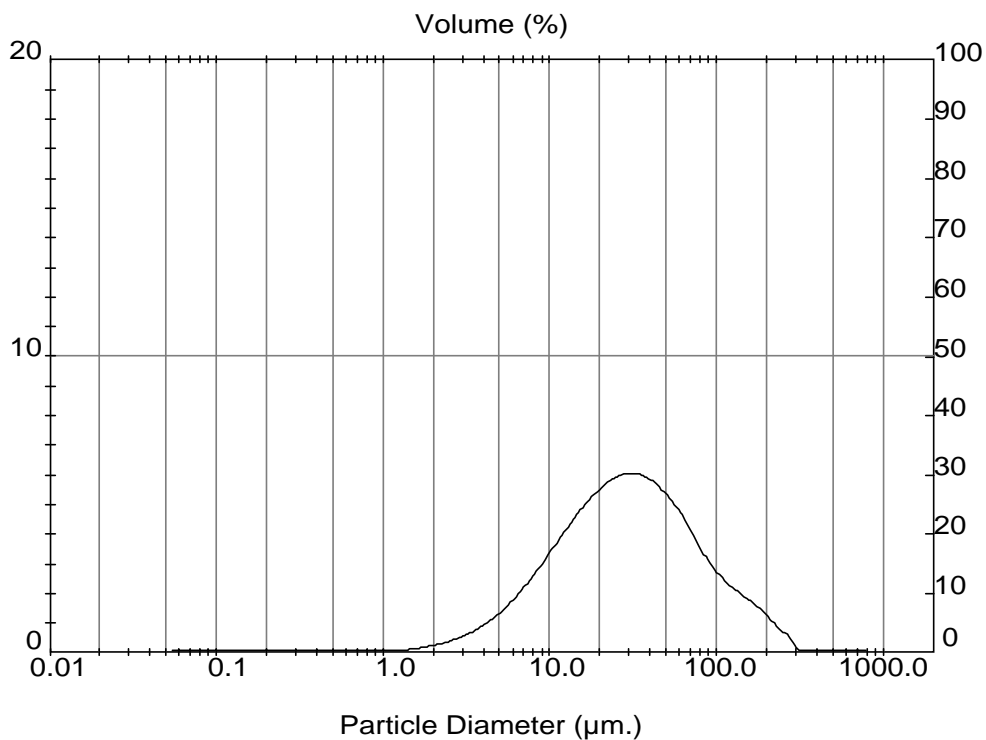


Figura 3.12. Distribución tamaño de partículas en % en volumen para Pd/C (ESCAT 142)

3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica en la que se utilizan los electrones que atraviesan una muestra para obtener información sobre la morfología del material. Al atravesar la muestra, los electrones interactúan con el material y se dispersan, tanto de forma elástica como inelástica. El grado de dispersión de los electrones depende de las características del medio que atraviesa: grosor de la muestra, densidad en cada punto y naturaleza de los átomos que componen el material. De esta forma, se consigue establecer un contraste entre las distintas partes que componen el catalizador, lo que permite, en el caso de los catalizadores soportados, distinguir la fase activa (Pd en nuestro caso) del soporte (carbón activo en nuestro caso) y observar su distribución.

Se realizaron análisis TEM del catalizador de Pd/C (ESCAT 142) que es el catalizador que se ha empleado mayoritariamente para los ensayos cinéticos con las aguas industriales. El objetivo del análisis para el ESCAT 142 es determinar la distribución de las cristalitas de Pd sobre el soporte de carbón activo y calcular el tamaño medio de cristalita. El análisis de este catalizador por TEM se realizó en un equipo ZEISS EM-109 perteneciente a los Servicios de Investigación de la Universidad de Oviedo, de 80 kV con un poder de resolución de 8,5 Å.

Asimismo, se han realizado en la Universidad de Darmstadt análisis TEM a los catalizadores empleados en el Capítulo 7, cuyos resultados serán expuestos en dicho capítulo. En este caso, el TEM empleado es de la marca Philips CM-120, de 120 kV con un poder de resolución de 3,4 Å. Este equipo lleva acoplado un sistema de microanálisis EDX (Energy Dispersive X-Ray) que permite realizar el análisis químico de las superficies. El método se basa en la emisión de rayos X provenientes de la muestra que ha sido excitada previamente con electrones. La radiación emergente depende del número atómico de los átomos presentes.

Tras estudiar varias zonas de la superficie del catalizador con el microscopio, se han tomado fotografías donde se puede observar cualitativamente la distribución de las cristalitas de Pd sobre el soporte de carbón activo. En la Figura 3.13 se pueden observar dos fotografías tomadas en distintas zonas del mismo catalizador. Se ven unas manchas pequeñas más oscuras con forma aproximadamente circular. Estas manchas son las cristalitas de Pd. El fondo negro, un tanto difuminado, con tonos más claros que las manchas, es el soporte de carbón activo.

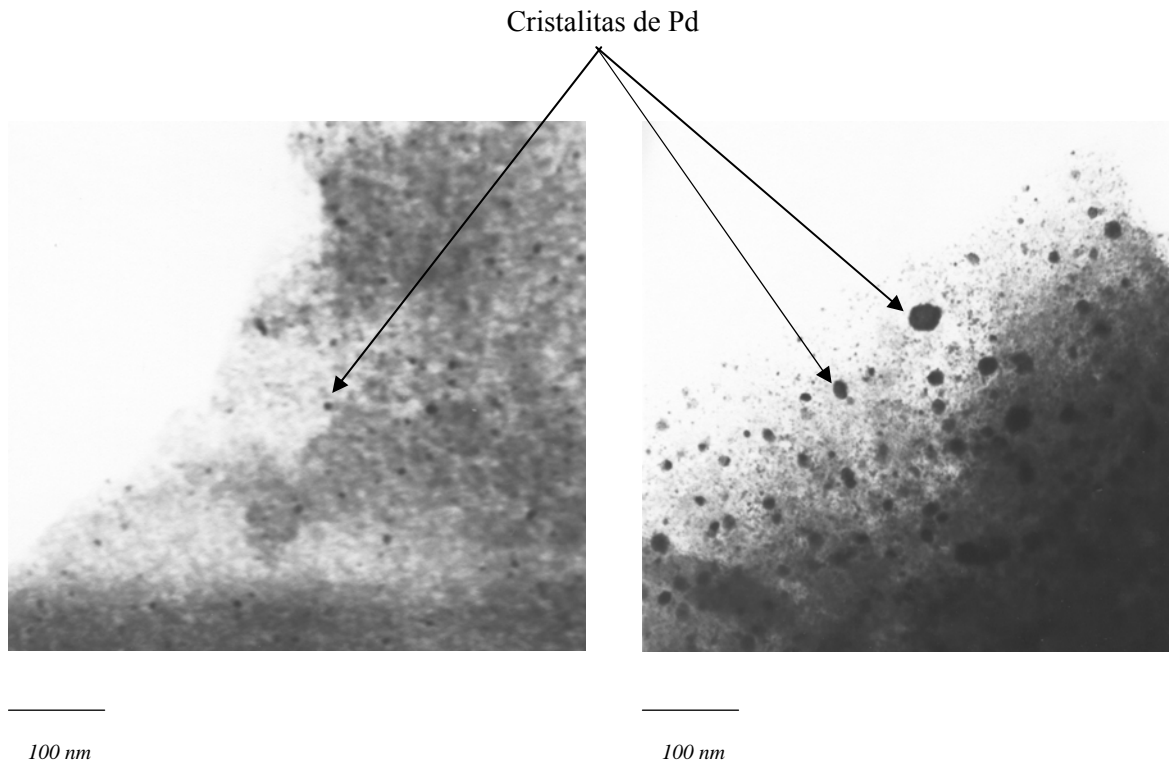


Figura 3.13. Fotografías TEM: catalizador de Pd/C (ESCAT 142) con 85000 aumentos

Además, se ha calculado el diámetro medio de cristalita de Pd, D_n , para esta muestra de catalizador. Se ha medido el diámetro de cristalita característico, D_i , para 20 cristalitas distintas. D_i se calcula como la media aritmética de dos diámetros distintos medidos sobre la misma cristalita. Se calcula el diámetro medio $D_n = \sum N_i D_i / \sum N_i$; siendo N_i el número de cristalitas con un diámetro característico D_i [Narui y cols., 1999]. Se obtiene: $D_n = 20$ nm.

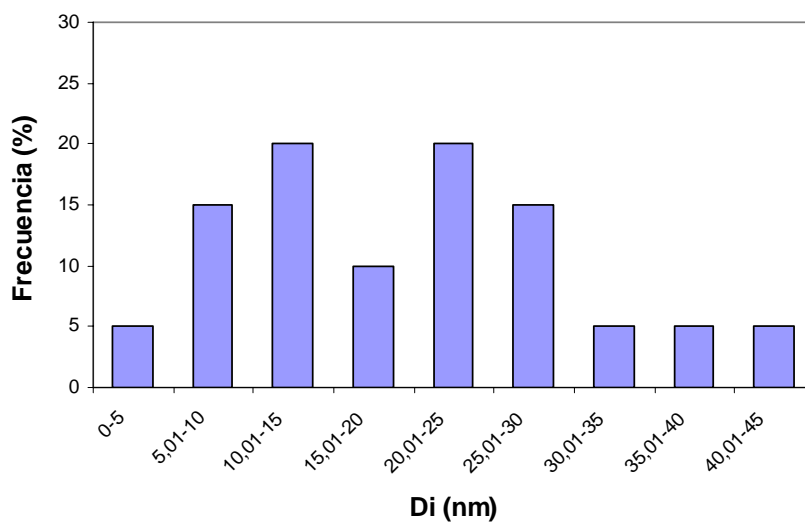


Figura 3.14. Distribución de tamaños de cristalita para el catalizador de Pd/C (ESCAT 142)

Resultados análogos fueron encontrados en la bibliografía [Yuan y Keane, 2004a] en el análisis mediante TEM de un catalizador de Pd/C (1% de Pd). En este caso, las cristalitas de Pd también presentaban formas esféricas y el tamaño de las mismas se encuentra entre 2 – 20 nm.

4 REACTOR DISCONTINUO EN SUSPENSIÓN: ESTUDIOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Tabla 4.1. Resultados de la HDC de TCE para $T = 50^{\circ}\text{C}$ y 400 r.p.m. sobre Pd/C (ESCAT 142).....	97
Tabla 4.2. Concentración de H_2 en el seno del líquido según la temperatura ($P = 5$ bar).....	98
Tabla 4.3. Cálculo del reactivo limitante para cada tiempo de reacción (50°C y 400 r.p.m.) .	98
Tabla 4.4. Cálculo de las resistencias para el H_2 por intervalos de tiempo (50°C , 400 r.p.m.)	100
Tabla 4.5. Difusividad de TCE en agua a distintas temperaturas.....	102
Tabla 4.6. Cálculo de las resistencias para el TCE por intervalos de tiempo (50°C , 400 r.p.m.)	104
Tabla 4.7. Importancia de las resistencias para el TCE mediante Ca y Weisz-Prater (50°C , 400 r.p.m.)	105
Tabla 4.8. Importancia de las resistencias para el H_2 por intervalos de tiempo (20°C y 400 r.p.m.)	107
Tabla 4.9. Importancia de las resistencias para el TCE por intervalos de tiempo (20°C y 400 r.p.m.)	108
Tabla 4.10. Importancia de las resistencias para el H_2 para diferentes velocidades de agitación, $T = 20^{\circ}\text{C}$	109
Tabla 4.11. Importancia de las resistencias para el TCE para diferentes velocidades de agitación, $T = 20^{\circ}\text{C}$	110

Figura 4.1. Gradientes de concentración de A y B en las distintas fases por donde transcurre su transferencia de materia y la reacción química intrínseca	86
Figura 4.2. Comparación de la cinética de HDC de TCE en el reactor discontinuo, para distintos soportes y temperaturas: Pd/ Al_2O_3 : $T = 20^{\circ}\text{C}$ (◆); $T = 30^{\circ}\text{C}$ (■); $T = 40^{\circ}\text{C}$ (▲); $T = 50^{\circ}\text{C}$ (●) Pd/C: $T = 20^{\circ}\text{C}$ (◇); $T = 30^{\circ}\text{C}$ (□); $T = 40^{\circ}\text{C}$ (△); $T = 50^{\circ}\text{C}$ (○).....	91
Figura 4.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142): 150 r.p.m. (◆); 250 r.p.m. (■); 400 r.p.m. (▲); 500 r.p.m. (●); 700 r.p.m. (◇); modelo de primer orden (línea)	111
Figura 4.4. Imagen de la disolución en el vaso del reactor con el catalizador en suspensión	112

4.1 Introducción

La cinética real de un proceso catalítico debe considerar tanto la cinética de la reacción química (cinética intrínseca) como la transferencia de materia de los reactivos desde la fase en la que se encuentran al ser añadidos al reactor hasta el interior de los poros del catalizador y de todos los productos desde el interior del catalizador hacia sus fases respectivas. Además, es importante tener en cuenta también las posibles limitaciones por transmisión de calor y los fenómenos de flujo en el reactor. Las reacciones con 3 fases (catalizador, líquido y gas) en un reactor de tanque agitado son comunes en procesos de hidrogenación catalítica, oxidación, fermentación y tratamiento de aguas residuales [Pangarkar y cols., 2002].

En este apartado, tomando como compuesto modelo el tricloroetileno, que tiene una solubilidad en agua intermedia y es uno de los más representativos en los vertidos industriales y en aguas subterráneas, se procede al estudio de las posibles limitaciones en la velocidad global de reacción debido a efectos de transferencia de materia. Se considera el reactor discontinuo agitado en suspensión (Autoclave Spectrum), ya que es el reactor en el cual se realizan la mayor parte de los ensayos cinéticos con todos los compuestos organoclorados. Además, se incluye en este apartado la elección entre los dos catalizadores estudiados en discontinuo: Pd/C y Pd/Al₂O₃, ambos con un 5% en peso de Pd, para llevar a cabo los ensayos cinéticos que serán tratados en el Capítulo 5 de la presente Tesis.

En este trabajo se han tratado corrientes acuosas contaminadas con TCE con concentraciones cercanas a las de saturación del mismo, es decir, el caso de las aguas industriales contaminadas. No existen muchos estudios en la bibliografía sobre las posibles limitaciones por transferencia de materia para la HDC en fase acuosa de compuestos organoclorados. En ningún caso se ha estudiado el TCE a las concentraciones elevadas que se tratan en este trabajo, a pesar de que serían los valores típicos de los efluentes industriales.

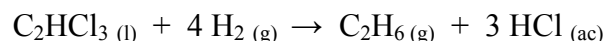
En la bibliografía se han estudiado las posibles limitaciones debido a la transferencia de materia para la HDC en fase acuosa de distintos sistemas: clorobenceno usando Pd/C (5% Pd) como catalizador [Murena y Gioia, 2004]; 4-clorofenol sobre Ru-Pd/TiO₂ (4% Ru y 1% Pd) [Vaidya y Mahajani, 2004] y 2,4-diclorofenol sobre varios catalizadores de 1 – 10% Pd/C [Yuan y Keane, 2003a]. Estudios análogos se han realizado para la HDC en fase acuosa de

varios organoclorados (VC, TCE, TTCE, etc.) usando Pd/Al₂O₃ (0,5% Pd) en un reactor discontinuo agitado [Mackenzie y cols., 2006]. Nutt y cols. [2006] estudiaron la transferencia de materia para la HDC en fase acuosa de 60 – 70 ppm de TCE sobre Pd/Au (0 – 40% Pd) en forma de nanopartículas, a temperatura ambiente en un reactor discontinuo. Un caso diferente se presenta en la bibliografía para la HDC de TCM en estado puro sobre Pd/C (1% Pd) en una columna de burbujeo [Gómez-Sainero y cols., 2002a].

4.2 Efectos térmicos en la HDC

En primer lugar, se supone que no existen discrepancias de la mezcla perfecta en el reactor, ya que la agitación empleada es muy enérgica.

Por otro lado, se comprueba que no existen efectos relevantes por transmisión de calor. La entalpía de reacción (ΔH_r) para la HDC de TCE se puede calcular a partir de las entalpías de formación (ΔH_f) de los productos y de los reactivos. Para la reacción:



$$\Delta H_r = \Delta H_{f, \text{etano}} + 3 \Delta H_{f, \text{HCl}} - \Delta H_{f, \text{TCE}} - 4 \Delta H_{f, \text{H}_2}$$

Las entalpías de formación a 25°C y 1 atm son: $\Delta H_{f, \text{etano}} = -20,2$ cal/mmol; $\Delta H_{f, \text{HCl}} = -22,1$ cal/mmol; $\Delta H_{f, \text{TCE}} = -12,7$ cal/mmol; $\Delta H_{f, \text{H}_2} = 0$ cal /mmol $\Rightarrow \Delta H_r = -73,8$ cal/mmol TCE = -309 kJ/mol TCE.

Se consideran ahora las condiciones más desfavorables desde el punto de vista térmico, que corresponden a la mayor concentración inicial, es decir, al máximo número de moles que reaccionan, para calcular el calor máximo que se desprende en la reacción. Por tanto, con una concentración inicial de 700 ppm y 500 ml de disolución, si la conversión es total, se transforman 2,66 mmol de tricloroetileno (N_B), desprendiéndose 196 cal = 820 J.

Si se supone un comportamiento adiabático del sistema, el calor de reacción que se desprende en la HDC (proceso exotérmico), pasa a la fase acuosa elevando la temperatura del agua:

$$(-\Delta H_r) N_B = (m \cdot C_p \cdot \Delta T)_{\text{agua}}$$

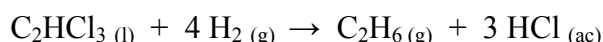
Siendo N_B los moles de TCE que reaccionan; C_P el calor específico del agua; T_0 la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción; T la temperatura alcanzada debido al calor desprendido por la reacción. En este caso, el valor de $(T - T_0)$ calculado es $0,4^\circ\text{C}$, con lo que se demuestra que no existe apenas efecto térmico en esta reacción en la fase global, es decir, que la reacción es macroscópicamente isotérmica.

Por otro lado, al tratarse de un reactor discontinuo agitado con el catalizador en suspensión, se supone que no van a existir gradientes de temperatura entre las partículas del sólido y la fase líquida.

En cuanto a los posibles gradientes de temperatura intrapartícula, haciendo uso del razonamiento teórico expuesto en el Apartado 6.3.2.2 de la presente Tesis, donde se ha demostrado que en ausencia de resistencia por difusión en poros tampoco existen efectos térmicos en el interior de las partículas, y considerando que todos los estudios realizados en este capítulo (Apartados 4.5 y 4.7) demuestran que se cumple el criterio de Weisz-Prater para todos los compuestos estudiados y bajo todas las condiciones de operación, criterio que asegura la ausencia de resistencia difusional intrapartícula, se concluye que no existen efectos térmicos en el interior de las partículas del catalizador.

4.3 Fundamentos de las limitaciones por transferencia de materia

La reacción de HDC del tricloroetileno es:



ya que, como se comentará en el capítulo siguiente, el producto mayoritario de la reacción es etano (C_2H_6). Esta reacción ocurre en presencia de un catalizador. Existen dos reactivos: H_2 (en fase gaseosa), se llamará A, y TCE (en la fase líquida), que se denominará B. Puesto que la reacción se produce en el interior de los poros del catalizador, donde se encuentran los centros activos del mismo, hay una serie de procesos de transferencia de materia que han de ir sucediéndose para que los reactivos consigan alcanzar estos puntos, y de igual manera, los productos formados han de ir transfiriéndose también hacia la fase líquida o gaseosa. La cinética de estos fenómenos de transferencia de materia habrá de ser tomada en cuenta, pues podrían estar limitando la cinética de la reacción química.

En el caso que nos ocupa, sólido (catalizador) y gas (A), se encuentran en suspensión en el líquido (disolución de B en agua). Las partículas de sólido se encuentran completamente rodeadas de líquido y el gas está en forma de burbujas. Por tanto, los procesos físicos y químicos (Figura 4.1) implicados en la reacción global son los siguientes:

- i. Difusión de A desde la burbuja hasta la interfase gas-líquido (G-L). Ya que la fase gas, formada por burbujas dentro del líquido y por el espacio de cabezas, es H_2 puro, no existe resistencia a la transferencia de materia en este paso. Por tanto, $C_{A,G} = C_{A,Gi}$
- ii. Equilibrio de disolución de A en el líquido ($C_{A,Gi} \rightarrow C_{A,i}$)
- iii. Difusión de A desde la capa límite G-L en la parte del líquido hacia el seno del líquido ($C_{A,i} \rightarrow C_{A,L}$)
- iv. Difusión, tanto de A como de B, desde el seno del líquido hasta la capa límite L-S, superficie del catalizador ($C_{A,L} \rightarrow C_{A,S}$; $C_{B,L} \rightarrow C_{B,S}$)
- v. Difusión de A y B a través de los poros del sólido ($C_{A,S} \rightarrow C_{A,P}$; $C_{B,S} \rightarrow C_{B,P}$)
- vi. Reacción catalítica donde intervienen A y B.
- vii. Difusión de los productos desde el interior del catalizador hacia el seno del líquido o del gas. Este punto no suele ser considerado para los cálculos, si se desprecia la influencia de los productos de reacción en la cinética, ya que la reacción se considera irreversible.

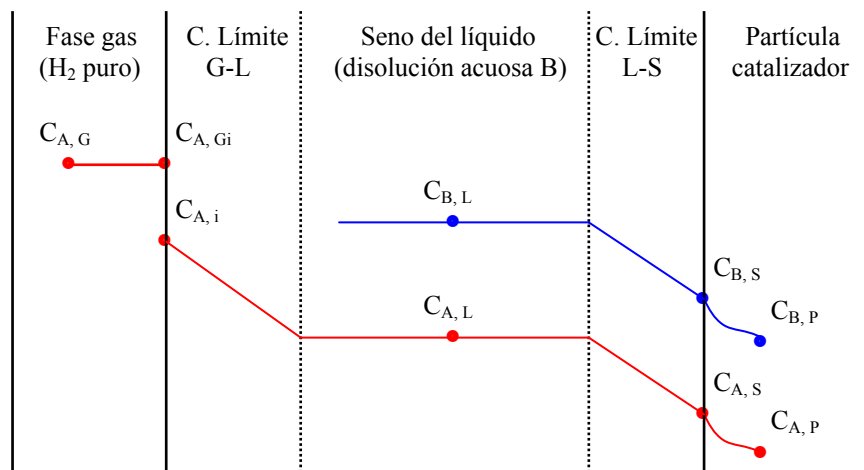


Figura 4.1. Gradientes de concentración de A y B en las distintas fases por donde transcurre su transferencia de materia y la reacción química intrínseca

Por lo tanto, de los procesos anteriores para el cálculo de la velocidad global de reacción se consideran la difusión a través de la capa límite G-L por la parte del líquido, la difusión a través de la capa límite L-S, la difusión interna por los poros del catalizador y la cinética intrínseca de la reacción química sobre los centros activos del catalizador. Cada uno de estos procesos posee su velocidad, que se definirá en función del volumen de líquido (V). Suponiendo que el reactivo B es limitante y la cinética de pseudo-primer orden:

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = k_{\text{global}} \cdot C_B \left[= \right] \frac{\text{moles de B reaccionados}}{\text{litros líquido} \cdot \text{s}} \quad (4.1)$$

Donde: $-r_B$ es la velocidad de reacción global definida respecto a B (mol/l s); V es el volumen en el que se produce la reacción (l); N_B son moles de B; t es el tiempo (s); k_{global} es la constante cinética global (s^{-1}). Puesto que el volumen empleado y la masa de catalizador van a ser siempre iguales para todos estos ensayos, se trabaja con k_V (constante cinética intrínseca definida en función del volumen de reacción con unidades de s^{-1}) por simplicidad, teniendo en cuenta que $k_W = \frac{V}{W} k_V$, donde k_W es la constante cinética intrínseca definida en función de la masa de catalizador ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$) y W es la masa de catalizador empleada en la reacción (g). En los siguientes capítulos, la constante cinética intrínseca utilizada será k_W . Considerando la estequiometría de la reacción: $-r_B = \frac{1}{4}(-r_A)$.

Se consideran ahora todos los pasos implicados en la reacción:

1. Difusión de A desde la capa límite G-L hacia el seno del líquido ($C_{A,i} \rightarrow C_{A,L}$)

$$-r_A = 4(-r_B) = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{S_{GL}}{V} K_b (C_{A,G} - C_{A,L}) = a_b K_b (C_{A,G} - C_{A,L}) \quad (4.2)$$

Donde: S_{GL} es la superficie de contacto G-L, que dividida por el volumen de líquido da a_b , área característica para la interfase G-L (m^{-1}); K_b es el coeficiente de transferencia de materia característico de la capa límite G-L (m/s).

2. Difusión, tanto de A como de B, desde el seno del líquido hasta la capa límite L-S, es decir, hasta la superficie del catalizador ($C_{A,L} \rightarrow C_{A,S}$; $C_{B,L} \rightarrow C_{B,S}$)

$$-r_A = 4(-r_B) = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{S_{LS}}{V} K_{C,A} (C_{A,L} - C_{A,S}) = a_C m K_{C,A} (C_{A,L} - C_{A,S}) \quad (4.3)$$

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = \frac{S_{LS}}{V} K_{C,B} (C_{B,L} - C_{B,S}) = a_C m K_{C,B} (C_{B,L} - C_{B,S}) \quad (4.4)$$

$$\frac{S_{LS}}{V} = \frac{S_{LS}/m_C}{V/m_C} = \frac{a_C}{1/m} = a_C m \quad (4.5)$$

Donde: S_{LS} es la superficie de interfase L-S (m^2); $K_{C,A}$ y $K_{C,B}$ son los coeficientes de transferencia materia característicos de la capa límite L-S para cada uno de los compuestos (m/s); m_C es la masa de catalizador presente en el sistema (kg); a_C es el área exterior característica de las partículas de catalizador (m^2/kg); m es la cantidad de catalizador en el sistema por volumen de líquido (kg/m^3).

3. Difusión, tanto de A como de B, a través de los poros del catalizador ($C_{A,S} \rightarrow C_{A,P}$; $C_{B,S} \rightarrow C_{B,P}$) y reacción química. En este punto hay que considerar que cada una de las ecuaciones cinéticas que se exponen a continuación se cumplen por separado cuando uno de los dos reactivos es limitante y la concentración del otro es suficientemente alta como para considerarla constante e incluirla dentro de la constante cinética, y se considera cinética de pseudo-primer orden para el reactivo limitante.

$$-r_A = 4(-r_B) = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \varepsilon_A k_{V,A} C_{A,S} \quad (4.6)$$

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = \varepsilon_B k_{V,B} C_{B,S} \quad (4.7)$$

Donde: k_V está definida para cada uno de los compuestos; ε es el factor de eficacia, definido como el cociente entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción de referencia y también se define para cada compuesto. La velocidad de reacción de referencia es la velocidad de reacción que habría si la resistencia ocasionada por la difusión a través de los poros del catalizador fuese despreciable. De esta manera, la concentración del reactivo sería uniforme en todo el catalizador e igual a la concentración en su superficie: $C_{A,S} = C_{A,P}$; $C_{B,S} = C_{B,P}$, y por ello se emplea en las ecuaciones anteriores la concentración de los reactivos sobre la superficie del sólido en lugar de la concentración en el interior de los poros.

Para cinética de primer orden, condiciones isotérmicas y partículas esféricas, suposiciones admitidas en todo el razonamiento, el factor de eficacia se puede calcular con la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{(-r_B)_{observada}}{(-r_B)_{referencia}} = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (4.8)$$

Donde: Φ es el número adimensional módulo de Thiele, definido como:

$$\Phi = R_p \sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}} \quad (4.9)$$

Donde: D_{ef} es la difusividad efectiva a través de los poros del catalizador y R_p el radio de la partícula esférica de catalizador.

- Si $\Phi < 1,5 \rightarrow \varepsilon \sim 1$. La difusión en poros es despreciable y, por tanto, la concentración del reactivo en el interior del catalizador será igual a la de la superficie.
- Si $\Phi > 15 \rightarrow \varepsilon = 3/\Phi$. La difusión en poros no se puede despreciar y el factor de eficacia es menor que 1.

Si se desconoce la constante cinética intrínseca, se puede utilizar el módulo de Thiele modificado [Levenspiel, 2004]:

$$\varphi = \Phi^2 \varepsilon = \frac{R_p^2 (-r_B)_{observada}}{D_{ef} C_{B,S}} \quad (4.10)$$

La concentración en el denominador es la de dicho compuesto en la fase global, asumiendo que no hay limitación a la transferencia de materia desde esta fase hacia la superficie del catalizador. Si $\varphi < 2,25 \rightarrow \varepsilon \sim 1$. La difusión en poros es despreciable y, por tanto, la concentración del reactivo en el interior del catalizador es igual a la de la superficie.

Por tanto, teniendo en cuenta que los 3 procesos vistos son procesos de primer orden (o pseudo primer orden) con respecto a la concentración del reactivo estudiado y, admitiendo estado estacionario en el sistema, la velocidad de los 3 procesos ha de ser la misma para cada

reactivo, y las tres velocidades se pueden poner en función de la concentración de la fase de origen para cada reactivo:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_{\text{global}} C_{A,G} = \frac{C_{A,G}}{\frac{1}{a_b K_b} + \frac{1}{a_c m K_{C,A}} + \frac{1}{\epsilon_A k_{V,A}}} \quad (4.11)$$

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = k_{\text{global}} C_{B,L} = \frac{C_{B,L}}{\frac{1}{a_c m K_{C,B}} + \frac{1}{\epsilon_B k_{V,B}}} \quad (4.12)$$

En el caso del H_2 se tienen en cuenta los 3 procesos, puesto que este reactivo parte de la fase gas. En el caso del TCE, se tienen en cuenta solamente los dos últimos procesos, ya que este reactivo se encuentra en el líquido. La expresión (4.11) será válida cuando el H_2 sea reactivo limitante y la expresión (4.12) cuando lo sea el TCE, admitiendo que la transferencia de materia y velocidad de reacción del otro reactivo es suficientemente alta como para ser despreciada frente al limitante.

La inversa de la k_{global} es la resistencia global (R_{global}), suma de las resistencias en serie. Así, cuanto mayores sean las constantes físicas o químicas que caracterizan cada uno de los procesos en serie, menores serán los cocientes (resistencias) y, por tanto, menor contribución harán a la resistencia global, haciendo que la constante global sea mayor, es decir, el proceso global más rápido. Si una de las 3 resistencias es mucho mayor que las demás, esta etapa será la controlante del proceso global, haciendo que el resto de resistencias sean despreciables.

4.4 Selección del soporte

En este estudio se han comparado los catalizadores de Pd/C y Pd/Al₂O₃ con un 5% en peso de Pd, ya detallados en el Apartado 3.2.2. Para ello, se han llevado a cabo ensayos de reacción con un volumen de disolución de 500 ml, agitación de 400 r.p.m., 20 mg de catalizador, variando la temperatura entre 20 – 50°C y durante un tiempo de 150 min. El organoclorado usado para tal fin es el TCE, cuya concentración inicial osciló entre 3 y 5 mM.

En la siguiente gráfica se exponen los resultados del efecto de la temperatura para la HDC de TCE con ambos catalizadores. El detalle de los resultados obtenidos para el catalizador de Pd/C (ESCAT 142) se muestra en el siguiente capítulo. Para el caso del catalizador de Pd/Al₂O₃ (ESCAT 14), los resultados se exponen a continuación.

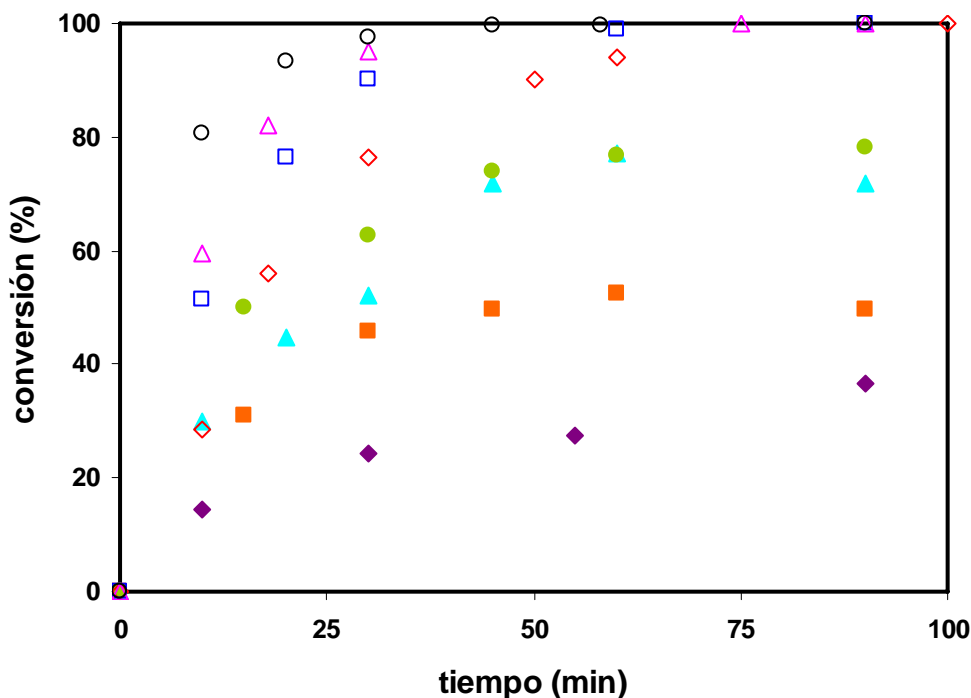


Figura 4.2. Comparación de la cinética de HDC de TCE en el reactor discontinuo, para distintos soportes y temperaturas: Pd/Al₂O₃: T = 20°C (◆); T = 30°C (■); T = 40°C (▲); T = 50°C (●)
Pd/C: T = 20°C (◇); T = 30°C (□); T = 40°C (△); T = 50°C (○)

Se observa cualitativamente que el catalizador de Pd/C es más activo que el de Pd/Al₂O₃. Con este catalizador en ningún caso se consigue degradar completamente el TCE durante los experimentos, ni siquiera para 50°C, donde al cabo de 120 min la conversión alcanza el valor de 81%. Sin embargo, la HDC de TCE sobre Pd/Al₂O₃, al igual que sucede sobre Pd/C, también es selectiva hacia el etano, cerrándose los balances de materia con el análisis de cloruros en un porcentaje superior al 75%. En ningún ensayo se detectaron productos organoclorados secundarios. Para las cuatro temperaturas, el pH de la muestra final de la HDC se encontró entre 2,5 – 2,7, lo que corrobora que se ha producido HDC.

La bibliografía indica que para el catalizador de Pd/Al₂O₃ el producto de reacción principal es etano, obteniéndose como trazas eteno y ningún clorado. Así, utilizando una concentración inicial de TCE entre 5 – 100 μM y 0,22 g/l de Pd/Al₂O₃ (1% en Pd), se obtuvo

un 97% de etano como producto y un cantidad inferior al 1% de eteno [Lowry y Reinhard, 1999]. Partiendo de una concentración de 1 ppm de TCE y 4 g/l de Pd/Al₂O₃ (0,5% en Pd), se llegó a cerrar el balance de materia con un 70 – 75% en etano [Schreier y Reinhard, 1995].

La causa probable de la baja actividad del catalizador de Pd sobre alúmina es su desactivación durante la HDC debido al cambio del pH del medio. Este problema se estudiará en profundidad en el Capítulo 6 de la presente Tesis. De acuerdo con los resultados anteriores se ha elegido el catalizador de Pd/C (ESCAT 142) para los siguientes experimentos.

La velocidad de la HDC para diferentes organoclorados es mucho mayor cuando se utiliza Pd/C que cuando el catalizador es Pd/Al₂O₃ [Kovenklioglu y cols., 1992; Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998]. Esto es debido a que los hidrocarburos no se adsorben sobre la alúmina, pero sí sobre el carbón activo. Una gran capacidad de adsorción del soporte favorece una alta actividad catalítica [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002; Urbano y Marinas, 2001]. Otro motivo de esta actividad superior podría ser la mayor dispersión del Pd sobre carbón activo que sobre alúmina [Ordóñez y cols., 2003], o la presencia del fenómeno de “spill-over”, ya que puede producir la reacción sobre el carbón activo entre el organoclorado adsorbido a éste y el H₂ que ha migrado sobre dicho soporte tras su adsorción sobre Pd [Kovenklioglu y cols., 1992]. En la bibliografía se ha documentado que este fenómeno es más importante en los catalizadores soportados sobre carbón activo [Connor y cols., 1986].

4.5 Cálculo teórico de las limitaciones por transferencia de materia: TCE

Puesto que se ha comprobado en el apartado anterior que el catalizador de Pd/C (5% Pd) es el más efectivo de cara a los ensayos cinéticos de la HDC de TCE, se estudia ahora la influencia de las limitaciones por transferencia de materia bajo las condiciones de reacción empleadas.

En este apartado, se tratarán de estimar de manera teórica las resistencias de las ecuaciones (4.11) y (4.12). Aunque de manera general se supone que el proceso se corresponde con una cinética global de pseudo-primer orden con respecto al TCE, habrá que comprobar que el H₂ no es en ningún momento de la reacción reactivo limitante, y si lo es, calcular las posibles limitaciones de transporte de este reactivo.

El cálculo de algunas de las resistencias es teórico, basado en correlaciones. No obstante, se emplearán velocidades de reacción obtenidas experimentalmente.

Para llevar a cabo el estudio de las limitaciones por transferencia de materia, se podrían modificar distintas variables del proceso:

- *Temperatura.* A temperaturas altas se hacen más relevantes las resistencias por los procesos físicos (transferencia de materia), y a temperaturas bajas por reacción química. Por tanto, si hay cambio del peso relativo de las resistencias difusionales y química al cambiar la temperatura, la gráfica de Arrhenius ($\ln k_v$ frente a $1/T$) presentará cambio de pendiente. Se comprobará que esto no sucede en el Capítulo 5 de esta Tesis.
- *Velocidad de agitación.* Al aumentar la agitación, se consigue aumentar la turbulencia y así aumenta el valor del coeficiente K_b , la superficie de intercambio G-L, a_b (lo que favorece la transferencia G-L), y el coeficiente K_c (lo que favorece la transferencia L-S) si se consigue un aumento de la velocidad relativa entre las partículas de catalizador y la fase líquida.
- *Tamaño de partícula.* La difusión externa L-S y la difusión interna dependen del tamaño de partícula de catalizador, aunque en distinto grado. En el primer caso, la resistencia L-S es proporcional al cuadrado de R_p . La difusión interna es una función lineal de R_p . Por tanto, si se cambia el tamaño de partícula, se puede observar cuál de las dos resistencias es importante, y si no existe dependencia con el radio de partícula, el control será por la reacción química.

Basándonos en lo expuesto anteriormente, se han realizado experimentos a distintas temperaturas (20 – 50°C) y velocidades de agitación (150 – 700 r.p.m.), pero no para distintos tamaños de partícula, debido a dificultades experimentales (el tamaño original del catalizador es de 0,45 μm). No es posible llevar a cabo la experimentación a mayores velocidades de agitación, ya que el volumen de disolución es expulsado del vaso de teflón debido al vórtice que se forma para velocidades muy altas.

4.5.1 Estimación de K_C

Aunque el coeficiente de transferencia de materia en la interfase L-S ha sido estudiado en diversos trabajos de la bibliografía, su conocimiento no es tan preciso como para el caso del coeficiente en la interfase G-L. El coeficiente K_C en reacciones trifásicas en tanques agitados depende del grado de suspensión de las partículas y, por tanto, del grado de turbulencia en el tanque. Los estudios en la bibliografía sobre dicho coeficiente se basan en las siguientes metodologías: análisis dimensional; teoría de Kolmogoroff de la turbulencia isotrópica; teoría de la velocidad de deslizamiento “slip velocity”; y analogía entre la transferencia de materia y cantidad de movimiento [Pangarkar y cols., 2002].

La expresión general de la correlación para calcular el coeficiente de transferencia de materia en la capa límite L – S es la ecuación de Frössling [Fogler, 2006]:

$$Sh = \frac{K_C d_p}{D_{i,L}} = 2 + c Re^n Sc^m \quad (4.13)$$

Donde: Sh, Re y Sc son los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt, respectivamente; K_C es el coeficiente de transferencia de materia para la capa límite L – S (m/s); d_p es el diámetro de partícula (m) y $D_{i,L}$ es la difusividad del compuesto considerado (i) en la fase líquida. c, n, m son constantes adimensionales, cuyo valor varía en función de la configuración geométrica del tanque y del sistema partícula – fluido. Las correlaciones resultantes deben aplicarse solo a condiciones semejantes a las utilizadas para su obtención.

Debido a las limitaciones de las correlaciones anteriores, se desarrollaron correlaciones basadas en la estimación o medida de un valor de la turbulencia media en el tanque, en la proximidad de la partícula.

Las correlaciones basadas en la teoría de Kolmogoroff de la turbulencia isotrópica, se basan en el principio establecido por Kolmogoroff, según el cual para Re elevados hay un intervalo de un gran número de ondas donde la turbulencia está en equilibrio estadísticamente y se determina únicamente por el parámetro ϵ (potencia disipada por unidad de masa) y el parámetro ν (viscosidad cinemática). Esta teoría es universal [Pangarkar y cols., 2002]. Basándose en esta aproximación, muchos autores han asumido que la velocidad relativa en los

alrededores de una partícula aislada depende del diámetro de la partícula y de ϵ . Se propone la siguiente correlación general:

$$Sh = a + b Re_{\epsilon}^c Sc^d \quad (4.14)$$

$$Re_{\epsilon} = \left[\frac{\epsilon d_p^4}{\nu^3} \right]^{1/3}; Sc = \frac{\nu}{D_{B,L}}; \nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.15)$$

Donde: a, b, c, d son constantes; Re_{ϵ} es el número de Reynolds definido para la potencia específica disipada; ϵ es la potencia disipada que proporciona el agitador por unidad de masa (W/kg); ν es la viscosidad cinemática de la disolución (m^2/s), definida como el cociente entre la viscosidad ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$) y la densidad (kg/m^3) de la disolución.

Esta teoría propone un único valor para K_C en función de ϵ , independientemente de la configuración geométrica del tanque, tipo de agitador, diferencia de densidad entre partícula y fluido y fuente de energía.

Otro método de estimación de K_C se basa la teoría de la velocidad de deslizamiento. Se asume que las ecuaciones utilizadas para definir el estado estacionario de la transferencia de materia en convección forzada (una partícula cayendo en un líquido estanco a su velocidad terminal) pueden utilizarse para describir la transferencia de materia hacia partículas libres suspendidas en un fluido turbulento. Así, las correlaciones son [Pangarkar y cols., 2002]:

$$Sh = 0,99 (Re_t Sc)^{1/3} \text{ si } Re_t < 1 \text{ [Correlación de Friedlander]} \quad (4.16)$$

$$Sh = 2 + 0,6 (Re_t)^{0,5} (Sc)^{0,33} \text{ si } Re_t \text{ es elevado [Ranz y Marshall]} \quad (4.17)$$

$$Re_t = \frac{d_p u_t \rho}{\mu} \quad (4.18)$$

Donde: Re_t es el número de Reynolds basado en la velocidad terminal de sedimentación de una partícula cayendo en un fluido estanco (u_t). Este estudio presenta como desventaja que no existen datos de los valores de turbulencia para tanques grandes y determinar la velocidad de deslizamiento partícula – fluido responsable de la transferencia de materia requiere la resolución de ecuaciones complejas de manera numérica.

Como última aproximación, se establece la analogía entre la transferencia de cantidad de movimiento y la transferencia de materia. En este caso, las correlaciones se basan en la relación entre la velocidad de agitación en el sistema y la mínima velocidad de agitación para mantener las partículas en suspensión. En este caso sí se obtiene un valor único de K_C para el valor de la mínima agitación necesaria para suspensión, no dependiendo de la configuración del sistema.

Además de todo lo comentado, se ha encontrado en la bibliografía [Pangarkar y cols., 2002] que para partículas finas menores de 100 μm , el coeficiente de transferencia de materia aumenta considerablemente con la disminución del tamaño de partícula. En este mismo artículo se llega a la conclusión de que los coeficientes de transferencia de materia para micropartículas en tanques agitados (con dos o tres fases) se obtienen con alta fiabilidad a partir de las correlaciones deducidas de la teoría de Kolmogoroff, al contrario de lo que sucede para partículas de gran tamaño.

4.5.2 Estudio de la transferencia de materia para $T = 50^\circ\text{C}$ y 400 r.p.m.

La velocidad de los procesos químicos depende exponencialmente de la temperatura, mientras que la velocidad de los procesos físicos, como la transferencia de materia, depende potencialmente de la temperatura. Esto quiere decir que a temperaturas altas, la reacción química será mucho más rápida en relación con los procesos físicos, lo que significa que a temperaturas altas será más probable que la transferencia de materia sea la resistencia controlante. Por este motivo, se estudian los resultados obtenidos a 50°C (máxima temperatura de trabajo), ya que si a esta temperatura la resistencia por transferencia de materia es despreciable, a temperaturas menores lo será también.

En la tabla siguiente se exponen en las dos primeras columnas los datos obtenidos experimentalmente, es decir, para cada tiempo de reacción la concentración de TCE (expresada en mmol/l) que hay en el seno del líquido; Δt representa los intervalos de tiempo que se van a tomar para hacer los cálculos de la velocidad media de reacción; y dicha velocidad para el reactivo B se obtiene como cociente de los incrementos de concentración ($\Delta C_{B,L}$) dividido por los incrementos de tiempo.

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} \approx \frac{\Delta C_{B,L}}{\Delta t} [=] \frac{\text{mmol de B}}{\text{l} \cdot \text{s}} \quad (4.19)$$

Tabla 4.1. Resultados de la HDC de TCE para T = 50°C y 400 r.p.m. sobre Pd/C (ESCAT 142)

<i>Tiempo (min)</i>	<i>C_{B,L} (mM)</i>	<i>Δt (min)</i>	<i>-r_B (mmol l⁻¹ s⁻¹)</i>
0	3,066		
10	0,592	10	4,12·10 ⁻³
20	0,253	10	5,65·10 ⁻⁴
30	0,148	10	1,76·10 ⁻⁴
45	0,058	15	9,94·10 ⁻⁵
58	0,041	13	2,21·10 ⁻⁵
90	0,031	32	5,07·10 ⁻⁶
120	0,011	30	1,10·10 ⁻⁵
155	0,008	35	1,70·10 ⁻⁶

Reactivo limitante

En estos experimentos, además de la velocidad de reacción, se conoce en cada intervalo qué reactivo está en exceso y cuál es el limitante. La reacción se lleva a cabo a P = 5 bar, valor constante. Según la ley de Henry:

$$P = H \cdot x \quad (4.20)$$

Donde: P es la presión parcial de H₂ en el gas (atm); H es la constante de la ley de Henry (atm · mol disolución · mol⁻¹ H₂); x es la fracción molar de H₂ en la disolución acuosa en contacto con este gas (mol H₂ · mol⁻¹ disolución). Ésta es la fracción molar en la interfase G-L, aunque se aceptará que el valor en el seno del líquido es el mismo, suponiendo una transferencia de materia G-L muy rápida. La constante H varía dependiendo de la temperatura [Perry, 1998]. En la tabla siguiente se recogen los valores de la concentración de H₂ de equilibrio en el agua a distintas T:

Tabla 4.2. Concentración de H₂ en el seno del líquido según la temperatura (P = 5 bar)

<i>T (°C)</i>	<i>H (atm · mol disolución · mol⁻¹ H₂)</i>	<i>x (mol H₂ · mol⁻¹ disolución)</i>	<i>C_{A,L} (mM)</i>
20	6,83·10 ⁴	7,32·10 ⁻⁵	4,10
30	7,29·10 ⁴	6,86·10 ⁻⁵	3,81
40	7,51·10 ⁴	6,66·10 ⁻⁵	3,70
50	7,65·10 ⁴	6,50·10 ⁻⁵	3,60

Conocida la concentración de equilibrio de H₂ en la fase acuosa, comparándola con la concentración de TCE (Tabla 4.1), se determina el reactivo limitante durante el transcurso de la reacción.

Tabla 4.3. Cálculo del reactivo limitante para cada tiempo de reacción (50°C y 400 r.p.m.)

<i>Tiempo (min)</i>	<i>C_{B,L} (mM)</i>	<i>C_{A,L} (mM)</i>	<i>C_{A,L} necesario (mM)</i>	<i>Reactivo limitante</i>
0	3,07	3,60	12,26	H ₂
10	0,59	3,60	2,37	TCE
20	0,25	3,60	1,01	TCE
30	0,15	3,60	0,59	TCE
45	0,06	3,60	0,23	TCE
58	0,04	3,60	0,16	TCE
90	0,03	3,60	0,12	TCE
120	0,01	3,60	0,04	TCE
155	0,01	3,60	0,03	TCE

Por tanto, durante los primeros intervalos de tiempo, la cinética va a depender de ambos reactivos y después solamente del TCE. De esta manera, a la hora de calcular si la transferencia de materia es limitante para cada intervalo, habrá que considerar la transferencia para el H₂ para los primeros intervalos, y la transferencia del TCE para todos los intervalos, ya que solamente se puede despreciar la contribución a la cinética global del H₂ cuando su concentración está en gran exceso respecto a la necesaria para la HDC.

Cálculo de resistencias para el H₂

Para este reactivo, como se veía en (4.11), hay 3 resistencias implicadas.

$$-r_A = \frac{C_{A,G}}{\frac{1}{a_b K_b} + \frac{1}{a_c m K_{C,A}} + \frac{1}{\epsilon_A k_{V,A}}} \Rightarrow R_1 = \frac{1}{a_b K_b}; R_2 = \frac{1}{a_c m K_{C,A}}; R_3 = \frac{1}{\epsilon_A k_{V,A}} \quad (4.21)$$

Se conocen los datos experimentales de velocidad de reacción media para cada intervalo y la concentración de H₂ en la fase gas. Se estimarán R₁ (resistencia en la capa límite G-L) y R₂ (resistencia en la capa límite L-S) mediante correlaciones. Con estos datos, se puede calcular la resistencia R₃ para cada intervalo.

- **C_{A, G}.** Se supone que el gas se comporta idealmente, P = 5 atm, T = 323 K y R = 0,082 atm·l/(K·mol), entonces C_{A, Gi} = C_{A, G} = 189 mM para todo el proceso, ya que las condiciones se mantienen constantes a lo largo del experimento.
- **R₁.** En la bibliografía [Hoffer y cols., 2004] se estudia la hidrogenación catalítica de un compuesto no clorado en un reactor autoclave bajo condiciones de presión, temperatura y volumen de disolución similares a nuestro caso. Se llega a una correlación que parece predecir bien los valores del producto (a_b K_b) para el caso de los reactores con tres fases:

$$a_b K_b = 1,26 \cdot 10^{-5} D_{A,L}^{0,2} \mu^{-0,9} \rho^{0,9} \sigma^{0,1} N^{1,7} d_a^{1,4} \quad (4.22)$$

Donde: a_b K_b viene dado en s⁻¹; D_{A, L} es la difusividad del H₂ en una solución diluida, con valor de D_{A, L} = 5,85·10⁻⁹ m²/s a 25°C y 1 atm [Perry, 1998]; μ es la viscosidad del agua con valor de μ = 1·10⁻³ Pa · s; ρ es la densidad del agua con valor ρ = 1000 kg/m³; σ es la tensión superficial del agua, cuyo valor para el agua pura es σ = 0,0714 N/m [Perry, 1998]; N es la velocidad del agitador en revoluciones por segundo; d_a es el diámetro del agitador (m). Con estos valores se obtiene a_b K_b = 0,03 s⁻¹ y R₁ = 33,3 s.

- **R₂.** En este punto hay que calcular 3 parámetros: a_c, m y K_{C, A}. Suponiendo que el catalizador está formado por partículas esféricas, tomando el valor de la densidad del catalizador (ρ_{cat} = 275 kg/m³) de Pd/C de la bibliografía [Yuan y Keane, 2003a], y

teniendo en cuenta que en todos los experimentos se ha utilizado 20 mg de catalizador, se obtiene: $a_C = 477 \text{ m}^2/\text{kg}$; $m = 0,04 \text{ kg/m}^3$.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia, se parte de la ecuación de Frössling (4.13). Como primera aproximación, y considerando el caso más desfavorable, es decir, cuando K_C presenta uno de sus valores más bajos (por tanto, la resistencia por transferencia de materia en la capa límite L-S será máxima), se asume que al estar el catalizador en forma de partículas muy pequeñas, la velocidad relativa entre las partículas y el fluido es muy pequeña y el número de Re tiende a cero [Yuan y Keane, 2003a]. Así:

$$\text{Sh} = \frac{K_{C,A} d_p}{D_{A,L}} = 2 \Rightarrow K_{C,A} = \frac{2 (5,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})}{4,575 \cdot 10^{-5} \text{ m}} = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$a_C m K_{C,A} = (477 \text{ m}^2/\text{kg}) (0,04 \text{ kg/m}^3) (2,56 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}) = 4,88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \rightarrow R_2 = 204,8 \text{ s}$$

Tabla 4.4. Cálculo de las resistencias para el H_2 por intervalos de tiempo (50°C , 400 r.p.m.)

<i>Intervalo</i>	<i>$-r_A$ ($\text{mmol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)</i>	<i>$C_{A,G}$ (mM)</i>	<i>R_1 (s)</i>	<i>R_2 (s)</i>	<i>R_3 (s)</i>	<i>K_{global} (s^{-1})</i>
1	$1,65 \cdot 10^{-2}$	189	33	205	$1,12 \cdot 10^4$	$8,73 \cdot 10^{-5}$
2	$2,23 \cdot 10^{-3}$	189	33	205	$8,34 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^{-5}$
3	$7,03 \cdot 10^{-4}$	189	33	205	$2,69 \cdot 10^5$	$3,72 \cdot 10^{-6}$
4	$3,97 \cdot 10^{-4}$	189	33	205	$4,75 \cdot 10^5$	$2,10 \cdot 10^{-6}$
5	$8,86 \cdot 10^{-5}$	189	33	205	$2,13 \cdot 10^6$	$4,69 \cdot 10^{-7}$
6	$2,03 \cdot 10^{-5}$	189	33	205	$9,31 \cdot 10^6$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
7	$4,40 \cdot 10^{-5}$	189	33	205	$4,30 \cdot 10^6$	$2,33 \cdot 10^{-7}$
8	$6,80 \cdot 10^{-6}$	189	33	205	$2,77 \cdot 10^7$	$3,61 \cdot 10^{-8}$

Se ha calculado el valor de R_3 para cada uno de los intervalos de tiempo a partir de los valores de $(-r_A)$, $C_{A,G}$, R_1 y R_2 (ecuación 4.21). Para todos los intervalos, se puede observar que el valor de la tercera resistencia (difusión interna y reacción química) es muy superior al valor de las otras dos resistencias, lo que implica que las limitaciones por transferencia de materia, tanto en la capa límite G-L, como en la capa límite L-S, sean despreciables. k_{global} se obtiene como inversa de la suma de las tres resistencias.

Puesto que los resultados indican que la resistencia R_3 es la limitante del proceso, hay que discernir ahora entre las dos resistencias que se encuentran englobadas dentro de este número: la difusión en poros y la cinética intrínseca de la reacción. El criterio del valor del módulo de Thiele no se puede utilizar porque se desconoce el valor de la constante k_V (cinética intrínseca). Por tanto, habrá que utilizar el módulo de Thiele modificado, expuesto en el Apartado 4.3. Para el primer intervalo:

$$\phi = \frac{R_p^2 (-r_A)_{observada}}{D_{ef,A} C_{A,G}} = \frac{(2,29 \cdot 10^{-5} \text{ m})^2 (0,0164 \text{ mM/s})}{(0,1 \cdot 5,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}) (189 \text{ mM})} = 7,78 \cdot 10^{-5} < 2,25$$

Para el resto de intervalos, el valor del módulo de Thiele es más pequeño aún. El valor de la difusividad efectiva para el caso del H_2 ($D_{ef,A}$) corresponde a su difusión en los poros de catalizador, y como no se dispone de información sobre la porosidad y la tortuosidad del catalizador, se estima que esta difusividad es la décima parte del valor de su difusividad en una solución diluida [Hoffer y cols., 2004; Yuan y Keane, 2003a]. Este mismo valor es aceptado para los organoclorados en el interior del catalizador [Mackenzie y cols., 2006; Yuan y Keane, 2003a].

Se puede emplear también el criterio de Weisz-Prater [Yuan y Keane, 2003a], análogo al anterior, donde en ausencia de limitación por difusión interna:

$$\Phi_p = \frac{(d_p/6)^2 (-r_A)_{observada}}{D_{ef,A} C_{A,G}} < 1 \quad (4.23)$$

Para el primer intervalo: $\Phi_p = 8,67 \cdot 10^{-6} < 1$ y para el resto de intervalos el valor de este parámetro es más pequeño aún, con lo que se llega a la misma conclusión que con el módulo de Thiele modificado.

Por tanto, no existe en ningún momento de la reacción limitación por la difusión en poros del H_2 , ni tampoco, como se ha visto anteriormente, limitación por transferencia de materia en ninguna de las capas límite. Luego k_{global} hallada se corresponde de manera aproximada con $k_{V,A}$.

Cálculo de resistencias para el TCE

Para este reactivo, como se había visto en (4.12), existen 2 resistencias que se denominarán R_2 y R_3 por analogía al H_2 :

$$-r_B = \frac{C_{B,L}}{\frac{1}{a_C m K_{C,B}} + \frac{1}{\varepsilon_B k_{V,B}}} \Rightarrow R_2 = \frac{1}{a_C m K_{C,B}}; R_3 = \frac{1}{\varepsilon_B k_{V,B}} \quad (4.24)$$

Se conoce: $(-r_B)$ para cada intervalo; $C_{B,L}$ que se tomará como la concentración media en el intervalo, $\langle C_{B,L} \rangle$; se puede estimar R_2 con correlaciones y despejar R_3 , para comprobar si alguna de las resistencias es despreciable.

R₂. En este punto hay que calcular 3 parámetros: a_C , m y $K_{C,B}$ (coeficiente de transferencia de materia para el TCE, L-S). Los dos primeros parámetros ya se han calculado ($a_C = 477 \text{ m}^2/\text{kg}$; $m = 0,04 \text{ kg/m}^3$). Solamente hay que hallar el coeficiente de transferencia de materia.

Se ha de calcular ahora el valor de $D_{B,L}$ (es función de la temperatura), necesario en la correlación que proporciona $K_{C,B}$. Siguiendo el método de Wilke-Chang [Novella, 1984], modificación empírica de la ecuación de Stokes-Einstein, la fórmula para hallar la difusividad de un soluto B (TCE) infinitamente diluido en un disolvente S (agua) viene dada por:

$$D_{BS}^0 = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Phi_S M_S)^{0,5} T}{\mu_S V_B^{0,6}} [=] \text{cm}^2/\text{s} \quad (4.25)$$

Donde: $D_{BS}^0 = D_{B,L}$; Φ_S es el factor de asociación del disolvente, que tiene un valor de 2,6 para el agua; M_S es el peso molecular del disolvente (18 g/mol); T es la temperatura (K); μ_S es la viscosidad del disolvente (1 cP); V_B es el volumen molar del soluto B a su temperatura de ebullición ($89,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Tabla 4.5. Difusividad de TCE en agua a distintas temperaturas

T (°C)	$D_{B,L}$ (m^2/s)	T (°C)	$D_{B,L}$ (m^2/s)
20	$9,99 \cdot 10^{-10}$	40	$1,07 \cdot 10^{-9}$
30	$1,03 \cdot 10^{-9}$	50	$1,10 \cdot 10^{-9}$

En cuanto al cálculo de $K_{C, B}$, y puesto que el TCE es en la mayoría de los casos el reactivo limitante, es conveniente una estimación más precisa de este valor que para el coeficiente de transferencia de materia del H_2 , reactivo en exceso en la mayoría de los casos.

Así, en este estudio donde se trabaja con micropartículas, se utilizará una de las correlaciones deducidas de la teoría de Kolmogoroff. Se ha visto que el análisis dimensional no ofrece buenos resultados para hallar K_C y no se dispone de todos los datos necesarios para aplicar las correlaciones de la teoría de la velocidad de deslizamiento ni de las derivadas de la analogía a la cantidad de movimiento.

En la bibliografía [Grisafi y cols., 1998] se encuentra un estudio de coeficientes K_C para reactores agitados de 3 fases: sólido, líquido y gas, para diferentes tipos de agitadores. Estos estudios fueron realizados con y sin flujo de gas (nuestro caso). Para todos los casos, se encontró la siguiente correlación (derivada de la ecuación 4.14 y tomando como base la teoría de Kolmogoroff) para predecir el coeficiente de transferencia de materia L-S:

$$Sh = 2 + 0,3 Re_{pot}^{0,75} Sc^{1/3} \quad (4.26)$$

Se ha observado que esta correlación es adecuada tanto para partículas grandes en el intervalo $d_p = 925 - 1840 \mu m$ [Grisafi y cols., 1998], como para micropartículas con $d_p < 100 \mu m$ en un tanque agitado trifásico [Pangarkar y cols., 2002].

Todos los datos son conocidos excepto la potencia que suministra el agitador. Si bien se podría deducir el valor de esta potencia a partir de correlaciones en función del número de la potencia y de Re , la mayoría de estas correlaciones presentes en la bibliografía solamente son aplicables para determinadas relaciones geométricas [McCabe, 1998], dimensiones que no cumple el reactor Autoclave, lo que obliga a determinar la potencia experimentalmente.

La medida de la potencia consumida en agitadores generalmente se mide con dinamómetros de tensión, que se basa en la medida del grado de elongación de un muelle durante la rotación del eje del agitador. Al no disponer de este equipo, se ha utilizado el método de medida de la potencia en el motor, aunque este método esté sujeto a cierto error. Se mide la intensidad (I) consumida por el motor y el voltaje (V) a plena carga y en vacío. A

partir de las características técnicas del motor, se calcula la potencia suministrada por éste en ambos casos, y restando estas potencias se obtiene la potencia aplicada al líquido (Pot).

El motor del agitador (Siemens 1-LA5-070-2AA20) es un motor eléctrico de dos polos trifásico en estrella, cuya potencia máxima es 370 W; $\cos \varphi = 0,79$; $\eta = 0,66$ (rendimiento). Así, la potencia suministrada por el motor se calcula con la fórmula:

$$\text{Potencia} = \sqrt{3} V I \eta \cos \varphi \quad (4.27)$$

Se denomina Pot_C a la potencia suministrada por el motor a plena carga y Pot_V a la potencia suministrada en vacío. En este caso se calcula la potencia aplicada al líquido para 400 r.p.m., resultando en un valor de 22 W.

Los valores de los números adimensionales son $Re_\epsilon = 5,8$; $Sc = 909$; $Sh = 12,8$; con lo que se calcula $K_{C,B} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \rightarrow R_2 = 170 \text{ s}$.

Obtenido el valor para esta resistencia, se puede calcular el valor de R_3 para todos los intervalos, que se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 4.6. Cálculo de las resistencias para el TCE por intervalos de tiempo (50°C, 400 r.p.m.)

<i>Intervalo</i>	<i>$-r_B$ (mmol Γ^1 s^{-1})</i>	<i>$\langle C_{B,L} \rangle$ (mM)</i>	<i>R_2 (s)</i>	<i>R_3 (s)</i>	<i>k_{global} (s^{-1})</i>
1	$4,12 \cdot 10^{-3}$	1,83	170	274	$2,25 \cdot 10^{-3}$
2	$5,65 \cdot 10^{-4}$	0,42	170	578	$1,34 \cdot 10^{-3}$
3	$1,76 \cdot 10^{-4}$	0,20	170	970	$8,77 \cdot 10^{-4}$
4	$9,94 \cdot 10^{-5}$	0,10	170	866	$9,65 \cdot 10^{-4}$
5	$2,21 \cdot 10^{-5}$	0,05	170	2070	$4,47 \cdot 10^{-4}$
6	$5,07 \cdot 10^{-6}$	0,04	170	6940	$1,41 \cdot 10^{-4}$
7	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,02	170	1780	$5,16 \cdot 10^{-4}$
8	$1,70 \cdot 10^{-6}$	0,01	170	5490	$1,77 \cdot 10^{-4}$

Comparando las dos resistencias, se observa que a partir del intervalo 4 la resistencia por transferencia de materia L-S es despreciable frente a la resistencia R_3 .

Para poder comparar de una manera más precisa las dos resistencias, existe el criterio del número de Carberry (Ca), cuya condición para que la resistencia por transferencia de materia en la interfase L-S sea despreciable para una reacción de primer orden es [Yuan y Keane, 2003a]:

$$(Ca)_B = \frac{(-r_B)_{observada}}{(-r_B)_{m\acute{a}xima}} = \frac{(-r_B)_{observada}}{(a_C m K_{C,B}) C_{B,L}} < 0,1 \quad (4.28)$$

En el denominador se encuentra la velocidad máxima de consumo de B bajo control de la capa límite L-S, donde la concentración de B sobre la superficie del sólido se considera prácticamente cero suponiendo que la reacción es rápida.

En la siguiente tabla se detallan los números de Ca y del criterio de Weisz-Prater (comentado ya para el H_2), para comprobar si son despreciables o no las resistencias por transporte en la interfase L-S (Ca) y por difusión interna (Weisz-Prater).

Tabla 4.7. Importancia de las resistencias para el TCE mediante Ca y Weisz-Prater (50°C, 400 r.p.m.)

<i>Intervalo</i>	<i>Δt (s)</i>	<i>R_2 (s)</i>	<i>R_3 (s)</i>	<i>Ca</i>	<i>Φ_P</i>
1	600	170	$2,74 \cdot 10^2$	0,38	$1,19 \cdot 10^{-3}$
2	600	170	$5,78 \cdot 10^2$	0,23	$7,06 \cdot 10^{-4}$
3	600	170	$9,70 \cdot 10^2$	0,15	$4,62 \cdot 10^{-4}$
4	900	170	$8,66 \cdot 10^2$	0,16	$5,09 \cdot 10^{-4}$
5	780	170	$2,07 \cdot 10^3$	0,08	$2,36 \cdot 10^{-4}$
6	1920	170	$6,94 \cdot 10^3$	0,02	$7,42 \cdot 10^{-5}$
7	1800	170	$1,78 \cdot 10^3$	0,09	$2,72 \cdot 10^{-4}$
8	2100	170	$5,49 \cdot 10^3$	0,03	$9,34 \cdot 10^{-5}$

Por tanto, la resistencia R_3 se ve claramente (Weisz-Prater) que no está afectada por la difusión interna, sino que su única contribución se debe a la reacción química. Sin embargo, la resistencia en la capa límite L-S tiene cierta influencia en los cuatro primeros intervalos, tiempo para el cual se había comprobado que la cinética dependía tanto del TCE como del H_2 . En el resto de los intervalos se cumple el criterio de Carberry.

Conclusiones sobre los efectos de transporte para esta reacción

Por tanto, resumiendo los resultados obtenidos para H₂ y TCE, se puede suponer que el H₂ es limitante para el primer intervalo de reacción, dependiendo la cinética en los intervalos 2, 3 y 4 de ambos reactivos, y siendo el TCE limitante a partir del intervalo 5.

Para el caso del H₂, no existen limitaciones por transferencia de materia en ningún momento de la reacción. Para el TCE, no existen limitaciones difusionales en el interior de los poros en ningún caso, mientras que para los intervalos 2,3 y 4 podría existir cierta limitación por transferencia de materia en la capa límite L-S, limitación que no va a ser de gran importancia ya que el valor obtenido de Ca es muy inferior a la unidad [Yuan y Keane, 2003a].

En esta HDC se han utilizado condiciones altas de temperatura (50°C), medias de agitación (400 r.p.m.) y el volumen de líquido máximo (500 ml). Como se ha comentado, si para esta temperatura no existen limitaciones por parte de los procesos físicos, tampoco existirán en el caso de temperaturas inferiores. Por tanto, de aquí en adelante, se trabajará a temperatura ambiente (20°C), ya que es un modo más sencillo de operar (no es necesario precalentar ni la disolución ni el reactor) y se puede observar cómo afecta la velocidad de agitación a la transferencia de materia, único parámetro que se va a modificar.

4.5.3 Estudio de la transferencia de materia para T = 20°C y 400 r.p.m.

Se realizan cálculos análogos a los detallados en el apartado anterior.

Reactivo limitante

En este caso, hay dos efectos contrapuestos: al ser la temperatura inferior, se consigue que haya más H₂ disuelto en la fase acuosa, pero también aumenta la solubilidad del TCE con la temperatura y se evapora menos TCE de la fase acuosa, con lo que la concentración inicial en el líquido es mayor que en el caso de 50°C y será necesario más H₂ al inicio de la reacción. Se obtiene que, en los dos primeros intervalos de tiempo, el H₂ es el reactivo limitante de la reacción, en los intervalos 3 y 4 habrá que considerar ambos reactivos en la cinética, y en los siguientes intervalos es el TCE el limitante.

Cálculo de resistencias para el H₂

Solamente varía, respecto al caso anterior, C_{A, G} = 206 mM. Las resistencias R₁ y R₂ tienen el mismo valor. En la siguiente tabla se exponen las tres resistencias y los criterios de Carberry y Weisz-Prater. Se observa que para ningún intervalo existen limitaciones por transferencia de materia, ni en la capa límite G-L, ni en la capa límite L-S, ni en los poros.

Tabla 4.8. Importancia de las resistencias para el H₂ por intervalos de tiempo (20°C y 400 r.p.m.)

<i>Intervalo</i>	<i>-r_A (mmol l⁻¹ s⁻¹)</i>	<i>C_{A, G} (mM)</i>	<i>R₁+R₂ (s)</i>	<i>R₃ (s)</i>	<i>Ca</i>	<i>Φ_P</i>
1	9,55·10 ⁻³	206	238	2,13·10 ⁴	9,5·10 ⁻³	4,61·10 ⁻⁶
2	8,20·10 ⁻³	206	238	2,48·10 ⁴	8,2·10 ⁻³	3,96·10 ⁻⁶
3	7,12·10 ⁻³	206	238	2,89·10 ⁴	7,1·10 ⁻³	3,44·10 ⁻⁶
4	2,21·10 ⁻³	206	238	9,30·10 ⁴	2,2·10 ⁻³	1,10·10 ⁻⁶
5	5,87·10 ⁻⁴	206	238	3,51·10 ⁵	6,0·10 ⁻⁴	2,83·10 ⁻⁷
6	4,84·10 ⁻⁵	206	238	4,26·10 ⁶	4,8·10 ⁻⁵	2,33·10 ⁻⁸
7	1,15·10 ⁻⁵	206	238	1,79·10 ⁷	1,1·10 ⁻⁵	5,55·10 ⁻⁹
8	8,46·10 ⁻⁷	206	238	2,44·10 ⁸	1,1·10 ⁻⁵	4,08·10 ⁻¹⁰

Cálculo de resistencias para el TCE

R₂. Solamente varía K_{C, B} ya que existe una pequeña variación de D_{B, L} debido al cambio de temperatura.

$$Sh = 2 + 0,3 (5,8)^{0,75} (1001)^{1/3} = 13,2 \Rightarrow K_{C, B} = 2,85 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$a_C \text{ m } K_{C, B} = 0,054 \text{ s}^{-1} \rightarrow R_2 = 184 \text{ s}$$

En la siguiente tabla se observa que, por el criterio de Weisz-Prater, no existe ninguna limitación por la difusión en poros. Y por el criterio de Carberry, se observa que el valor de este número es ligeramente superior al establecido por el criterio para despreciar las limitaciones en la capa L-S en los intervalos 3, 4 y 5, aunque su valor es lejano a la unidad.

Tabla 4.9. Importancia de las resistencias para el TCE por intervalos de tiempo (20°C y 400 r.p.m.)

<i>Intervalo</i>	<i>$-r_B$ (mmol l⁻¹ s⁻¹)</i>	<i>$\langle C_{B,L} \rangle$ (mM)</i>	<i>R_2 (s)</i>	<i>R_3 (s)</i>	<i>Ca</i>	<i>Φ_P</i>
1	$2,39 \cdot 10^{-3}$	3,81	184	1410	0,12	$3,65 \cdot 10^{-4}$
2	$2,05 \cdot 10^{-3}$	2,47	184	1020	0,15	$4,82 \cdot 10^{-4}$
3	$1,78 \cdot 10^{-3}$	1,50	184	6590	0,22	$6,90 \cdot 10^{-4}$
4	$5,52 \cdot 10^{-4}$	0,51	184	7390	0,19	$6,30 \cdot 10^{-4}$
5	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,12	184	6340	0,22	$7,11 \cdot 10^{-4}$
6	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,03	184	2080	0,08	$2,57 \cdot 10^{-4}$
7	$2,88 \cdot 10^{-6}$	0,02	184	4660	0,04	$1,20 \cdot 10^{-4}$
8	$2,11 \cdot 10^{-7}$	0,01	184	5260	0,003	$1,10 \cdot 10^{-5}$

Por tanto, para ninguno de los dos reactivos se observa limitación por la difusión en los poros. El H₂ tampoco presenta limitación alguna por difusión en la capa límite L-S, mientras que este transporte podría tener una ligera importancia para los intervalos 3, 4 y 5 por parte del TCE.

4.5.4 Estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la transferencia de materia para T = 20°C

Se exponen a continuación los resultados finales del análisis de las resistencias para cinco velocidades de agitación: 150, 250, 400, 500 y 700 r.p.m. a 20°C y con 500 ml de disolución. Para los experimentos a 400, 500 y 700 r.p.m., el H₂ es el reactivo limitante para los 2 primeros intervalos (hasta 10 min). Para 250 r.p.m., el H₂ limita en los 3 primeros intervalos (hasta 20 min), mientras que para 150 r.p.m., es limitante en todos los casos.

Resistencias para el H₂

La concentración de H₂ en la fase gas sigue siendo 206 mM y $R_2 = 204,8$ s para todos los casos, al igual que para 400 r.p.m. Sin embargo, R_1 varía, ya que en la correlación usada el coeficiente de transferencia de materia G-L depende de la velocidad de agitación, de modo que al aumentar la agitación, el valor de este coeficiente aumenta y la resistencia disminuye.

En la tabla siguiente se detallan los valores extremos que alcanzan los distintos criterios para cada reacción a una velocidad de agitación dada.

Tabla 4.10. Importancia de las resistencias para el H₂ para diferentes velocidades de agitación, T = 20°C

<i>Reacción</i>	<i>R₁ (s)</i>	<i>R₂ (s)</i>	<i>R_{global} (s)</i>	<i>Ca</i>	<i>Φ_p</i>
150 r.p.m.	176	205	> 18300	< 1,1·10 ⁻²	< 5,3·10 ⁻⁶
250 r.p.m.	74	205	> 13250	< 1,5·10 ⁻²	< 7,3·10 ⁻⁶
400 r.p.m.	33	205	>21330	< 9,5·10 ⁻³	< 4,6·10 ⁻⁶
500 r.p.m.	23	205	> 9500	< 2,1·10 ⁻²	< 1,0·10 ⁻⁵
700 r.p.m.	13	205	> 9100	< 2,2·10 ⁻²	< 1,1·10 ⁻⁵

- El valor de R₁ es para todos los casos muy inferior al valor de la resistencia global (R_{global} = R₁ + R₂ + R₃), luego el hidrógeno no presenta limitación para la transferencia en la interfase G-L con ninguna de las velocidades de agitación probadas.
- El criterio de Carberry se cumple en todos los casos. Por tanto, la resistencia de la transferencia de hidrógeno en la capa límite L-S no es relevante para ninguna de las velocidades de agitación.
- El criterio de Weisz-Prater indica también que no se produce limitación de la velocidad global por difusión en poros del H₂ para ninguna velocidad de agitación.

Por tanto, la velocidad de reacción del H₂ dependerá exclusivamente de la cinética intrínseca de la reacción.

Resistencias para el TCE

En este caso, para cada velocidad de agitación varía la constante de transferencia de materia K_{C, B}, que es función del número de Sherwood, quien depende a su vez del número de Reynolds definido para la energía específica disipada y del número de Schmidt. Re_{Pot} es una función de la potencia suministrada por el agitador, que depende de la velocidad de agitación. Es decir, la resistencia R₂ para el TCE será menor cuanto mayor sea el coeficiente K_{C, B}, lo que se produce con mayor agitación.

Tabla 4.11. Importancia de las resistencias para el TCE para diferentes velocidades de agitación, T =20°C

<i>Reacción</i>	<i>R₂ (s)</i>	<i>R_{global} (s)</i>	<i>Ca</i>	<i>Φ_P</i>
150 r.p.m.	244	> 1350	< 0,18	< 3,9·10 ⁻⁴
250 r.p.m.	234	> 980	< 0,24	< 5,9·10 ⁻⁴
400 r.p.m.	184	> 820	< 0,22	< 9,4·10 ⁻⁴
500 r.p.m.	176	> 580	< 0,22	< 1,0·10 ⁻³
700 r.p.m.	164	> 410	< 0,30	< 1,3·10 ⁻³

- El criterio de Weisz-Prater indica que para ninguna velocidad de agitación existe limitación de la velocidad global por difusión en poros del TCE, quedando los valores muy alejados del límite permitido por el criterio, como en todos los casos vistos.
- Los valores obtenidos para el número de Carberry sobrepasan en algunos casos el límite de 0,1 (que asegura que no hay limitaciones difusionales en la capa límite L-S). Hay que considerar, por un lado, que en la tabla anterior se están exponiendo los valores máximos obtenidos en cada reacción, es decir, que solamente en algunos intervalos de tiempo de cada reacción se sobrepasa el límite de Carberry. Además, hay que tener en cuenta que en muchos de estos intervalos va a ser el H₂ el reactivo limitante, reduciendo así el impacto de las limitaciones difusionales por parte del TCE.

Por lo tanto, se puede admitir que los fenómenos de transferencia de materia van a tener una importancia pequeña en la reacción, dependiendo la velocidad de reacción del TCE básicamente de la cinética intrínseca.

Como se puede observar en la Tabla 4.11, la resistencia L-S (R₂) disminuye de valor al aumentar la velocidad de agitación, esperándose con este hecho una disminución del número de Carberry. Sin embargo, este hecho no se produce y el valor de Ca no sigue una tendencia al aumentar la velocidad de agitación. La razón para ello es el valor de la velocidad de reacción observada (numerador de Ca), que aumenta ligeramente con las r.p.m., y una pequeña disminución de la concentración media de TCE en los intervalos (denominador de Ca), proporcionando entre ambos valores de Ca no predecibles con las r.p.m.

4.6 Estudio experimental de la influencia de la transferencia de materia en la velocidad de reacción: Pd/C (ESCAT 142)

Se exponen ahora los resultados de los experimentos realizados a distintas velocidades de agitación (150, 250, 400, 500 y 700 r.p.m.) para la HDC de TCE a 20°C sobre el catalizador de Pd/C (ESCAT 142). Considerando los subíndices “0” y “t” como tiempo inicial y el tiempo para el que se realiza el cálculo, respectivamente, se define la conversión de TCE:

$$X = \frac{(C_{B,L})_0 - (C_{B,L})_t}{(C_{B,L})_0} \cdot 100 \quad (4.29)$$

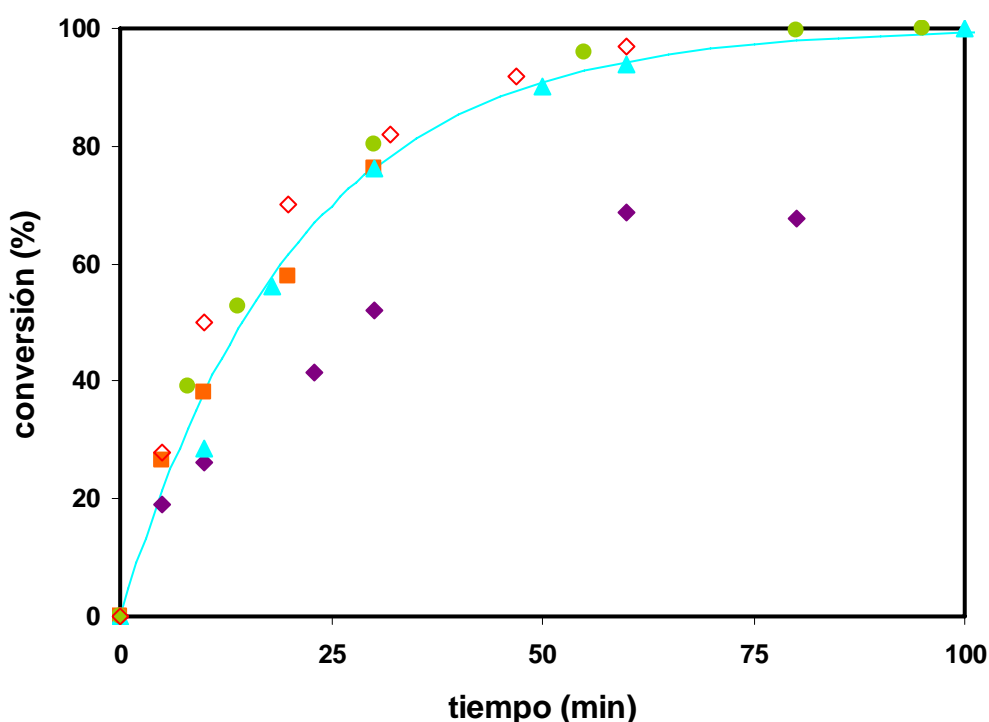


Figura 4.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142): 150 r.p.m. (◆); 250 r.p.m. (■); 400 r.p.m. (▲); 500 r.p.m. (●); 700 r.p.m. (◇); modelo de primer orden (línea)

Para las velocidades de agitación mayores de 150 r.p.m. se observa un comportamiento muy parecido, aunque con una cinética ligeramente más rápida según aumenta la velocidad de agitación. Esto puede ser debido al aumento de temperatura en el reactor, que se produce como consecuencia de la mayor disipación de energía del agitador en el líquido. Por otro lado, se puede observar que para 150 r.p.m. el comportamiento es distinto, y no se llega a una conversión total.

Una explicación al comportamiento para 150 r.p.m. es que para velocidades de agitación bajas no se consigue una buena suspensión del catalizador en la disolución, e incluso parte del catalizador puede sedimentar en el fondo del reactor, como de hecho se ha observado que ocurre. Debido a esto, no se consigue poner en contacto todo el catalizador empleado con la masa reaccionante, lo que disminuye la velocidad de reacción y la conversión de TCE.



Figura 4.4. Imagen de la disolución en el vaso del reactor con el catalizador en suspensión

Para comprobar la verosimilitud de esta hipótesis, se ha empleado una correlación para hallar la velocidad crítica de agitación a la que se consigue la suspensión completa del catalizador [McCabe, 1998]:

$$N_C d_a^{0,85} = S v^{0,1} d_p^{0,2} (g \Delta\rho/\rho)^{0,45} B^{0,13} \quad (4.30)$$

Donde: N_C es la velocidad crítica del agitador (r.p.s.); d_a es el diámetro del agitador (0,065 m); S es una constante ($S = 6,5$ para una hélice de 3 palas con dimensiones estándar similares a las del Autoclave, siendo d_r el diámetro del reactor: 0,085 m, y E la distancia entre el fondo del reactor y el agitador: 0,022 m) [Tabla 9.1, McCabe, 1998]; v es la viscosidad cinemática; d_p es el diámetro de la partícula de catalizador; g es la aceleración de la gravedad; $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre el líquido y la partícula de catalizador (725 kg/m^3); ρ es la densidad del líquido; $B = 100 * \text{peso de sólido/peso de líquido}$ ($B = 0,004$). Por tanto, $N_C = 160$ r.p.m., lo que apoya la hipótesis propuesta.

4.7 Cálculo teórico de las limitaciones por transferencia de materia: TTCE, DCA, TCM y PCP

Puesto que en el siguiente capítulo se van a estudiar las cinéticas de estos compuestos y la cinética de las mezclas entre algunos de ellos, hay que comprobar que la velocidad de la reacción química sea en realidad la velocidad intrínseca y que no existan limitaciones en la misma debido a efectos del transporte o que estas limitaciones sean de poca importancia.

Así, empleando las mismas condiciones que para el TCE (20 mg de Pd/C ESCAT 142, 400 r.p.m., 20 – 50°C y 500 ml de disolución), se han realizado los mismos cálculos que para el TCE con el caso más desfavorable, 50°C, para cada uno de los compuestos a estudiar (TTCE, DCA, TCM y PCP). Se han utilizado los datos obtenidos de las cinéticas de estos compuestos (Capítulo 5). De los resultados obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones referidas a las resistencias de transferencia de materia:

- El hidrógeno no es limitante en ningún intervalo para ninguno de los compuestos excepto para el DCA, caso para el cual el H₂ es limitante en todos los intervalos.
- Para la HDC de DCA (el más soluble de los compuestos estudiados, 9000 ppm), el H₂ no presenta limitaciones por transferencia de materia de ningún tipo.
- Para la HDC de TCM, el H₂ no presenta ningún tipo de limitación por efectos del transporte, cumpliendo todos los criterios con amplio margen. Para la difusión de TCM, $\Phi_p < 0,02$ y $Ca < 0,4$ en cuatro intervalos y $Ca < 0,1$ en el resto. Claramente, no existe limitación por difusión en los poros del catalizador y la limitación por transferencia de materia en la capa límite L-S tendría pequeña importancia. El comportamiento del TCM se asemeja al TCE, puesto que tienen solubilidades parecidas (800 ppm para el TCM y 1100 ppm para el TCE), y los estudios realizados ofrecen valores muy similares para ambos compuestos en cuanto a la influencia de los procesos de transporte.
- Para la HDC de TTCE, el H₂ no presenta ninguna limitación por efectos de transporte. Para el TTCE se cumple que $\Phi_p < 0,03$ en todos los casos, luego no existen limitaciones en el interior del catalizador. $Ca = 0,6$ en los dos primeros intervalos y para el resto de tiempo $Ca <$

0,2. Puesto que nos encontramos fuera del límite planteado por Carberry, se podría plantear la duda de si la limitación por transferencia L-S es importante.

- Para la HDC de PCP, compuesto muy insoluble en agua (14 ppm), se ha encontrado que el hidrógeno no presenta ningún problema de cara a las velocidades de transferencia de materia, cumpliendo los criterios con amplio margen. Sin embargo, el PCP sí presenta limitaciones. En este caso, $\Phi_p < 0,03$ y $Ca = 0,4 - 1$. Luego, la velocidad de difusión en el interior del catalizador no es limitante para la reacción, pero se podría considerar apreciable el efecto de la capa L-S para este compuesto.

4.8 Discusión de los resultados

En el apartado anterior se ha comprobado que, para todos los compuestos organoclorados, nos encontramos en muchos casos en el límite en lo que a la limitación por transferencia de materia en la capa límite L-S se refiere, mientras que la resistencia por difusión en poros es siempre despreciable. Además, el hidrógeno no ocasiona resistencia difusional alguna, ya que la presión utilizada del mismo es suficientemente elevada para proporcionar la cantidad del gas necesaria para la reacción.

La limitación en la capa límite L-S se debe a la elevada actividad del catalizador, que hace que la cinética intrínseca de la reacción sea muy rápida (con una pequeña carga del mismo) en comparación con la velocidad de transporte del organoclorado a través de un área característica (a_c) relativamente baja y considerando la baja cantidad de catalizador en el sistema por volumen de disolución (m). Además, este efecto se acentúa cuando el organoclorado es poco soluble en agua, ya que en este caso se convierte en el reactivo limitante para todos los intervalos de la reacción.

Para el DCA, la transferencia de materia L-S se produce de manera rápida, ya que es el compuesto que se encuentra en mayor concentración en el líquido y cuya cinética es muy lenta, ya que apenas se produce HDC, como se detalla en el Capítulo 5.

Para TCE, TCM y TTCE, si bien se puede aceptar una pequeña influencia de los efectos de transporte en la capa L-S, las condiciones de reacción se encuentran en el límite de esta condición. A una conclusión similar se llega en [Yuan y Keane, 2003a] para la HDC de

2,4-diclorofenol sobre Pd/C (1 – 10% Pd) en un reactor discontinuo agitado. Para la interfase L-S en el caso del organoclorado se llega a valores del número de Carberry de hasta 0,23. Los autores argumentan que como este número es significativamente menor que la unidad, las limitaciones por transferencia de materia se pueden considerar de pequeña importancia. Por otra parte, en el mismo artículo, Ca para el H₂ tiene valores entre 2 – 10, aceptándose en este caso la existencia de limitaciones por efectos de transporte en la interfase L-S.

Para apoyar la hipótesis de la pequeña importancia en la cinética global de las limitaciones por transferencia de materia durante la HDC de los organoclorados estudiados en esta Tesis, se tiene, por un lado, la reproducibilidad de los ensayos cinéticos realizados y, por otro lado, los valores de las energías de activación hallados en el Capítulo 5, datos que coinciden con los de la bibliografía y que son suficientemente altos como para despreciar el predominio de las limitaciones difusionales.

Mackenzie y cols. [2006] realizaron estudios sobre las resistencias difusionales para la HDC en fase acuosa de varios organoclorados (VC, TCE, TTCE, etc.) usando Pd/Al₂O₃ (0,5% de Pd) en un reactor discontinuo agitado. En este caso, la alta actividad catalítica observada para el VC, hizo extremadamente difícil la medida de la cinética intrínseca, existiendo limitaciones difusionales tanto en la interfase L-S como en los poros. Se estimó que las limitaciones en la capa L-S pueden ser del orden del 50% de la actividad catalítica observada.

También se han estudiado las posibles limitaciones debido a la transferencia de materia para la HDC de clorobenceno en fase acuosa en un reactor autoclave a 30°C usando una carga de 0,5 kg/m³ de Pd/C (5% Pd) como catalizador y un área característica de las partículas de catalizador de 1000 m²/kg [Murena y Gioia, 2004]. El clorobenceno se introdujo al reactor en exceso, de manera que, además de estudiar los efectos difusionales vistos hasta el momento, en este trabajo se estudió también la transferencia de materia entre la fase orgánica y la fase acuosa, concluyéndose que todas las limitaciones difusionales eran despreciables.

Vaidya y Mahajani [2004] estudiaron la HDC en fase acuosa de 4-clorofenol en un reactor discontinuo agitado en suspensión sobre Ru-Pd/TiO₂ con una carga de catalizador de 1,12 kg/m³, consiguiendo adaptar las variables del proceso para eliminar todas las resistencias difusionales. Se han estudiado también las posibles limitaciones por transporte para la HDC de TCE (60 – 70 ppm) en fase acuosa sobre Pd/Au (0 – 40% Pd), en forma de nanopartículas,

en un reactor discontinuo en la bibliografía [Nutt y cols., 2006]. En este caso, la transferencia de materia L-S no presentó ninguna limitación a la velocidad global (se trabajó con partículas de 4 nm), mientras que la transferencia G-L aportó un error del 10% a la medida de la actividad del catalizador más activo.

5 ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA HIDRODECLORACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS SIMPLES Y DE SUS MEZCLAS

5 ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA HIDRODECLORACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS SIMPLES Y DE SUS MEZCLAS 117

5.1	Introducción.....	119
5.2	Consideraciones previas	122
5.2.1	Estudios en el reactor discontinuo agitado	122
5.2.2	Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción	124
5.3	Estudios cinéticos de los compuestos simples.....	125
5.3.1	Introducción.....	125
5.3.2	Condiciones de operación.....	126
5.3.3	Ensayos en ausencia de catalizador	126
5.3.4	Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE	127
5.3.5	Resultados experimentales: cinética de la HDC de TTCE	130
5.3.6	Resultados experimentales: cinética de la HDC de DCA.....	132
5.3.7	Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCM	133
5.3.8	Resultados experimentales: cinética de la HDC de PCP	136
5.3.9	Comparación y discusión de los resultados.....	139
5.4	Estudios cinéticos de mezclas.....	141
5.4.1	Introducción.....	141
5.4.2	Condiciones de operación.....	141
5.4.3	Resultados experimentales	141
5.4.4	Modelización de los datos cinéticos: Langmuir-Hinshelwood.....	145

5.1 Introducción

A partir de los estudios realizados en el Capítulo 4, se ha comprobado que bajo las condiciones de operación seleccionadas para llevar a cabo los ensayos cinéticos, se puede determinar la cinética intrínseca de la hidrodechloración de los compuestos organoclorados objeto de interés en esta Tesis. En este capítulo se expone dicho estudio en profundidad, tanto de los compuestos simples como de mezclas de los mismos.

Conocer las constantes cinéticas de la reacción de hidrodechloración para cada compuesto individual y de las mezclas es básico para una posterior aplicación de la técnica a escala industrial, ya que conocidas estas constantes (que indican el grado de desarrollo de la reacción), la selectividad y el comportamiento del catalizador, se pueden diseñar reactores a gran escala capaces de tratar las corrientes industriales acuosas que han sido contaminadas con estos peligrosos compuestos organoclorados. El estudio cinético permite además establecer con más precisión las condiciones óptimas de operación.

De esta manera, centrándonos en un primer momento en los compuestos individuales, en este capítulo se han tratado corrientes acuosas con concentraciones cercanas a las de saturación de los mismos, es decir, se han simulado efluentes industriales contaminados.

Se puede constatar en la bibliografía que la HDC en fase acuosa de compuestos organoclorados es una alternativa eficaz que no presenta complicaciones a la hora de realizarse [Vivas y cols., 2005]. Así, en diferentes publicaciones se estudia la HDC en fase acuosa de TTCE y TCE, entre otros policloroetilenos, a temperatura ambiente y bajo condiciones moderadas de presión con distintos catalizadores (Pd/C y Pd/Al₂O₃ principalmente), consiguiéndose una conversión total de los mismos, mayoritariamente hacia etano. Las concentraciones estudiadas, como se indica en la Tabla 5.1, varían desde menos de 1 ppm y 20 ppm para TTCE hasta 200 ppm para TCE. Considerando que las concentraciones de saturación de estos compuestos son de 150 ppm y 1100 ppm respectivamente, se pone de manifiesto que existe un gran intervalo de concentraciones próximo a las de saturación que no ha sido abordado aún y que es donde se han centrado nuestras investigaciones, dirigidas a desarrollar un método eficaz para el tratamiento de aguas industriales contaminadas con estos compuestos.

Tabla 5.1. Resumen de los estudios realizados para la HDC de TCE y TTCE en fase acuosa

<i>Compuestos</i>	<i>Conversión</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Condiciones operación</i>	<i>Referencia</i>
TTCE, TCE y c-DCE (160 ppm)	100%	25 mg Pd/C (10% Pd)	Reactor discontinuo. 250 ml disolución: 50% agua: metanol, 20°C, 1 bar, 30 min	Concibido y cols., 2005
TCE (200 ppm)	> 90%	0,5 g Pd/C (5% Pd)	Reactor discontinuo. 400 ml disolución, 100 ml headspace, 25°C, 3 bar, 3 h	Kovenklioglu y cols., 1992
TTCE, TCE y 1,1-DCE (1 – 10 ppm)	100%	0,22 g/l Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd) y Pd metal	Reactor discontinuo agitado. 1,5 l agua, 0,5 l headspace, T y P ambiente, 6 h	Lowry y Reinhard, 1999
TTCE, TCE, c-DCE, t-DCE, VC (10 ppm)	> 99%	0,1 g Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd)	Tanques de 250 ml agitados. T y P ambiente	Mackenzie y cols., 2006
TTCE (1 ppm) y TCE (4 ppm)	> 99%	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (operación 1 año), 3 bar H ₂	McNab y cols., 2000
TTCE, TCE y 1,1-DCE (< 1 ppm)	> 95%	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo, T ambiente, 2,5 bar H ₂	McNab y Ruiz, 1998
TTCE, TCE, c-DCE, t-DCE (20 ppm)	100%	Pd metálico	Viales agitados. T y P ambiente, 5 h	Muftikian y cols., 1995
TCE (70 ppm)	> 99%	Pd/Au (0-20% Pd) (nanopartículas)	Tanques de 250 ml agitados. T y P ambiente	Nutt y cols., 2006
TCE (200 ppm)	100%	100 mg Pd/C (5% Pd)	Reactor discontinuo agitado. 50 ml disolución, 21°C, 2 bar, 15 min	Perrone y cols., 1998
TTCE, TCE, c-DCE, VC, t-DCE (3 ppm)	100%	0,5 g Pd/C (1% Pd) y Pd/Al ₂ O ₃ (0,5%)	Tanques de 125 ml agitados. T ambiente, 0,1 bar H ₂ , 10 min	Schreier y Reinhard, 1995
TCE, c-DCE, t-DCE y VC (< 10 ppm)	100%	Pd/zeolita Y (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo, T ambiente, 1 bar H ₂	Schüth y cols., 2000
TTCE y TCE (< 5 ppm)	> 95%	Pd/zeolita Y (0,4% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (operación 2 años), 1 bar H ₂	Schüth y cols., 2004

Por otro lado, se ha estudiado en la bibliografía la HDC en fase acuosa de DCA y otros policloroetanos, y de TCM y otros policlorometanos a temperatura y presión ambiente. Para DCA, compuesto clorado muy refractario a la HDC, las concentraciones estudiadas son inferiores a 10 ppm, siendo su concentración de saturación de 9200 ppm. Para TCM, las concentraciones iniciales empleadas han sido en todos los casos inferiores a 200 ppm, aunque su saturación en agua se produce para 800 ppm. De nuevo, la investigación en la bibliografía se encuentra en intervalos muy lejanos a los de saturación, nuestro objetivo de estudio.

Tabla 5.2. Resumen de los estudios realizados para la HDC de DCA y TCM en fase acuosa

<i>Compuestos</i>	<i>Conversión</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Condiciones operación</i>	<i>Referencia</i>
1,1,2,2-tetracloroetano (100 ppm) y DCA	100% del primero, DCA no se degrada	0,2 g Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd)	Tanques de 250 ml agitados. T = 0 – 90°C, 1 bar H ₂ , 1 h	Kopinke y cols., 2003
TCM, CLF y 1,1,2-tricloroetano (200 ppm)	> 90%	0,5 g Pd/C (5% Pd)	Reactor discontinuo. 400 ml agua, 25°C, 3 bar, 3 h	Kovenklioglu y cols., 1992
TCM y DCA (1 – 10 ppm)	80% de TCM produce metano, 20% da CLF. DCA no se degrada	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd) y Pd metal	Reactor discontinuo. 1,5 l agua, 0,5 l headspace, T y P ambiente, 6 h	Lowry y Reinhard, 1999
TCM y CLF (1 – 10 ppm)	> 99%, TCM mucho más rápido que CLF	0,1 g Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd)	Tanques de 250 ml agitados. T y P ambiente	Mackenzie y cols., 2006
TCM, CLF y DCA (<1 ppm)	99% de TCM y CLF. DCA no se degrada	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ, 3 bar H ₂	McNab y cols., 2000
TCM y DCA (< 1 ppm)	> 95% para TCM. DCA no reacciona	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo, T ambiente, 2,5 bar H ₂	McNab y Ruiz, 1998
TCM y CLF (20 ppm)	100%, TCM mucho más rápido que CLF	Pd metálico	Viales agitados. T y P ambiente, 5 h.	Muftikian y cols., 1995

Por último, existen pocas referencias sobre la HDC en fase acuosa de PCP. Estos trabajos indican que se produce una conversión total de PCP a ciclohexanol a temperatura ambiente y partiendo de concentraciones iniciales muy bajas, ya que el PCP es prácticamente insoluble en agua (14 ppm de solubilidad). Por un lado, se estudia la HDC de 13 clorofenoles diferentes, entre ellos, PCP con Ru/C [Felis y cols., 1999]. Por otro lado, se ha estudiado la HDC con Pd/Al₂O₃ (5% Pd) de PCP, 4-clorofenol y 2,6-diclorofenol [Roy y cols., 2004].

En cuanto a las mezclas de estos compuestos se refiere, el estudio de su HDC conjunta es muy interesante, ya que los vertidos industriales o las aguas subterráneas contaminadas raramente contendrán solamente un compuesto clorado. Por tanto, es esencial conocer las posibles interferencias que existirán al tratar una corriente contaminada con varios clorados.

Existen escasas referencias en la bibliografía sobre hidrodechloración de mezclas en fase acuosa. Mackenzie y cols. [2006] estudiaron la HDC de mezclas de TTCE, TCE, 1,1-DCE, c-DCE, t-DCE, VC, 1,1,1,2-tetracloroetano, TCM y cloruro de metilo con concentraciones entre 1 – 50 ppm sobre Pd/Al₂O₃ (0,5% Pd), encontrándose la existencia de efectos de inhibición no demasiado importantes entre los compuestos organoclorados.

Dentro del grupo de investigación donde se ha desarrollado esta Tesis, se han realizado varios trabajos con HDC de mezclas de compuestos organoclorados en fase gas. Así, la HDC de mezclas de TTCE y clorobenceno en fase gas sobre un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃ (0,5% Pd), ha demostrado que existen efectos de inhibición y que la cinética se ajusta a un modelo de Langmuir-Hinshelwood [López y cols., 2003]. Del mismo modo, experimentos realizados con mezclas de TCE, TTCE, 1,1-DCE y tolueno sobre un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃ (0,15% Pd) en fase gas, muestran de nuevo que existen fuertes fenómenos de inhibición, que se modelizan con el modelo de Langmuir-Hinshelwood donde el hidrógeno (que sufre quimisorción disociativa) y todos los compuestos organoclorados se adsorben sobre los mismos centros activos [Ordóñez y cols., 2002].

Existe, por tanto, un amplio campo sin investigar en cuanto a la cinética de las mezclas en fase acuosa se refiere, y sobre este objetivo se centran las investigaciones que se exponen en la segunda parte de este capítulo.

5.2 Consideraciones previas

5.2.1 Estudios en el reactor discontinuo agitado

Para la realización de los experimentos que se detallan a continuación, se ha empleado el reactor discontinuo agitado detallado en la Metodología Experimental para las aguas industriales.

Se parte de las conclusiones que han sido demostradas en el Capítulo 4, es decir, en la velocidad global de reacción de los organoclorados (excepto para PCP), se considera que la resistencia controlante principal es siempre la cinética intrínseca de la reacción química y no existen limitaciones por transferencia de materia de los reactivos.

Se supone también un proceso discontinuo puro, aunque habría que restar las pequeñas cantidades de toma de muestra que se van realizando con el tiempo. Sin embargo, cada muestra consta de 2 ml de disolución, cantidad muy pequeña comparada con el volumen total de la disolución (500 ml), por lo que se asume que el volumen de reacción permanece constante.

Se supone un comportamiento ideal del reactor discontinuo agitado: reactor de mezcla perfecta e isotérmico, donde el calor desprendido se ha comprobado que es prácticamente despreciable y no hay intercambio de materia con el exterior (sólo las pequeñas introducciones de H₂ tras la toma de muestra). En este caso, para cada tiempo de la reacción, las variables temperatura, presión y composición son independientes de su posición en el reactor y varían solamente con el tiempo.

En los estudios de HDC realizados con los diferentes compuestos organoclorados individualmente, se ha comprobado que el compuesto limitante es, para la mayor parte de los tiempos de la reacción y a 400 r.p.m., dicho compuesto y no el hidrógeno. Por tanto, se considera la velocidad de reacción de pseudo-primer orden con respecto al clorado objeto de estudio. Esta hipótesis ha sido asumida en diferentes trabajos de la bibliografía.

Así, en la reacción de HDC de 1,1,2-tricloroetano con Pd/C como catalizador, se ha demostrado que la velocidad inicial de reacción sigue una ley cinética de primer orden respecto a la concentración de organoclorado adsorbida en el carbón activo y es independiente de la presión de hidrógeno utilizada [Kovenklioglu y cols., 1992]. De la misma manera, en otro trabajo se determinaron los parámetros cinéticos para TTCE en un reactor discontinuo agitado con Pd/C (1% Pd), asumiendo que las constantes cinéticas observadas siguen una ley de pseudo-primer orden con respecto al organoclorado [Schreier y Reinhard, 1995]. Otros trabajos que asumen esta misma hipótesis son: [Kopinke y cols., 2003; Lowry y Reinhard, 1999; Mackenzie y cols., 2006; Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998; McNab y Ruiz, 1998; Nutt y cols., 2006; Schüth y cols., 2000].

La ecuación de diseño del reactor se obtiene a partir de un balance de materia al reactivo objeto de estudio, donde C_B expresa la concentración del clorado. Se define la velocidad de reacción del clorado por unidad de masa de catalizador:

$$-r_B = -\frac{1}{W} \frac{dN_B}{dt} = k_{\text{global}} \cdot C_B \left[= \right] \frac{\text{moles de B reaccionados}}{\text{kg catalizador} \cdot \text{s}} \quad (5.1)$$

Donde: $-r_B$ es la velocidad de reacción del clorado en las unidades expuestas; W es la masa de catalizador utilizada en la HDC (kg); N_B es el número de moles del reactivo B; t es el

tiempo (s). Puesto que k_{global} coincide con la constante cinética intrínseca, se supone cinética de pseudo-primer orden y se obtiene:

$$-r_B = -\frac{1}{W} \frac{dN_B}{dt} \Rightarrow t = \frac{V}{W} \int_{C_{B,f}}^{C_{B,0}} \frac{dC_B}{-r_B} = \frac{V}{W} \int_{C_{B,f}}^{C_{B,0}} \frac{dC_B}{k_w C_B} \Rightarrow \ln \frac{C_{B,f}}{C_{B,0}} = -\frac{W}{V} k_w t \quad (5.2)$$

Donde: $C_{B,0}$ y $C_{B,f}$ son las concentraciones inicial y final de clorado en la fase líquida (mM), respectivamente, pudiendo considerar esta concentración final para cada tiempo de reacción, t ; k_w es la constante cinética intrínseca definida en función de la masa de catalizador ($\text{m}^3 \text{ disolución} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ catalizador} \cdot \text{s}^{-1}$); V es el volumen de disolución (m^3).

Por tanto, si se representa en ordenadas $\ln(C_{B,0}/C_{B,t})$ y en abscisas t (s), y se cumple el modelo, se obtendrá una recta que pasa por el origen y la pendiente será el producto de la constante cinética por la masa de catalizador y por unidad de volumen de disolución empleado. Si los datos se ajustan a esta representación, se confirma que la cinética es de primer orden.

5.2.2 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción

La variación con la temperatura de la constante de la cinética intrínseca habitualmente se representa por la ecuación de Arrhenius:

$$k_w = k_{w,0} e^{(-E_a/RT)} \quad (5.3)$$

Donde: $k_{w,0}$ es el factor preexponencial o de frecuencia definido para la constante cinética en función de la masa de catalizador ($\text{m}^3 \text{ disolución} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ catalizador} \cdot \text{s}^{-1}$); E_a es la energía de activación para la reacción química (J/mol) y $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (constante de los gases ideales). La energía de activación es mayor que cero, de manera que, si se cumple esta ecuación, representando $\ln k_w$ frente a $1/T$, se obtendrá una recta de pendiente negativa:

$$\ln k_w = \ln k_{w,0} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.4)$$

De esta manera se comprueba si la cinética de la reacción química se ajusta a la ley de Arrhenius, y se calculan los parámetros: el factor preexponencial y la energía de activación.

5.3 Estudios cinéticos de los compuestos simples

5.3.1 Introducción

Los compuestos organoclorados objeto de estudio en este capítulo son: tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (TTCE), pertenecientes a la familia de los policloroetilenos (cloroolefinas); 1,2-dicloroetano (DCA), de la familia de los policloroetanos; tetraclorometano (TCM) de la familia de los policlorometanos; y pentaclorofenol (PCP), de la familia de los clorofenoles. De esta manera, todos los compuestos tratados pertenecen a la categoría de los compuestos alifáticos, excepto el PCP, que es aromático. A su vez, TCM y DCA pertenecen a la familia de los compuestos saturados, mientras que TCE, TTCE y PCP son insaturados. Además, se considera también el cloroformo (CLF), ya que en la HDC de TCM se produce cierta cantidad de este compuesto.

En este capítulo se simulan efluentes acuosos industriales contaminados con organoclorados. En estos efluentes hay que tener en cuenta la solubilidad de los organoclorados en agua, ya que la concentración del vertido industrial va a ser cercana a la de saturación de dichas sustancias en agua, y tanto las condiciones de tratamiento como el método analítico van a variar en función de la cantidad de contaminante que haya en las corrientes. En la siguiente tabla se exponen las solubilidades de los compuestos objeto de estudio:

Tabla 5.3. Solubilidades en agua de los compuestos organoclorados principales a 20°C [Perry, 1998]

<i>Compuesto organoclorado</i>	<i>Solubilidad (mg/l)</i>
1,2-dicloroetano (DCA)	9200
Cloroformo (CLF)	8200
Tricloroetileno (TCE)	1100
Tetraclorometano (TCM)	800
Tetracloroetileno (TTCE)	150
Pentaclorofenol (PCP)	14

5.3.2 Condiciones de operación

Tomando como referencia las condiciones de operación utilizadas en el capítulo anterior, los estudios cinéticos para cada compuesto individual se han realizado con 500 ml de disolución de organoclorado (cuya concentración aproximadamente es 4/5 partes de la de saturación), 400 r.p.m. de agitación, 5 bar de H₂ y operando en el intervalo de temperatura 20 – 50°C. Asimismo, se han empleado 20 mg de catalizador Pd/C (ESCAT 142 con 5% en Pd). El tiempo de reacción oscila entre 2 h 30 min y 3 h.

5.3.3 Ensayos en ausencia de catalizador

Se han realizado para cada compuesto ensayos en ausencia de catalizador con el fin de comprobar el grado de reacción química en ausencia del mismo. Con este fin se realizaron dos tipos de pruebas:

- Procedimiento análogo al realizado para cada experimento de HDC normal, sin añadir el catalizador. Se realizaron pruebas a 40°C y 50°C (temperaturas más favorables para la reacción). Tanto los valores de conversión de los compuestos, como el pH de las muestras (siempre pH > 6,5) y el análisis de cloruros, indican que no existe HDC bajo estas condiciones durante el tiempo de la reacción de HDC.

- Procedimiento análogo al de HDC normal, salvo que en lugar de añadir el catalizador de Pd/C se añade solamente carbón activo. Los experimentos se realizan a 50°C (temperatura más favorable para la reacción) durante 3 h. De esta manera se comprueba, por un lado, que no existe HDC, una vez más mediante los valores de pH, cloruros de las muestras y valores de conversión y, por otro lado, se obtiene una idea del grado de adsorción de los compuestos sobre el carbón activo. En el caso que nos ocupa, se adsorbe el 25% de TCE, alcanzando el equilibrio de adsorción al cabo de 20 min. En el Apartado 4.4 se ha detallado la contribución positiva de este primer paso de adsorción del organoclorado sobre el catalizador, en lo que se refiere a la cinética de la reacción de HDC del organoclorado, demostrándose así que la adsorción del clorado es reversible.

Experimentos realizados con 1,1,2-tricloroetano con 0,5 g de distintos catalizadores de Pd/C (5% en peso de Pd) sin hidrógeno han mostrado que la cantidad del clorado adsorbida sobre el catalizador varía dependiendo de la naturaleza química del soporte [Kovenklioglu y cols., 1992]. Así, las cantidades adsorbidas varían entre: 19% del clorado al cabo de 90 min, 58% del clorado a los 20 min o 40% del clorado al cabo de 3 h, todas en el equilibrio de adsorción.

5.3.4 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE

Se mide la concentración de TCE para distintos tiempos de reacción. En primer lugar, se calcula la conversión (X) para cada tiempo y se observa cualitativamente la cinética de la reacción. En segundo lugar, se utiliza la ecuación (5.2) para calcular la constante cinética (k_w) para cada T. Esto se hace con los primeros puntos de la reacción, ya que para conversiones mayores del 80% los valores de $C_{B, f}$ se hacen muy pequeños y el ajuste ya no es bueno, debido a que existe mayor error experimental ocasionado por los valores bajos de la concentración. En tercer lugar, con la ecuación (5.4) se calcula el factor preexponencial y la energía de activación.

La medida de la concentración de TCE con el tiempo se ha realizado mediante GC/ECD. Además, para comprobar si la HDC es completa, no formándose productos clorados, se midió el contenido en cloruros de la muestra final. Por otro lado, se midió también el pH de la muestra final con el fin de conocer el carácter ácido de la disolución y comprobar que, efectivamente, la HDC se ha producido.

De manera cualitativa, se puede observar en la Figura 5.1 la cinética de la HDC de TCE (los datos experimentales son los puntos), así como el ajuste realizado para una cinética de primer orden (líneas de ajuste). Las concentraciones iniciales varían entre 2,22 mM (50°C) y 3,12 mM (20°C).

Para todas las temperaturas, se alcanza una conversión prácticamente total para 150 min, llegándose a concentraciones de $7,7 \cdot 10^{-4}$ mM (el límite de detección para este compuesto en el GC/ECD es $1,53 \cdot 10^{-5}$ mM). El modelo cinético produce un buen ajuste de los datos para todos los casos.

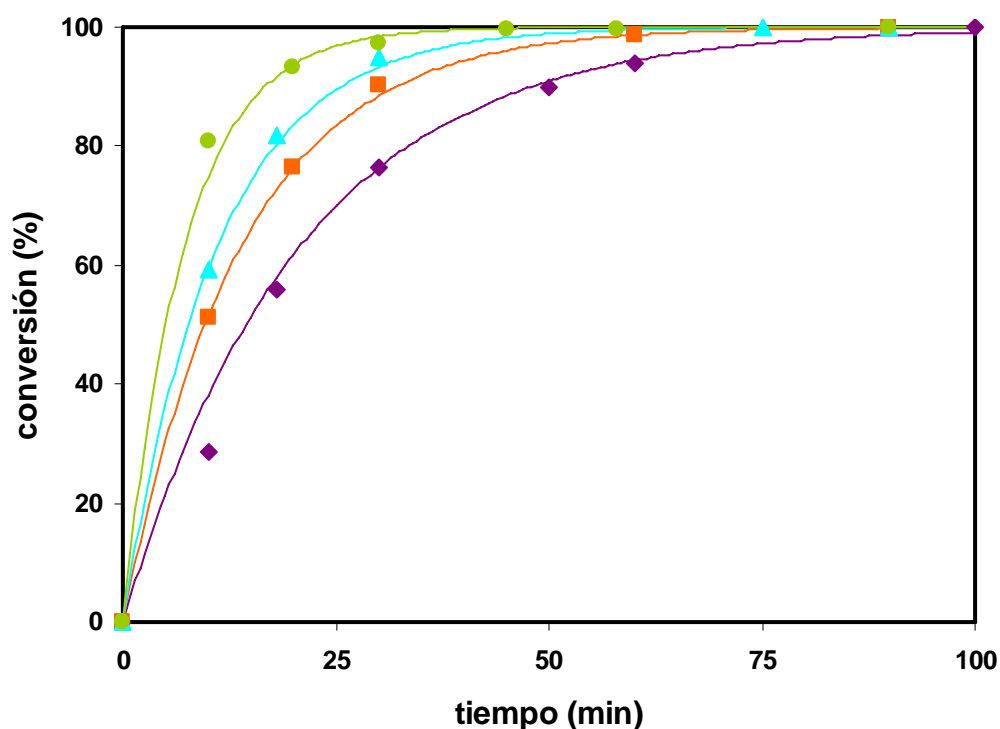


Figura 5.1. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

Se exponen a continuación las constantes cinéticas intrínsecas en función de la masa de catalizador, calculadas para cada temperatura (con su correspondiente R^2), así como el tiempo de vida medio del TCE ($t_{1/2}$), definido como el tiempo para el cual se alcanza una conversión del 50%.

Tabla 5.4. Constantes cinéticas intrínsecas para la HDC de TCE con Pd/C (5% Pd)

$T = 20^\circ\text{C}$		$T = 30^\circ\text{C}$		$T = 40^\circ\text{C}$		$T = 50^\circ\text{C}$	
k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$3,1 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$3,8 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$5,8 \cdot 10^{-2}$
R^2	0,980	R^2	0,999	R^2	0,997	R^2	0,980
$t_{1/2}$ (min)	14,5	$t_{1/2}$ (min)	9,7	$t_{1/2}$ (min)	7,7	$t_{1/2}$ (min)	5,1

El ajuste de Arrhenius se expone en la figura siguiente, de donde se obtienen los siguientes valores:

$$E_a = 30,35 \text{ kJ/mol}; k_{w,0} = 4,6 \cdot 10^3 \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

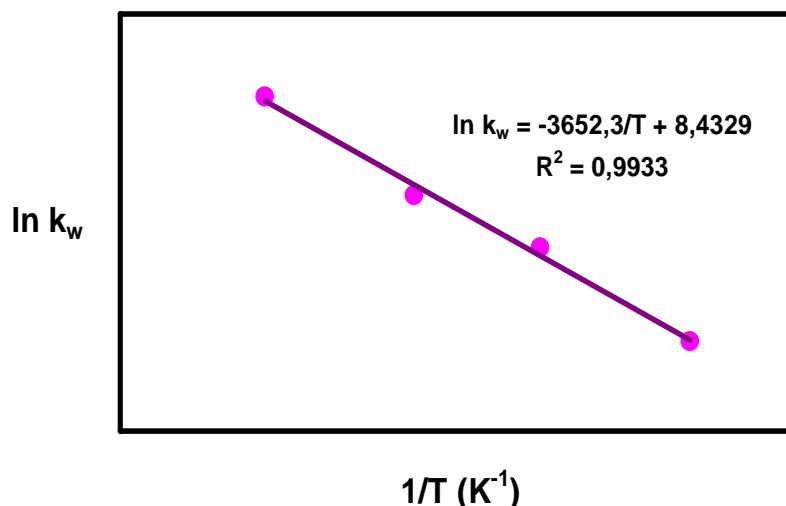
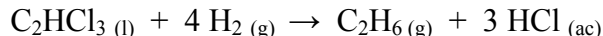


Figura 5.2. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142)

En cuanto a los pH de las muestras finales y el balance de materia en función de los cloruros detectados, cabe destacar que un pH ácido de la muestra final indica que se ha producido HDC, ya que se parte de una disolución acuosa con TCE con un pH entre 6,5 y 7,5. El análisis de cloruros ha de corresponderse con la estequiometría de la reacción:



Así, el pH obtenido al final de cada reacción oscila entre 2,23 y 2,44. Por otro lado, no se han detectado productos secundarios en los análisis cromatográficos realizados. El balance de materia calculado en función de los cloruros cierra en un porcentaje superior al 85% en todos los casos, confirmándose así que se produce la reacción de HDC predicha y que no se forman productos clorados secundarios. Asimismo, este balance nos indica que la concentración medida del organoclorado en disolución es la verdadera y que no existen errores importantes en su medición debido a su adsorción sobre el soporte.

Se ha comprobado experimentalmente que para la HDC de TCE sobre Pd/C el producto principal dechlorado es etano (cerrando el balance de materia en un porcentaje superior al 80%), mientras que la concentración de eteno cierra el balance en un porcentaje inferior al 1%, asegurándose la ausencia de productos clorados.

5.3.5 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TTCE

Como en el caso anterior, se han obtenido los valores de concentración y conversión para distintos tiempos de la reacción. Se calcula también k_w para cada temperatura y la E_a .

La medida de la concentración de TTCE con el tiempo se ha analizado mediante GC/ECD. Además, se ha medido el contenido en cloruros y el pH de la muestra final.

En la Figura 5.3 se puede observar la cinética de la HDC de TTCE de manera cualitativa (los datos experimentales son los puntos en la gráfica), así como el ajuste realizado para una cinética de primer orden (líneas de ajuste). Las concentraciones iniciales del organoclorado varían entre 0,75 mM para 50°C y 1 mM para 20°C. Para todas las temperaturas, se alcanza una conversión total para 150 min, llegándose a concentraciones inferiores a $1,35 \cdot 10^{-5}$ mM (límite de detección para este compuesto en el GC/ECD). El ajuste cinético realizado es muy bueno en todos los casos, excepto para 20°C, donde puede observarse una cierta discrepancia.

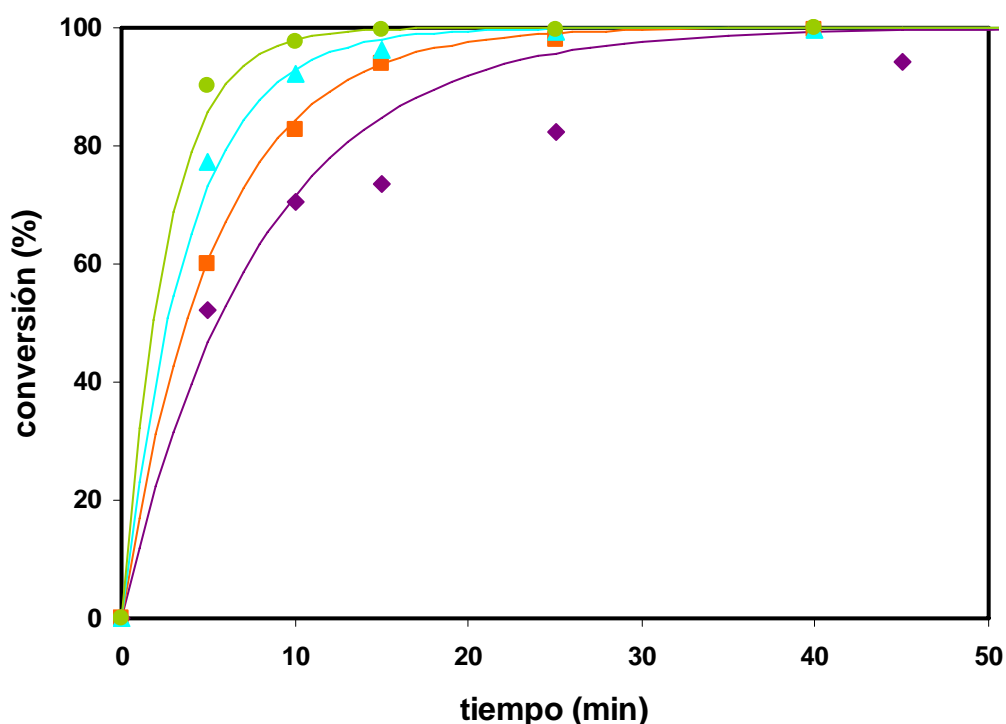


Figura 5.3. Cinética de la HDC de TTCE sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

Se exponen a continuación las constantes cinéticas intrínsecas en función de la masa de catalizador para cada temperatura (con su correspondiente R^2), así como el tiempo de vida medio de TTCE ($t_{1/2}$).

Tabla 5.5. Constantes cinéticas intrínsecas para la HDC de TTCE con Pd/C (5% Pd)

$T = 20^{\circ}\text{C}$		$T = 30^{\circ}\text{C}$		$T = 40^{\circ}\text{C}$		$T = 50^{\circ}\text{C}$	
k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$5,3 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$7,7 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$1,1 \cdot 10^{-1}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$1,6 \cdot 10^{-1}$
R^2	0,983	R^2	0,998	R^2	0,990	R^2	0,980
$t_{1/2}$ (min)	5,0	$t_{1/2}$ (min)	3,8	$t_{1/2}$ (min)	2,7	$t_{1/2}$ (min)	1,8

El ajuste de Arrhenius se expone en la figura siguiente, de donde se obtienen:

$$E_a = 31,01 \text{ kJ/mol}; k_{w,0} = 1,78 \cdot 10^4 \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

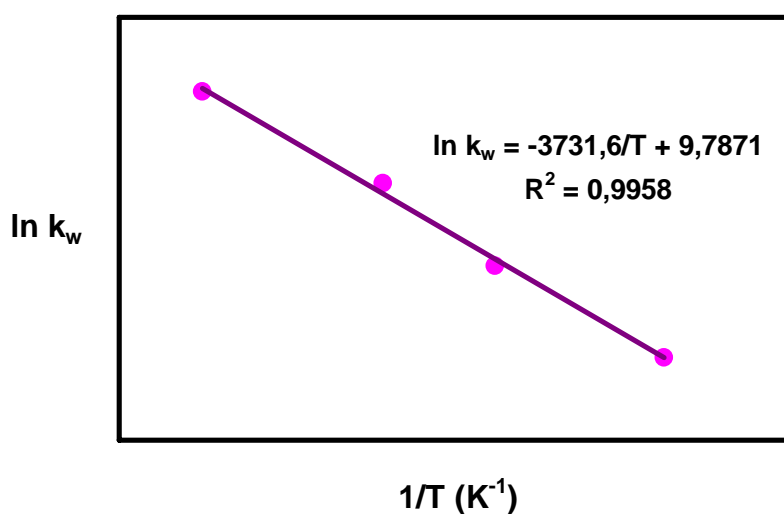
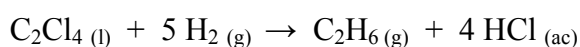


Figura 5.4. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TTCE sobre Pd/C (ESCAT 142)

En este caso, el análisis de cloruros ha de corresponderse con la estequiometría de la reacción:



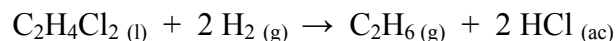
El pH obtenido tras cada reacción oscila entre 2,87 y 3,18. El balance de materia calculado en función de los cloruros finales indica que en todos los casos la HDC se produce correctamente y no se forman productos finales clorados (como se ha comprobado en los cromatogramas), ya que estos balances cierran con un porcentaje superior al 95%.

Cabe destacar en este punto que, durante los primeros intervalos de la HDC de TTCE para todas las temperaturas utilizadas, se ha observado TCE como producto secundario. Sin embargo, la selectividad de la reacción hacia este compuesto no ha sobrepasado en ningún caso el 0,5% de la cantidad de TTCE reaccionada. Además, se observa formación de TCE hasta los 45 min para 20°C, 15 min para 30°C y 10 min para 40°C y 50°C, desapareciendo completamente después de estos tiempos. En la bibliografía se indican resultados similares [Concibido y cols., 2005], donde se indica que para la HDC de TTCE en un disolvente con un porcentaje superior al 50% en agua, sobre Pd/C, se produce TCE en una cantidad muy pequeña como producto intermedio, desapareciendo completamente durante la reacción.

5.3.6 Resultados experimentales: cinética de la HDC de DCA

Como en el caso anterior, se han obtenido los valores de concentración y conversión para distintos tiempos de la reacción. De manera cualitativa, se puede observar en la Figura 5.5 que, a las 3 temperaturas estudiadas, la conversión de DCA es muy pequeña, menor del 12%. Este descenso en la concentración de DCA es debido a la adsorción del organoclorado sobre el carbón activo del catalizador. Se ha trabajado con concentraciones iniciales del organoclorado de 58 mM (5700 ppm) para 40°C y 93 mM (9200 ppm) para 20°C.

Para comprobar que no se ha producido realmente HDC, se toman en cuenta los valores de pH finales de las muestras para las distintas temperaturas y el análisis de cloruros. En este caso, la reacción de HDC debería ser:



El pH final obtenido para las 3 temperaturas se encuentra entre 6,2 y 6,8, y el análisis de cloruros en las disoluciones finales indica que no hay presencia de los mismos. Asimismo, no se han observado productos secundarios en los análisis por GC/ECD. Por tanto, no se han calculado los parámetros cinéticos ni la ley de Arrhenius.

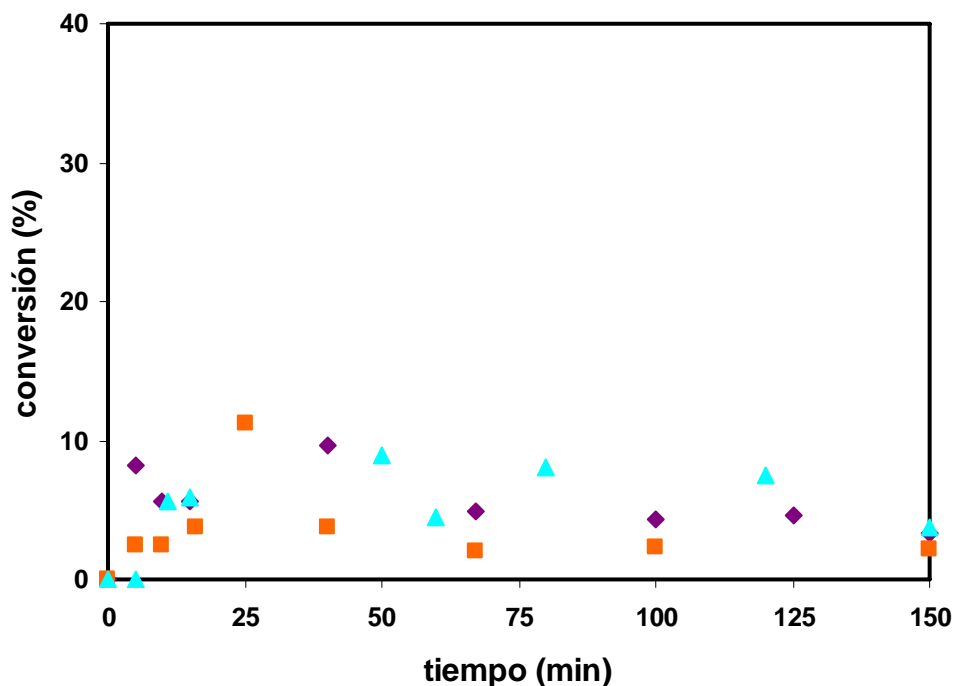


Figura 5.5. Cinética de la HDC de DCA sobre Pd/C (ESCAT 142). 20°C (◆); 35°C (■); 42°C (▲)

5.3.7 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCM

Como en los casos anteriores, se han obtenido los valores de concentración y conversión para distintos tiempos de la reacción. Se calculan también las k_w para cada temperatura y la E_a .

Experimentalmente, se ha seguido la reacción mediante la conversión de TCM con el tiempo y la medida del pH y contenido en cloruros de la muestra final, para obtener una estimación del balance de materia.

De manera cualitativa, se puede observar en la figura siguiente la cinética de la HDC de TCM (los datos experimentales son los puntos en la gráfica), así como el ajuste realizado para una cinética de primer orden (líneas de ajuste). Las concentraciones iniciales del organoclorado varían entre 0,95 mM para 50°C y 3 mM para 20°C.

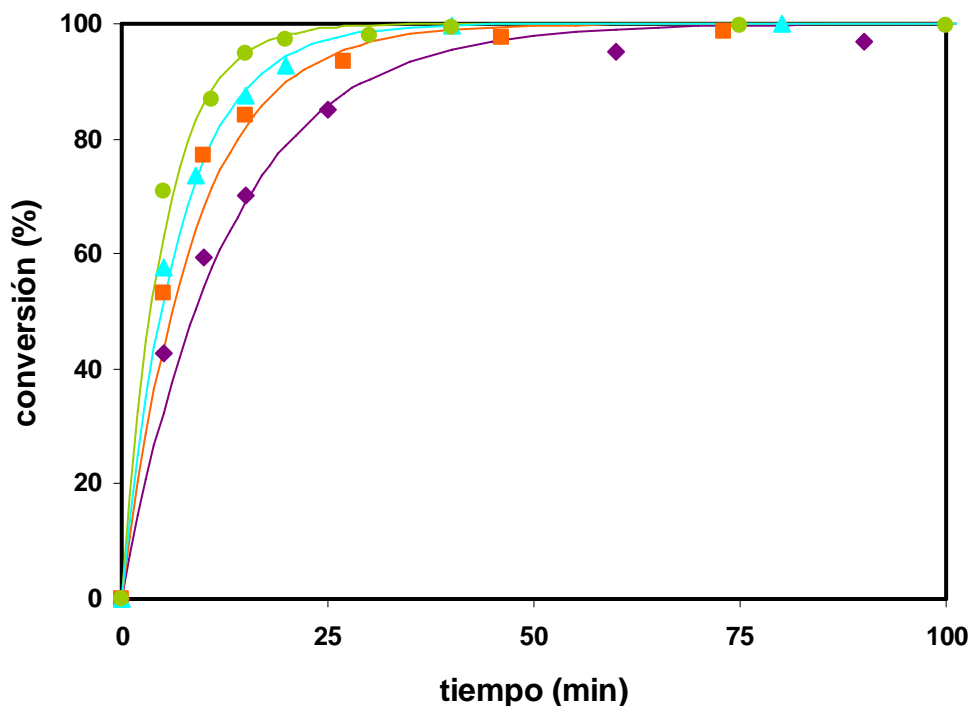


Figura 5.6. Cinética de la HDC de TCM sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. $T = 20^{\circ}\text{C}$ (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

Para 20°C , se alcanza una conversión final del 99% al cabo de 150 min. Para el resto de temperaturas, la conversión es total, llegándose a concentraciones inferiores a $1,4 \cdot 10^{-5}$ mM (límite de detección para este compuesto en el GC/ECD). El ajuste cinético realizado no presenta grandes discrepancias respecto a los datos cinéticos. Se exponen a continuación las constantes cinéticas intrínsecas y $t_{1/2}$ para el TCM.

Tabla 5.6. Constantes cinéticas intrínsecas para la HDC de TCM con Pd/C (5% Pd)

$T = 20^{\circ}\text{C}$		$T = 30^{\circ}\text{C}$		$T = 40^{\circ}\text{C}$		$T = 50^{\circ}\text{C}$	
k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$3,3 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$4,6 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$6,1 \cdot 10^{-2}$	k_w ($\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$8,2 \cdot 10^{-2}$
R^2	0,980	R^2	0,940	R^2	0,993	R^2	0,982
$t_{1/2}$ (min)	9,0	$t_{1/2}$ (min)	6,0	$t_{1/2}$ (min)	4,8	$t_{1/2}$ (min)	3,5

El ajuste de Arrhenius se expone en la figura siguiente, resultando:

$$E_a = 24,67 \text{ kJ/mol}; k_{w,0} = 8,17 \cdot 10^2 \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

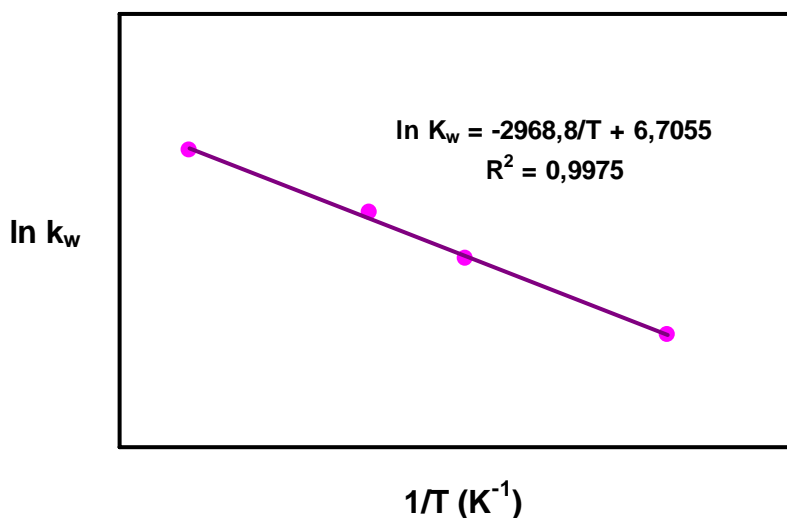
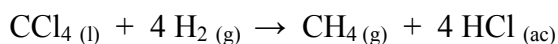
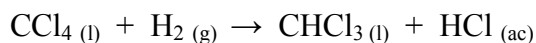


Figura 5.7. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TCM sobre Pd/C (ESCAT 142)

En cuanto al pH de las muestras finales, se han obtenido valores entre 2,89 y 3,11. El análisis de cloruros ha de corresponderse con la estequiometría de la reacción:



El balance de materia en función de los cloruros finales indica que en todos los casos el producto mayoritario de la HDC es metano, ya que estos balances cierran en un porcentaje superior al 85%. Sin embargo, existe una cierta formación de CLF, de acuerdo con:



$$\text{Selectividad} = (C_{\text{CHCl}_3, t} - C_{\text{CHCl}_3, 0}) / (C_{\text{CCl}_4, 0} - C_{\text{CCl}_4, t}) * 100$$

Donde todas las concentraciones se expresan en mM. El límite de detección en el GC/ECD para el CLF es de $6,6 \cdot 10^{-5}$ mM. Analizando la concentración del compuesto para todos los tiempos de la reacción para las cuatro temperaturas estudiadas, se ha encontrado que la selectividad del TCM hacia el CLF nunca sobrepasa el 7%, produciéndose un aumento paulatino de la cantidad de CLF formada según transcurre la HDC y sin que esta cantidad de CLF formada desaparezca al final (150 min), cuando todo el TCM se ha transformado.

Otros autores han observado también la producción de CLF como producto intermedio de la HDC de TCM. Así, Lowry y Reinhard [1999] observaron en la HDC de TTCE, TCE y TCM, entre otros compuestos, en un reactor discontinuo agitado sobre Pd/Al₂O₃ y sobre Pd

metálico, partiendo de una concentración de 4,6 μM de TCM, que el CLF formado como producto secundario era un 20% del TCM inicial. El CLF no desapareció al final de la reacción, siendo su cinética de HDC mucho más lenta que la de los otros clorados (73 min de vida media). El 60% del TCM inicial se transforma en metano.

También se ha observado que el CLF es menos susceptible de sufrir HDC que otros compuestos. En un trabajo con agua subterránea contaminada con TTCE, TCE, TCM, c-DCE, t-DCE y CLF, en un lecho fijo sobre Pd/Al₂O₃, se encontró que todos se hidródecloran de una manera rápida, excepto el CLF que reacciona aproximadamente a la mitad de velocidad [McNab y Ruiz, 1998]. Se ha demostrado que la HDC de CLF es mucho más lenta que la HDC de TCM, degradándose el TCM en cuestión de minutos y el CLF en una hora, sobre Pd metálico en un reactor discontinuo [Muftikian y cols., 1995].

Existen trabajos en la bibliografía donde se buscan las condiciones óptimas para transformar selectivamente el TCM en CLF, ya que el TCM es un compuesto peligroso que será probablemente prohibido en un futuro próximo, mientras que el CLF presenta un elevado valor comercial, ya que interviene en la producción de teflón. En este caso, se trabaja con disoluciones de TCM puro en una columna de burbujeo sobre Pd/C, condiciones muy diferentes a las estudiadas en esta Tesis [Gómez-Sainero y cols., 2002a; 2002b].

5.3.8 Resultados experimentales: cinética de la HDC de PCP

Como en los casos anteriores, se han obtenido los valores de concentración y conversión para distintos tiempos de la reacción. Se calcula k_w para cada temperatura y la E_a .

Experimentalmente, se ha seguido la reacción mediante la conversión de PCP con el tiempo y la medida del pH de la muestra final y de su contenido en cloruros para obtener una estimación del balance de materia.

De manera cualitativa, se puede observar en la Figura 5.8 la cinética de la HDC de PCP (los datos experimentales son los puntos en la gráfica), así como el ajuste realizado para una cinética de primer orden (líneas de ajuste). Las concentraciones iniciales del organoclorado varían entre $9,2 \cdot 10^{-3}$ mM para 50°C y $2,3 \cdot 10^{-2}$ mM para 20°C. Su límite de solubilidad a 20°C es $5,3 \cdot 10^{-2}$ mM.

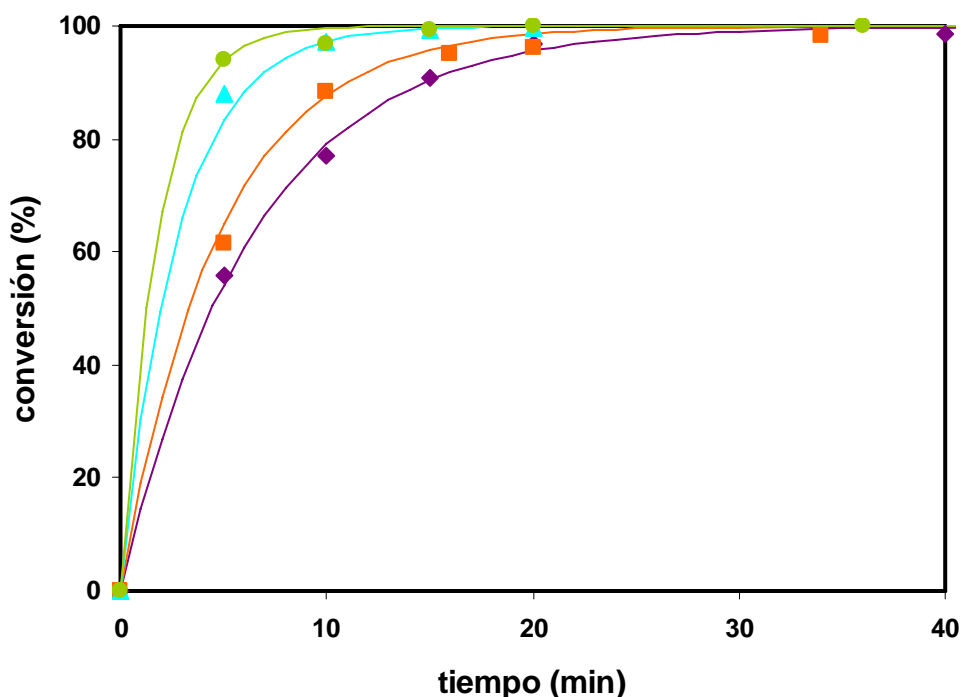


Figura 5.8. Cinética de la HDC de PCP sobre Pd/C (ESCAT 142) y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

En este caso, la cinética de la HDC es mucho más rápida que para los otros compuestos. El PCP se degrada completamente para todas las temperaturas en un tiempo inferior a 50 minutos. Los ajustes cinéticos concuerdan muy bien con los datos experimentales. Para todas las temperaturas, se llega a concentraciones inferiores a $5,3 \cdot 10^{-6}$ mM (límite de detección para este compuesto en el GC/ECD). Al tratarse del compuesto que reacciona más rápidamente y con menores concentraciones, se ha visto en el capítulo anterior que existe una cierta limitación en la cinética de la reacción debido a los efectos difusionales.

Tabla 5.7. Constantes cinéticas para la HDC de PCP con Pd/C (5% Pd)

<i>T = 20°C</i>		<i>T = 30°C</i>		<i>T = 40°C</i>		<i>T = 50°C</i>	
<i>k_w (l g⁻¹ s⁻¹)</i>	6,5·10 ⁻²	<i>k_w (l g⁻¹ s⁻¹)</i>	8,8·10 ⁻²	<i>k_w (l g⁻¹ s⁻¹)</i>	1,5·10 ⁻¹	<i>k_w (l g⁻¹ s⁻¹)</i>	2,3·10 ⁻¹
<i>R²</i>	0,996	<i>R²</i>	0,995	<i>R²</i>	0,992	<i>R²</i>	0,990
<i>t_{1/2} (min)</i>	4,5	<i>t_{1/2} (min)</i>	3,3	<i>t_{1/2} (min)</i>	2,0	<i>t_{1/2} (min)</i>	1,25

El ajuste de Arrhenius se expone en la figura siguiente, obteniéndose:

$$E_a = 34,52 \text{ kJ/mol}; k_{w,0} = 8,8 \cdot 10^4 \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

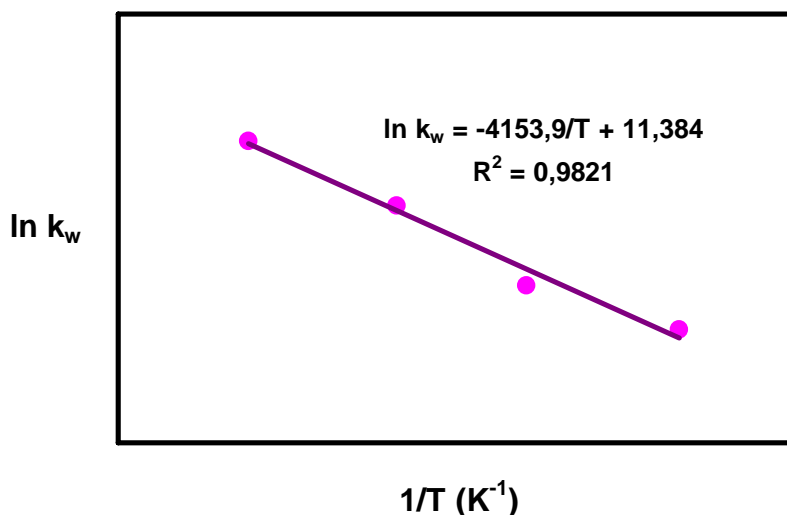
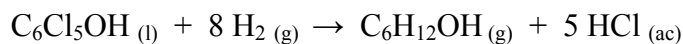


Figura 5.9. Ajuste de Arrhenius para la HDC de PCP sobre Pd/C (ESCAT 142)

En este caso hay que considerar la ligera influencia de las limitaciones por transferencia de materia en la capa límite L-S, por lo que, aunque se ha obtenido un modelo cinético de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de PCP, la constante cinética calculada para cada temperatura puede no corresponderse totalmente con la constante cinética intrínseca, tratándose de la k_{global} , donde intervienen la suma de la cinética de los fenómenos físicos y de la cinética intrínseca de la reacción.

En cuanto al pH de las muestras finales, se han obtenido valores entre 3,12 y 3,84. El análisis de cloruros ha de corresponderse con la estequiometría de la reacción:



El balance de materia calculado en función de los cloruros finales indica que en todos los casos el producto mayoritario de la reacción es ciclohexanol ya que estos balances cierran en un porcentaje superior al 95% [Felis y cols., 1999; Roy y cols., 2004; Silva y cols., 2007]. Por otro lado, no se han detectado productos secundarios en los cromatogramas realizados.

5.3.9 Comparación y discusión de los resultados

Como resumen de los apartados anteriores, se puede concluir que para todos los compuestos estudiados, excepto el DCA, se produce HDC bajo las condiciones experimentales de esta investigación. El compuesto que sufre la HDC más rápida es el PCP, seguido del TTCE, después el TCM y la HDC más lenta la experimenta el TCE. Dichos compuestos se degradan completamente, alcanzándose en todos los casos y para todas las temperaturas conversiones superiores al 99% en el tiempo de reacción estudiado. Para establecer una comparación entre las cinéticas de los compuestos individuales, se exponen las constantes cinéticas de pseudo-primer orden calculadas y los tiempos de vida medios.

Tabla 5.8. Constantes cinéticas ($l\ g^{-1}\ s^{-1}$) de la HDC de TCE, TCM, TTCE y PCP con Pd/C (5% Pd)

<i>COMPUESTO</i>	k_w (20°C)	k_w (30°C)	k_w (40°C)	k_w (50°C)
<i>TCE</i>	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
<i>TCM</i>	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$
<i>TTCE</i>	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
<i>PCP</i>	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$

Tabla 5.9. Tiempos de vida medios (min) de la HDC de TCE, TCM, TTCE y PCP con Pd/C (5% Pd)

<i>COMPUESTO</i>	$t_{1/2}$ (20°C)	$t_{1/2}$ (30°C)	$t_{1/2}$ (40°C)	$t_{1/2}$ (50°C)
<i>TCE</i>	14,5	9,7	7,7	5,1
<i>TCM</i>	9,0	6,0	4,8	3,5
<i>TTCE</i>	5,0	3,8	2,7	1,8
<i>PCP</i>	4,5	3,3	2,0	1,3

Asimismo, en la Tabla 5.10 se presentan los valores de las energías de activación (E_a) y del factor preexponencial ($k_{w,0}$) para los compuestos objeto de estudio sobre Pd/C.

Tabla 5.10. E_a y $k_{w,0}$ de la HDC de TCE, TCM, TTCE y PCP con Pd/C (5% Pd)

<i>COMPUESTO</i>	E_a (kJ/mol)	$k_{w,0}$ ($l\ g^{-1}\ s^{-1}$)
<i>TCE</i>	30,35	$4,60 \cdot 10^3$
<i>TCM</i>	24,67	$8,17 \cdot 10^2$
<i>TTCE</i>	31,01	$1,78 \cdot 10^4$
<i>PCP</i>	34,52	$8,80 \cdot 10^4$

En la introducción de este capítulo han sido expuestos los resultados obtenidos en distintos trabajos sobre la HDC de TCE, TCM y TTCE, consiguiéndose una conversión superior al 90% en todos los casos sobre catalizadores de Pd/C. La HDC en fase acuosa de PCP no ha sido estudiada sobre Pd/C, pero sí sobre otros catalizadores, obteniéndose una elevada conversión de PCP sobre Ru/C [Felis y cols., 1999] y sobre Pd/Al₂O₃ [Roy y cols., 2004]. Respecto al DCA, no se han encontrado referencias de su HDC sobre un catalizador de Pd/C, pero sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃ se ha observado en varios trabajos que no se produce su HDC [Kopinke y cols., 2003; Lowry y Reinhard, 1999; McNab y cols., 2000; McNab y Ruiz, 1998].

En cuanto al balance de materia y los productos de la HDC de TCE y TTCE, se ha obtenido como producto final de la reacción etano en distintos trabajos de la bibliografía y sobre distintos catalizadores, no observándose productos secundarios clorados [Lowry y Reinhard, 1999; Lowry y Reinhard, 2000; Nutt y cols., 2006; Schreier y Reinhard, 1995; Schüth y cols., 2000].

Por último, las energías de activación obtenidas tienen valores similares a las encontradas en la bibliografía, demostrándose así la pequeña o nula influencia de las limitaciones por transferencia de materia en la HDC de nuestros compuestos. Así, en la HDC de 1,1,2-tricloroetano se ha obtenido, para temperaturas entre 16 – 38°C, un valor de $E_a = 29 - 38$ kJ/mol, utilizando entre 0,05 – 0,5 g de Pd/C (5% Pd) [Kovenklioglu y cols., 1992]. En cuanto a los valores obtenidos en la HDC de estos compuestos en fase gas sobre Pd/Al₂O₃, nos encontramos con $E_a = 55,1$ kJ/mol para TTCE, dentro de un intervalo encontrado en la bibliografía entre 17 – 50 kJ/mol y 41,1 kJ/mol para diclorometano [López, 2004].

5.4 Estudios cinéticos de mezclas

5.4.1 Introducción

Los compuestos organoclorados objeto de estudio en este apartado son los siguientes: TCM (policlorometano); TCE y TTCE (policloroetilenos) y DCA (policloroetano). Aunque el PCP también se ha estudiado en esta Tesis, en este apartado no ha sido utilizado debido a su baja solubilidad a T ambiente (14 ppm a 20°C) y a su rápida HDC. Además, el PCP proviene de usos muy característicos, y no es habitual encontrarlo en mezclas con el resto de clorados. Por otra parte, las mezclas TCE-TTCE-DCA se pueden encontrar fácilmente en efluentes de actividades relacionadas con la limpieza de metales. Asimismo, las mezclas TTCE-TCM pueden darse en aguas residuales producidas en la fabricación de compuestos clorados.

5.4.2 Condiciones de operación

La determinación de los datos cinéticos para las mezclas de estos compuestos se ha realizado con 500 ml de volumen de la disolución de organoclorados (cuyas concentraciones de partida son en torno a 100 ppm para cada compuesto), 400 r.p.m. de agitación, 5 bar de H₂ y 20°C, llevándose a cabo la reacción de forma aproximadamente isotérmica. A esta temperatura, la conversión de los reactivos es apreciable (las conversiones no son excesivamente altas) y el catalizador opera de forma estable (temperatura suficientemente baja como para que no haya una rápida desactivación). Asimismo, se han empleado 20 mg de catalizador Pd/C (ESCAT 142, 5% Pd). El tiempo de reacción oscila entre 2 h 30 min y 4 h.

5.4.3 Resultados experimentales

Según se observa en la Tabla 5.11, se han realizado experimentos con los compuestos individuales (excepto DCA), con todas las combinaciones posibles de 2 compuestos y de 3 compuestos y con la mezcla de los 4 compuestos. Se han medido las concentraciones de TCM, TCE, TTCE y DCA para distintos tiempos de reacción con el GC/ECD, calculándose las conversiones de cada compuesto. Las concentraciones iniciales de los compuestos han sido las siguientes: entre 0,2 – 0,3 mM para TCM; 0,4 – 0,6 mM para TCE; 0,6 – 0,7 mM para TTCE y 1,3 – 1,6 mM para DCA.

Tabla 5.11. Nomenclatura de los experimentos realizados con mezclas de los compuestos

<i>EXPERIMENTO</i>	<i>COMPUESTO/S</i>	<i>EXPERIMENTO</i>	<i>COMPUESTOS</i>
A	TCM	H	TCE + DCA
B	TCE	I	TTCE + DCA
C	TTCE	J	TCM + TCE + TTCE
D	TCM + TCE	K	TCM + TCE + DCA
E	TCM + TTCE	L	TCM + TTCE + DCA
F	TCM + DCA	M	TCE + TTCE + DCA
G	TCE + TTCE	N	TCM + TCE + TTCE + DCA

Para observar los posibles efectos de inhibición entre los distintos compuestos, a continuación se exponen las gráficas de la HDC para cada uno de los 4 compuestos estudiados, reaccionando de manera individual y acompañados por uno o más compuestos.

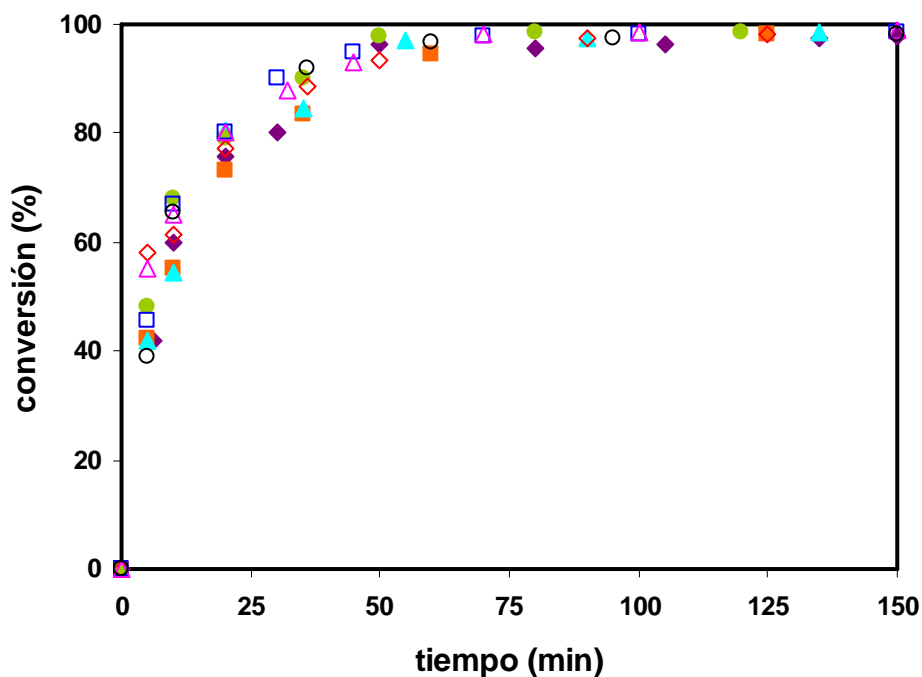


Figura 5.10. Cinética de la HDC de TCM sobre Pd/C en las mezclas de compuestos. TCM (◆); TCM + TCE (■); TCM + TTCE (▲); TCM + DCA (●); TCM + TCE + TTCE (◇); TCM + TCE + DCA (□); TCM + TTCE + DCA (△); TCM + TCE + TTCE + DCA (○)

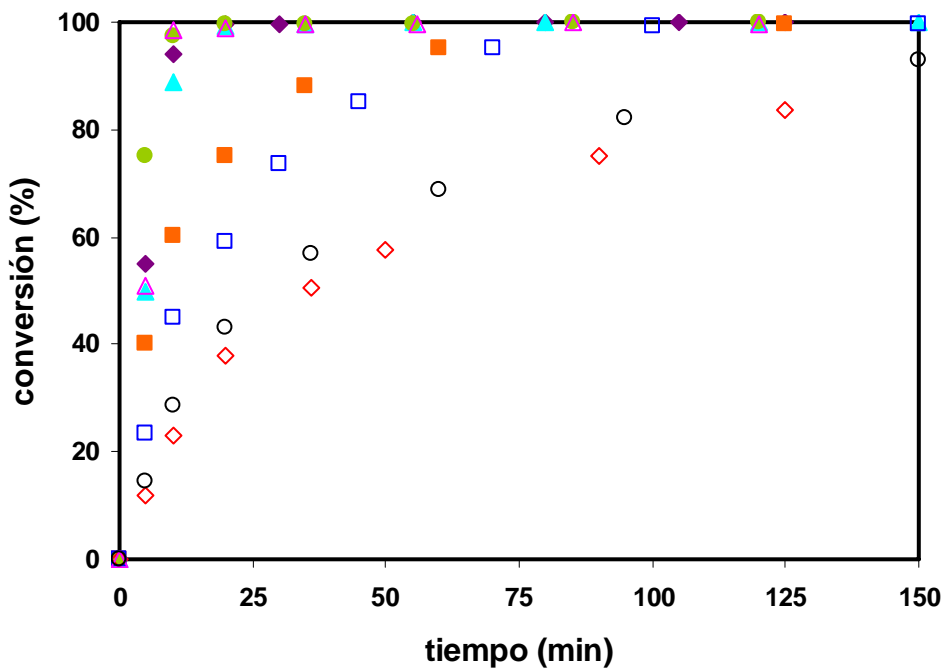


Figura 5.11. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C en las mezclas de compuestos. TCE (◆); TCE + TCM (■); TCE + TTCE (▲); TCE + DCA (●); TCE + TCM + TTCE (◇); TCE + TCM + DCA (□); TCE + TTCE + DCA (△); TCE + TCM + TTCE + DCA (○)

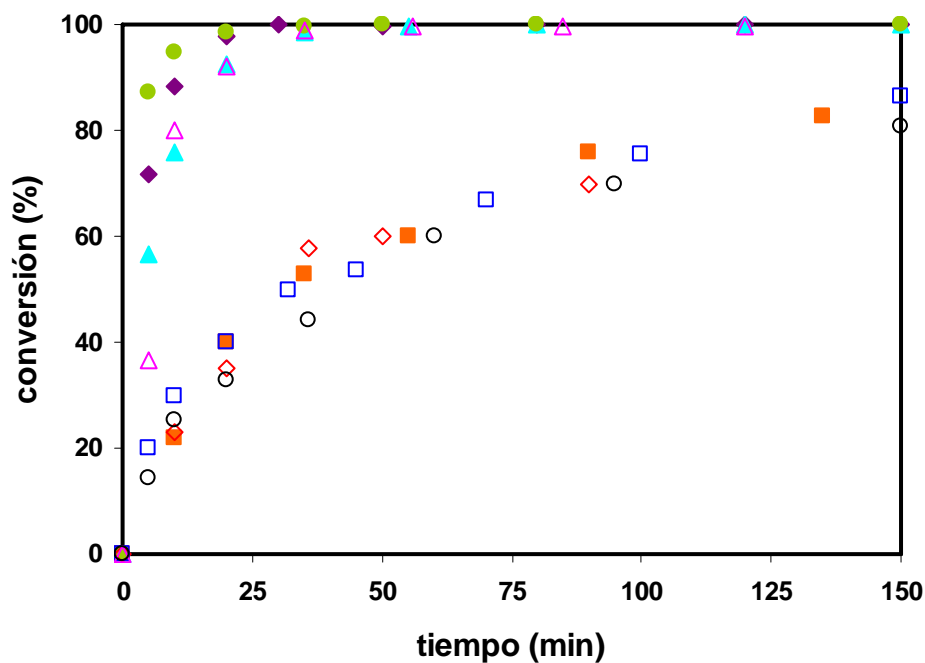


Figura 5.12. Cinética de la HDC de TTCE sobre Pd/C en las mezclas de compuestos. TTCE (◆); TTCE + TCM (■); TTCE + TCE (▲); TTCE + DCA (●); TTCE + TCM + TCE (◇); TTCE + TCM + DCA (□); TTCE + TCE + DCA (△); TTCE + TCM + TCE + DCA (○)

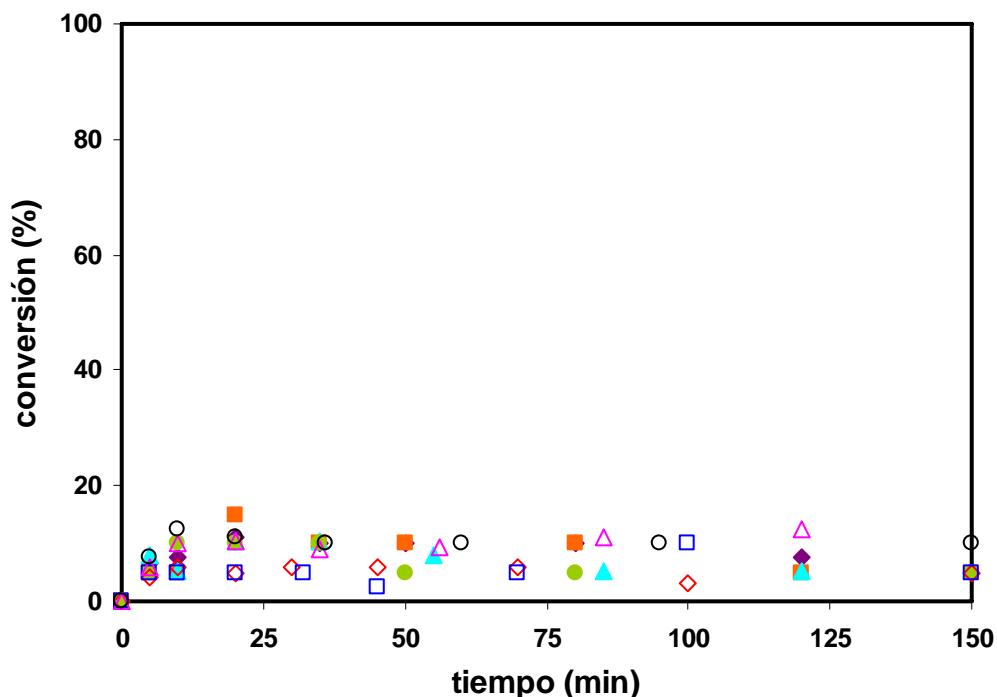


Figura 5.13. Cinética de la HDC de DCA sobre Pd/C en las mezclas de compuestos. DCA (◆); DCA + TCM (■); DCA + TCE (▲); DCA + TTCE (●); DCA + TCM + TCE (◇); DCA + TCM + TTCE (□); DCA + TCE + TTCE (△); DCA + TCM + TCE + TTCE (○)

De manera cualitativa, se puede observar que los distintos compuestos experimentan distintos fenómenos de inhibición, como se discute a continuación.

Para el TCM, no existen apenas diferencias cinéticas cuando su HDC se produce individual o conjuntamente. Esto indica que el resto de los compuestos organoclorados no ejercen influencia apreciable en su velocidad de HDC.

TCE y TTCE experimentan comportamientos similares. Su cinética individual no varía cuando ambos se hidrodécloran juntos, se hidrodécloran con DCA o juntos y con DCA. Para ambos compuestos, los fenómenos de inhibición aparecen y son importantes siempre que el TCM se encuentra en el medio de reacción, impidiendo en muchos casos que la conversión de estos compuestos sea completa.

Para el DCA, en ninguno de los casos probados se produce su HDC, ni de manera individual ni en mezclas, y la adsorción sobre el carbón activo no experimenta grandes fluctuaciones cuando está solo o cuando está con otro compuesto (su conversión es siempre inferior al 15%).

De la misma manera que se detalló en la cinética de los compuestos individuales, se ha comprobado también para las mezclas si el valor del pH de la muestra final es coherente con la reacción de HDC y si el balance de materia a los cloruros es exacto. Se ha supuesto que el DCA no aporta ningún cloruro a la muestra final. Estos datos se exponen en la tabla siguiente:

Tabla 5.12. Valores de pH final y balance de materia según cloruros en las HDC de mezclas

<i>EXPERIMENTO</i>	<i>COMPUESTOS</i>	<i>pH FINAL</i>	<i>BALANCE DE MATERIA SEGÚN CLORUROS</i>
D	TCM + TCE	2,55	100%
E	TCM + TTCE	2,41	95%
F	TCM + DCA	2,92	100%
G	TCE + TTCE	2,34	99,6%
H	TCE + DCA	2,68	100%
I	TTCE + DCA	2,64	86,3%
J	TCM + TCE + TTCE	2,39	93%
K	TCM + TCE + DCA	2,63	100%
L	TCM + TTCE + DCA	2,51	99%
M	TCE + TTCE + DCA	2,29	100%
N	TCM + TCE + TTCE + DCA	2,36	100%

5.4.4 Modelización de los datos cinéticos: Langmuir-Hinshelwood

5.4.4.1 *Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood*

Los modelos cinéticos más empleados para caracterizar el comportamiento de mezclas en hidrodechloración o hidrogenación son los basados en los postulados de Langmuir-Hinshelwood (*LH*) [López y cols., 2003; Ordóñez y cols., 2002], según los cuales la etapa controlante de la reacción ocurre entre los compuestos adsorbidos en el catalizador y el hidrógeno, también adsorbido sobre el catalizador.

Los compuestos clorados se adsorberán sobre centros activos del mismo tipo (de lo contrario no habría fenómenos de inhibición), mientras que el hidrógeno puede adsorberse

sobre los mismos centros activos que los compuestos clorados o sobre otros centros activos. Ya que el hidrógeno posee una gran afinidad por el Pd, la quimisorción de H_2 se considera normalmente disociativa: en la bibliografía existe unanimidad acerca de que la quimisorción de hidrógeno en superficies de Pd reducido es de este tipo [López, 2004]. En cuanto al cloruro de hidrógeno, puesto que éste actúa como un veneno para el catalizador (y no como inhibidor), tal como se demostrará en el Capítulo 6, no parece necesario considerar su influencia en la ecuación cinética.

En el modelo de Langmuir-Hinshelwood (*LH*) se asumen las hipótesis de la isoterma de Langmuir, según las cuales:

- La superficie del catalizador contiene un número constante de centros activos idénticos, es decir, con la misma energía.
- Cada centro activo es capaz de adsorber una sola molécula: quimisorción monocapa.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

Estableciendo el modelo completo de la reacción objeto de estudio, una de las hipótesis asumidas es que la quimisorción se encuentra en su equilibrio durante toda la reacción química catalizada, siendo la etapa limitante la propia reacción química entre las especies adsorbidas. Esta suposición es válida en más del 75% de los casos de reacciones catalizadas heterogéneamente, siempre que la reacción no esté limitada difusionalmente [Fogler, 2006]. La concentración de las especies adsorbidas se puede determinar mediante el equilibrio de adsorción de la isoterma de Langmuir. Se admite también que los productos de reacción y el agua no se adsorben sobre el catalizador y que durante la HDC no se produce desactivación del catalizador.

El modelo de Eley-Rideal no ha sido considerado en nuestro caso, puesto que dicho modelo acepta la hipótesis de que la reacción química se produce entre una especie quimisorbida y una especie en fase fluida. Así, se supondría que el hidrógeno reacciona desde fase gas y no adsorbido, suposiciones que no son congruentes ni con las características químicas del paladio (metal con gran afinidad para adsorber hidrógeno) ni con las del hidrógeno molecular, muy inerte químicamente en ausencia de catalizador.

Dentro del modelo *LH*, nos encontramos con dos variantes: el *modelo LHA* (*Langmuir-Hinshelwood sobre centros activos análogos*), donde se supone que el hidrógeno y los compuestos clorados son quimisorbidos sobre centros activos análogos. Por otro lado, cuando el hidrógeno y los compuestos clorados se adsorben sobre centros activos distintos, se trata del *modelo LHNA* (*Langmuir-Hinshelwood sobre centros activos no análogos*).

Se plantea ahora el *modelo LHA*. La velocidad de reacción del componente *i*, $(-r_i)$, será proporcional a la concentración de dicho compuesto organoclorado *i* y a la concentración de hidrógeno (atómico), ambos adsorbidos sobre la superficie del catalizador. Estos valores se expresan como la fracción de centros activos del catalizador ocupados por el compuesto *i* y por el hidrógeno, θ_i y θ_H respectivamente, y cumplen la ecuación siguiente [Levenspiel 1986; Levenspiel 2004]:

$$(-r_i) = j_i \cdot \theta_i \cdot \theta_H \quad (5.5)$$

Donde j_i es la constante cinética intrínseca de la reacción, y cuenta con las mismas unidades que la velocidad de reacción, es decir, $\text{mmol g}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Los porcentajes de centros activos recubiertos por cada especie clorada y por el hidrógeno se pueden relacionar con las concentraciones de cada reactivo en la fase fluida a través de las constantes de equilibrio de adsorción, K (l/mmol). Esto es así, porque el mecanismo que se describe supone que todas las etapas de adsorción están en equilibrio.

Para los compuestos clorados estudiados, se supone quimisorción asociativa. Teniendo en cuenta que C_i es la concentración del compuesto *i* en cada momento en el medio (mmol/l), se cumple la siguiente igualdad:

$$K_i = \frac{\theta_i}{C_i \cdot \theta} \quad (5.6)$$

Para el hidrógeno, para el que se supone adsorción disociativa, la constante de adsorción viene dada mediante la siguiente expresión:

$$K_H = \frac{\theta_H^2}{C_H \cdot \theta^2} \quad (5.7)$$

En esta expresión, C_H (mM) es la concentración de H_2 disuelto en el medio. El valor θ representa la fracción de centros activos que no están ocupados, cumpliéndose entonces la siguiente relación:

$$\theta + \sum \theta_i + \theta_H = 1 \quad (5.8)$$

Operando con estas cuatro ecuaciones y considerando que cuando reaccionan mezclas de compuestos clorados los compuestos participantes se incluyen en el sumatorio, con valores de i entre 1 y 4, según el número de organoclorados que intervengan en la reacción, se obtiene la ecuación cinética final. Esta ecuación relaciona la velocidad de desaparición del compuesto clorado i con las concentraciones de los distintos reactivos en la fase líquida:

$$-r_i = \frac{j_i \sqrt{K_H C_H} K_i C_i}{\left[1 + \sqrt{K_H C_H} + \sum_{i=1}^4 K_i C_i \right]^2} \quad (5.9)$$

En cuanto al *modelo LHNA*, la ecuación cinética se modifica del siguiente modo:

$$-r_i = \frac{j_i \sqrt{K_H C_H} K_i C_i}{\left(1 + \sqrt{K_H C_H} \right) \left(1 + \sum_{i=1}^4 K_i C_i \right)} \quad (5.10)$$

Teniendo en cuenta que el hidrógeno está presente siempre en exceso en el medio, ya que la presión de hidrógeno se mantiene en todo momento constante en un valor de 5 bar (existe alimentación continua del gas y la velocidad de disolución del mismo en el agua es superior a la de su consumo, como se comprobó en el Capítulo 4), se tiene una concentración constante de H_2 disuelto (límite de solubilidad), y por tanto C_H y K_H son constantes en las ecuaciones anteriores.

Del mismo modo, C_i se expresa en función de la concentración inicial del compuesto ($C_{i,0}$) y de la conversión unitaria (x_i):

$$C_i = C_{i,0} (1 - x_i) \quad (5.11)$$

Agrupando términos y con las nuevas constantes j_i' , K_i' y n , se obtiene:

$$-r_i = \frac{j_i' K_i' C_{i,0} (1-x_i)}{\left[1 + \sum_{i=1}^4 K_i' C_{i,0} (1-x_i)\right]^n} \quad (5.12)$$

Tabla 5.13. Valores de los parámetros j_i' , K_i' y n para los *modelos LHA y LHNA*

<i>MODELO</i>	j_i'	K_i'	n
<i>LHA</i>	$j_i' = \frac{j_i \sqrt{K_H C_H}}{1 + \sqrt{K_H C_H}}$	$K_i' = \frac{K_i}{1 + \sqrt{K_H C_H}}$	2
<i>LHNA</i>	$j_i' = \frac{j_i \sqrt{K_H C_H}}{1 + \sqrt{K_H C_H}}$	K_i	1

Además, en el Capítulo 4 se determinó la ausencia de efectos difusionales y de transmisión de calor que afecten a la cinética.

El siguiente paso es fijar el modelo del reactor. En este caso, se ha trabajado con un reactor discontinuo de mezcla perfecta, cuya ecuación de diseño se expone a continuación, junto con la expresión final que es necesaria para el ajuste de los parámetros mediante el programa Scientist. Este programa está detallado en el Apéndice 2.

$$-r_i = -\frac{V}{W} \frac{dC_i}{dt} \Rightarrow \frac{dx_i}{dt} = \frac{W}{V} \cdot \frac{j_i' K_i' (1-x_i)}{\left[1 + \sum_{i=1}^4 K_i' C_{i,0} (1-x_i)\right]^n} \quad (5.13)$$

Se agrupa el producto de los parámetros: $j_i' K_i' = L_i$ para realizar el ajuste. De este modo, para obtener las constantes cinéticas para la mezcla de i compuestos clorados, se dispondrá de un sistema de i ecuaciones diferenciales con i variables independientes e i variables dependientes. Sin embargo, las variables independientes pueden ser consideradas como una sola: el tiempo real de la reacción. Las variables dependientes son las conversiones de cada compuesto. La solución del ajuste son $(2i + 1)$ parámetros, es decir, los parámetros cinéticos y de adsorción para cada compuesto y la constante de adsorción del hidrógeno, que en este caso ha sido incluida dentro de los parámetros de ajuste. Más detalles acerca del método de ajuste se reflejan en el Apéndice 2.

5.4.4.2 Modelización de los resultados y discusión

Los parámetros cinéticos se han estimado ajustando las expresiones deducidas para la velocidad de reacción (ecuaciones 5.9, 5.10 y 5.13) a los datos obtenidos experimentalmente, empleando un modelo no lineal de minimización del error por mínimos cuadrados en la predicción de las conversiones. Para ello se ha empleado un algoritmo simplex seguido de un algoritmo de minimización Powell. Las ecuaciones diferenciales se han integrado usando el paquete EPISODE. Estas herramientas matemáticas están en el programa comercial Scientist.

En la nomenclatura utilizada el compuesto 1 es TCM, el compuesto 2 TCE, el compuesto 3 TTCE y el compuesto 4 es DCA. La modelización para nuestros resultados se realizó siguiendo los pasos detallados a continuación. En primer lugar, y siguiendo el modelo de la mezcla cuaternaria que aparece en el Apéndice 2, se comenzó el ajuste de los datos cinéticos. En este caso, se tuvieron en cuenta los 4 compuestos implicados en las mezclas y considerando las constantes de adsorción de los 4, para obtener los valores aproximados de las mismas, lo que da una idea del grado de inhibición de cada compuesto.

Como resultado de dicho ajuste, se obtuvieron valores de K_2' , K_3' y K_4' del orden de 10^{-16} l/mmol, indicando que TCE, TTCE y DCA no inhiben la cinética del resto de compuestos. Sin embargo, el valor de K_1' es 10 órdenes de magnitud superior a los valores de las otras constantes de adsorción, con lo que TCM sí podría ser un compuesto inhibidor. Esto concuerda con el análisis cualitativo realizado anteriormente.

Con las conclusiones anteriores, y puesto que el DCA no sufre HDC, parece razonable descartar este compuesto del ajuste a realizar, ya que no produce inhibición sobre el resto y su conversión es tan baja que no es posible ajustar la cinética de su HDC. Por tanto, en una primera simplificación, se pasó al ajuste del modelo cinético utilizando solamente los 3 compuestos de las mezclas que experimentan HDC apreciable, es decir, TCM, TCE y TTCE.

Realizado este ajuste, se repiten de nuevo las conclusiones a las que se había llegado con el primer ajuste, resultando K_2' y K_3' en valores muy pequeños, lo que induce a despreciar la inhibición de TCE y TTCE en la cinética de las mezclas. El valor de K_1' es superior a los valores de K_2' y K_3' , sin embargo, no es posible obtener un buen ajuste de este parámetro debido a una limitación en el cálculo matemático. Para evitar este problema, se realiza una

segunda simplificación, basada en las conclusiones anteriores, realizando el ajuste para los 3 compuestos que sufren HDC (TCM, TCE y TTCE), pero suponiendo que solamente existen efectos de inhibición por parte del TCM. En este caso, K_2' y K_3' desaparecen del modelo, quedando solamente K_1' , L_1 , L_2 y L_3 como parámetros a ajustar. Se pueden ver los modelos de este ajuste simplificado para la mezcla ternaria y una mezcla binaria en el Apéndice 2.

Con esta última simplificación, se obtienen ajustes aceptables para los modelos *LHA* y *LHNA*. La calidad de los ajustes se cuantifica mediante el coeficiente de correlación (R^2). Los resultados obtenidos para ambos modelos se detallan en las tablas siguientes:

Tabla 5.14. Valores de los parámetros y del coeficiente de correlación para el ajuste cinético de la HDC de mezclas TCM(1)-TCE(2)-TTCE(3) con el *modelo LHA*

	$L_1 (l g^{-1} s^{-1})$	$L_2 (l g^{-1} s^{-1})$	$L_3 (l g^{-1} s^{-1})$	$K_1' (l mmol^{-1})$	R^2
<i>1</i>	$3,6 \cdot 10^{-2}$	-----	-----	1,2	0,994
<i>2</i>	-----	$8,1 \cdot 10^{-2}$	-----	-----	0,998
<i>3</i>	-----	-----	$9,9 \cdot 10^{-2}$	-----	0,999
<i>12</i>	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-----	0,5	0,994
<i>13</i>	$3,3 \cdot 10^{-2}$	-----	$8,8 \cdot 10^{-3}$	0,6	0,994
<i>23</i>	-----	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	-----	0,999
<i>123</i>	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,990
<i>MEDIA</i>	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,6	

Ambos modelos predicen valores de los parámetros similares y la calidad de sus ajustes es muy similar. Por tanto, no se puede discriminar entre uno u otro modelo. A esta misma conclusión se llega también en un estudio similar en la bibliografía [Hoffer y cols., 2004], donde ambos modelos son capaces de producir un buen ajuste de los datos cinéticos para la hidrogenación catalítica de dinitrilo sobre un catalizador de Ni tipo Raney en un reactor discontinuo en suspensión.

Tabla 5.15. Valores de los parámetros y del coeficiente de correlación para el ajuste cinético de la HDC de mezclas TCM(1)-TCE(2)-TTCE(3) con el modelo *LHNA*

	$L_1 (l g^{-1} s^{-1})$	$L_2 (l g^{-1} s^{-1})$	$L_3 (l g^{-1} s^{-1})$	$K_1' (l mmol^{-1})$	R^2
1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	-----	-----	1,5	0,995
2	-----	$8,1 \cdot 10^{-2}$	-----	-----	0,998
3	-----	-----	$9,9 \cdot 10^{-2}$	-----	0,999
12	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-----	0,8	0,994
13	$3,3 \cdot 10^{-2}$	-----	$8,8 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,994
23	-----	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	-----	0,999
123	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,990
<i>MEDIA</i>	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,7	

En los trabajos que se exponen a continuación, se ha encontrado que los datos experimentales de las cinéticas de HDC de organoclorados en fase acuosa ajustan mejor en algunos casos a un modelo con centros activos análogos, mientras que otras veces lo hacen para centros no análogos, sin encontrarse una razón definitiva para aceptar uno u otro modelo.

En la bibliografía [Pozan y Boz, 2006], se ajustan los datos a un modelo cinético tipo *LHA* para la HDC en fase acuosa de 2,4-diclorofenol (0,1 M) sobre 0,42 g de Pd/C (1% Pd). En este caso, se asume la quimisorción disociativa para el H_2 y molecular para el organoclorado, siendo la etapa controlante la reacción entre las especies adsorbidas. De manera similar, en un trabajo realizado con la HDC de p-clorofenol sobre Ru/C [Felis y cols., 1999], se acepta el mecanismo *LHA*, siendo la etapa controlante la reacción entre las especies adsorbidas y considerándose la adsorción no disociativa del H_2 , caso un tanto peculiar ya que en el propio estudio se acepta que generalmente la adsorción del gas es disociativa.

La cinética de la HDC en fase acuosa de clorobenceno sobre Pd/C se ha ajustado a un modelo *LHNA*, siendo la quimisorción del H_2 disociativa y la etapa limitante la reacción química superficial [Murena y Gioia, 2004]. Asimismo, la cinética de la HDC de 4-clorofenol sobre Ru-Pd/TiO₂ ha sido ajustada a un modelo *LHNA*, con adsorción no disociativa del gas, siendo la etapa controlante la reacción química [Vaidya y Mahajani, 2004].

En cuanto a los resultados obtenidos en nuestros modelos, hay que considerar que no se puede conocer el valor de j_i (constante cinética de la reacción dentro del modelo propuesto) para TCE ni para TTCE, ya que sus K_i' no se han considerado en el modelo y el valor hallado para L_i engloba el producto de j_i' por K_i' . Sin embargo, según se observa de los valores de L_i , suponiendo que para TTCE y TCE el valor de K_i' incluido dentro del valor de este parámetro no tiene una gran variación de unos casos a otros, la constante cinética media obtenida para ambos compuestos en las mezclas resulta en un valor de aproximadamente 0,5 – 0,6 veces el valor de la misma para los compuestos solos, sufriendo ambos un grado de inhibición similar por parte del TCM (se ha comparado para esta conclusión el valor medio de L_2 y L_3 para las mezclas y el valor de estos parámetros cuando reaccionan solos).

Con los valores obtenidos, se demuestra que el único compuesto capaz de actuar como inhibidor de la HDC de los otros organoclorados, en nuestras mezclas y bajo las condiciones de operación estudiadas, es el TCM, ya que su constante de adsorción tiene un valor próximo a 1, lo que hace que el denominador de las velocidades de reacción (ecuación 5.12) sea superior a 1, reflejándose así la inhibición señalada.

La competitividad entre los compuestos organoclorados podría producirse por los centros activos sobre el catalizador o por los átomos de hidrógeno. Según se ha comprobado en una investigación llevada a cabo sobre la HDC de distintos organoclorados, TTCE, TCE, TCM, etc., con concentraciones iniciales entre 1 – 10 ppm en medio acuoso, sobre Pd/Al₂O₃ con 0,5% en peso de Pd y utilizando tolueno como compuesto que no sufre HDC pero sí compite por los centros activos del catalizador, el tolueno es capaz de inhibir la HDC de TCE en la misma medida que otros compuestos organoclorados que también sufren HDC, de manera que se demuestra que la competitividad entre los compuestos clorados se debe a la lucha por los centros activos y no por las moléculas de hidrógeno [Mackenzie y cols., 2006]. En el mismo trabajo se estudia la mezcla de TTCE, TCE, 1,1-DCE, c-DCE, t-DCE y VC, partiendo de 1 ppm de cada compuesto, llegándose a la conclusión que TTCE y TCE sufren el mismo grado de inhibición por parte de los otros compuestos en la mezcla, siendo su constante cinética 0,6 veces la constante cinética original para el compuesto individual, resultado análogo al nuestro.

En las siguientes figuras se comparan los valores de conversión obtenidos experimentalmente y mediante el *modelo LHA*, observándose una concordancia razonable.

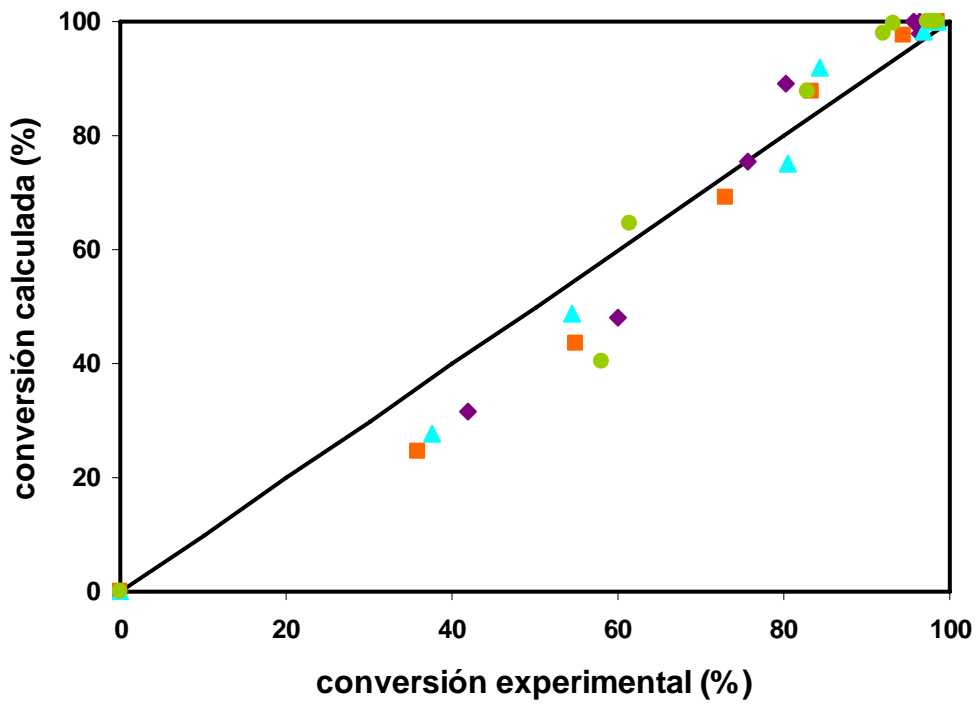


Figura 5.14. Comparación entre la conversión experimental y la predicha por el modelo para el TCM: TCM solo (◆); con TCE (■); con TTCE (▲); con TCE y TTCE (●)

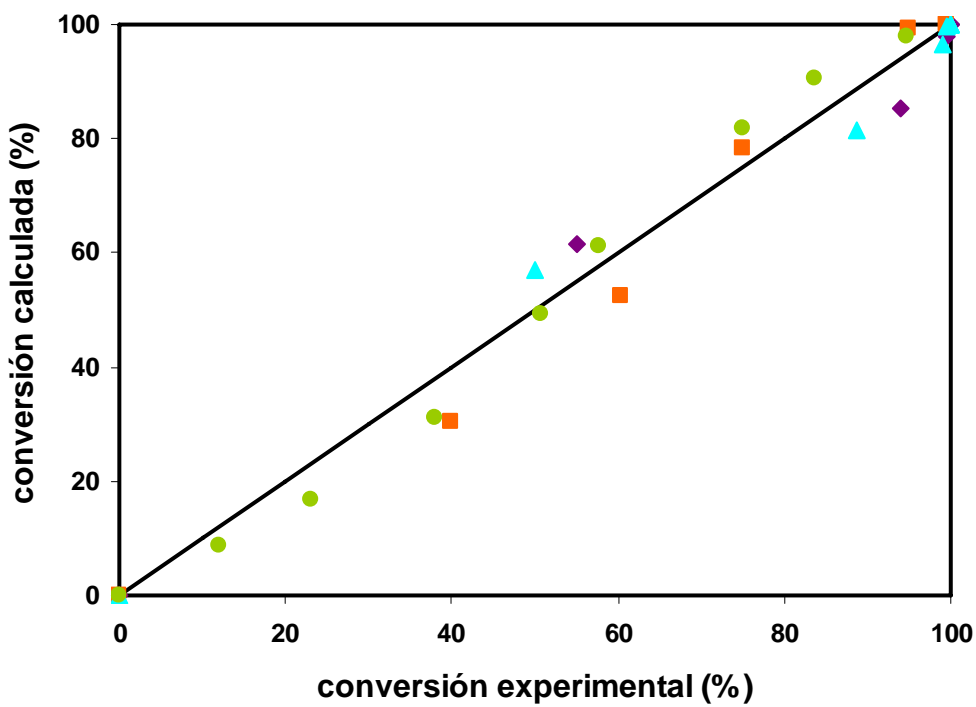


Figura 5.15. Comparación entre la conversión experimental y la predicha por el modelo para el TCE: TCE solo (◆); con TCM (■); con TTCE (▲); con TCM y TTCE (●)

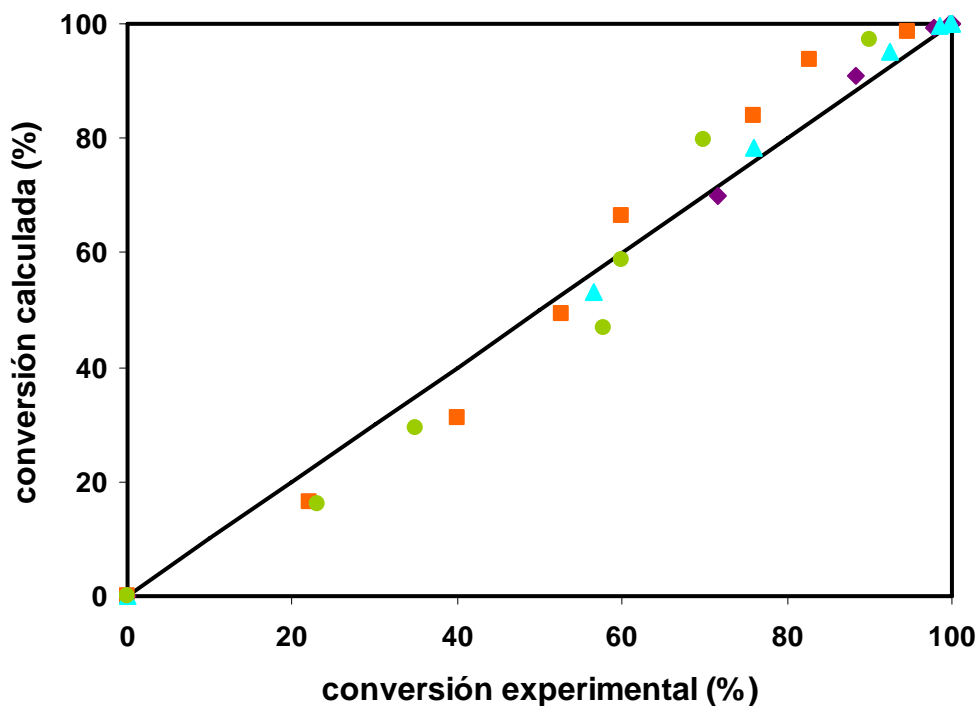


Figura 5.16. Comparación entre la conversión experimental y la predicha por el modelo para el TTCE: TTCE solo (◆); con TCM (■); con TCE (▲); con TCM y TCE (●)

Se comparan ahora los valores experimentales de evolución de la conversión frente al tiempo con los valores teóricos del *modelo LHA*. El ajuste es, en general, satisfactorio.

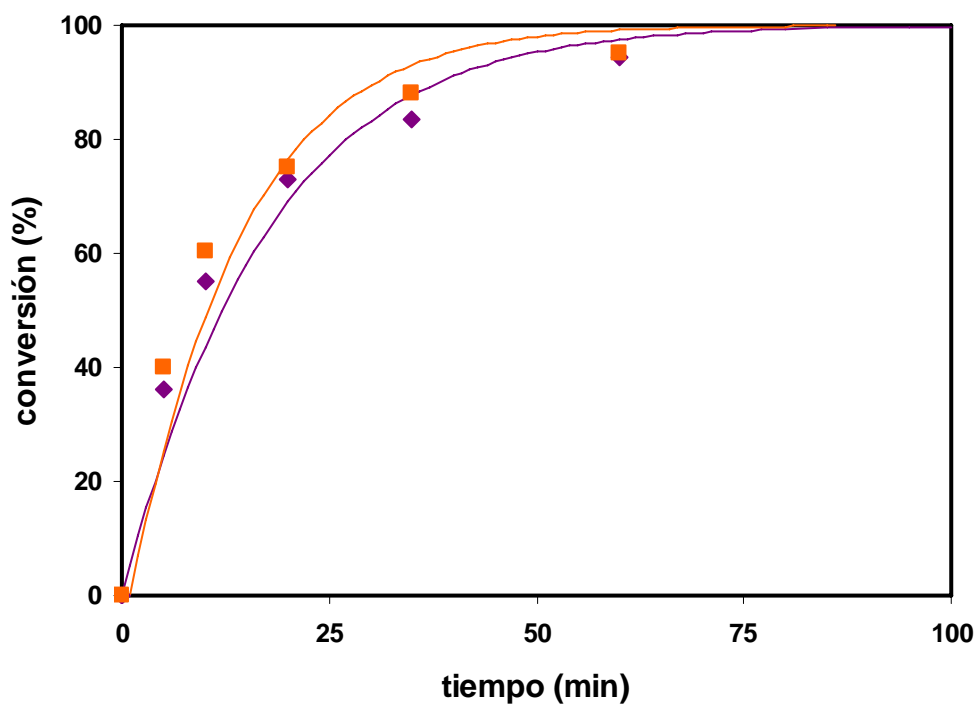


Figura 5.17. Ajuste cinético para la conversión de TCM (◆) y TCE (■) en la mezcla 12

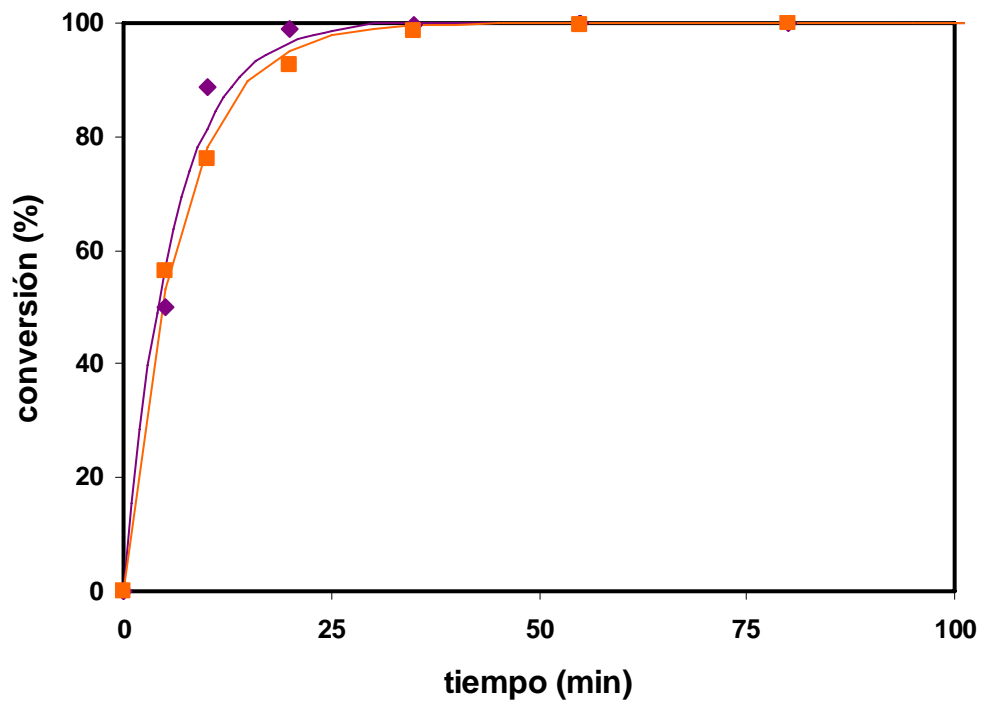


Figura 5.18. Ajuste cinético para la conversión de TCE (◆) y TTCE (■) en la mezcla 23

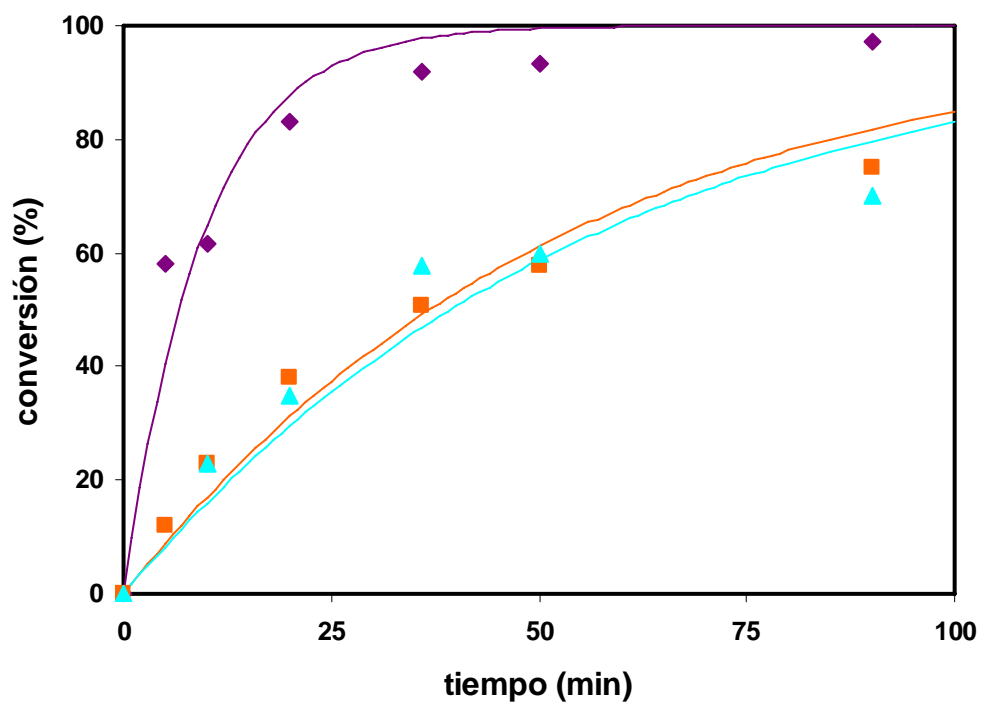


Figura 5.19. Ajuste cinético para la conversión de TCM (◆), TCE (■) y TTCE (▲) en la mezcla 123

6 ESTUDIOS DE ESTABILIDAD DE CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

Tabla 6.1. Estudios de la desactivación de catalizadores de Pd en HDC de clorados en fase acuosa	160
Tabla 6.2. Mecanismos de desactivación catalítica [Bartholomew, 2001]	162
Tabla 6.3. Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ (5% Pd).....	177
Tabla 6.4. Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ (5% Pd) en presencia de Na ₂ CO ₃	179
Tabla 6.5. Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/zeolita Y (0,4% Pd).....	188
Tabla 6.6. Constantes cinéticas para la HDC de TCE con Pd/zeolita (0,4% Pd) en presencia de base	190
Tabla 6.7. Constantes cinéticas $k_{w, Pd}$ (l g Pd ⁻¹ s ⁻¹) en la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/C y Pd/zeolita	195
Tabla 6.8. Constantes desactivación (l g Pd ⁻¹ s ⁻¹) en la HDC de TCE con Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/C y Pd/zeolita	195
Tabla 6.9. Nomenclatura de los experimentos realizados en el estudio de estabilidad de Pd/C	197

6.1 Introducción

En los Capítulos 4 y 5 se han expuesto los estudios de transferencia de materia y cinéticos de la reacción de HDC de distintos organoclorados sobre un catalizador de Pd/C, simulando el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con estos compuestos. La elección del catalizador de Pd/C se realizó en función de su alta actividad catalítica bajo las condiciones de operación de los experimentos. La experimentación de ambos capítulos fue desarrollada íntegramente en un reactor discontinuo agitado (Apartado 3.2.6).

En el presente capítulo, se aborda el estudio de la estabilidad de diferentes catalizadores durante la HDC de compuestos organoclorados, entre ellos el catalizador de Pd/C utilizado hasta el momento, con dos finalidades distintas. Por un lado, se intenta determinar la vida activa del catalizador, es decir, el período de tiempo durante el cual el catalizador mantiene su actividad en unos niveles aceptables para unas condiciones de operación determinadas y el efecto de distintas variables sobre esta vida activa. Por otro lado, si existe pérdida de actividad del catalizador, se busca esclarecer las causas que la provocan. Una vez determinadas estas causas, se podrá prevenir la desactivación o se podrán diseñar técnicas de regeneración que permitan la reutilización de los catalizadores desactivados.

Como en los capítulos anteriores, se trabaja en condiciones similares a las que tendrían efluentes acuosos industriales contaminados con organoclorados, empleando como compuesto modelo el TCE, compuesto con una solubilidad en agua intermedia y uno de los más representativos en los vertidos industriales y en aguas subterráneas. Este mismo compuesto se ha empleado como modelo en varios trabajos de la bibliografía [Lowry y Reinhard, 2000; McNab y Ruiz, 1998; Perrone y cols., 1998; Schüth y cols., 2000].

El estudio de la estabilidad de los catalizadores empleados para la HDC de los efluentes contaminados es básico a la hora de diseñar procesos de tratamiento a gran escala, ya que conocer la vida útil del catalizador es necesario para determinar el tipo de reactor más apropiado para este fin y es fundamental para estudiar la viabilidad económica del proceso.

En la siguiente tabla se exponen los trabajos encontrados en la bibliografía sobre el estudio de la pérdida de actividad de catalizadores de Pd empleados para HDC en fase acuosa.

Tabla 6.1. Estudios de la desactivación de catalizadores de Pd en HDC de clorados en fase acuosa

<i>Compuestos</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Desactivación</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Referencia</i>
Clorobenceno (3 g/l)	Pd en el interior de membrana de PDMS	Ligera desactivación tras varias operaciones. Se atribuye al envenenamiento por cloro adsorbido	Sistema continuo a través de membrana, 21°C, 1 bar	Fritsch y cols., 2003
Tetracloroetano (100 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd)	Estabilidad del catalizador con un sistema de pretratamiento del agua: aireación para eliminar H ₂ S	Agua subterránea real, lecho fijo in-situ	Kopinke y cols., 2003
TCE (3,5 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Pérdida 20% conversión (60 d). H ₂ CO ₃ , SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ no desactivan. pH básico: mayor velocidad. Venenos: HS ⁻ y SO ₃ ²⁻	Lecho fijo, T ambiente, 1,2 bar	Lowry y Reinhard, 2000
TCE (4 ppm), TTCE y TCM (< 1 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Pérdida de 15% eficacia de degradación (30 d). Se desconoce la causa	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (operación 1 año), 3 bar	McNab y cols., 2000
TTCE, TCE y TCM (< 1 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Pérdida de 50% de conversión de TCE (50 h), debido a la composición del agua, H ₂ CO ₃ tiene un efecto negativo	Agua subterránea real. Lecho fijo, 20°C, 2,5 bar	McNab y Ruiz, 1998
TCE (10 ppm)	Pd/C (0,5% Pd)	Pérdida del 27% de conversión (6 h). Causa: HCl (pocas ppm)	Lecho fijo, 21°C, 1 bar	Perrone y cols., 1998
TTCE y TCE (3 ppm)	Pd/C (1% Pd)	Nitrito disminuye velocidad de reacción. Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻ no desactivan. Desactivación total con sulfuro	Tanques de 125 ml agitados. 20°C, 0,1 bar	Schreier y Reinhard, 1995
TCE (3 ppm)	Pd/zeolita Y (1% Pd)	Catalizador resistente al SO ₃ ²⁻ . Pérdida del 10% de conversión (10 d)	Agua subterránea real. Lecho fijo, 20°C, 1 bar	Schüth y cols., 2000
TTCE y TCE (< 5 ppm)	Pd/zeolita Y (0,4% Pd)	No desactivación. H ₂ CO ₃ , SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ no desactivan. Inyección: H ₂ O ₂ cada 42 h: eliminar bacterias productoras de H ₂ S	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (operación 2 años), 1 bar	Schüth y cols., 2004
4-clorofenol (128 g/l)	Pd/C (5% Pd)	Uso de NaOH para eliminar el HCl liberado en la HDC, aceptado como causante de fuerte desactivación	Reactor discontinuo agitado, 20 ml disolución, 20°C, 1 bar	Xia y cols., 2004
2,4-diclorofenol (7,8 g/l)	Pd/Al ₂ O ₃ y Pd/C (1% Pd)	Ligera desactivación Pd/Al ₂ O ₃ y fuerte Pd/C. Causas: 10% lixiviación en Pd/C (HCl); envenenamiento por interacción Cl-Pd: Al ₂ O ₃ estabiliza más el Pd	Reactor discontinuo, 100 ml, 30°C, pH = 8 – 12 (NaOH)	Yuan y Keane, 2003c
2-clorofenol y 2,4-diclorofenol (4,7 g/l)	Pd/Al ₂ O ₃ y Pd/C (1% Pd)	Uso de NaOH: limita la desactivación. Inyección de HCl al inicio: pH < 5, fuerte pérdida actividad Pd/Al ₂ O ₃	Reactor discontinuo agitado, 100 ml, 30°C	Yuan y Keane, 2004a
2,4-diclorofenol (10 g/l)	Pd/Al ₂ O ₃ y Pd/C (1% Pd)	NaOH mejora la HDC final con ambos. Velocidad de HDC sobre Pd/C aumenta al añadir bases: CsOH > KOH > NaOH	Reactor discontinuo agitado, 100 ml, 30°C	Yuan y Keane, 2004b

Como se puede observar en la Tabla 6.1, los estudios de desactivación de los catalizadores en la HDC de cloroalifáticos han sido realizados en su mayoría con TCE, y en algunos casos también TTCE y TCM, como compuestos modelo. En todos los trabajos se ha utilizado una concentración de TCE inferior o igual a 10 ppm, valores típicos encontrados en aguas subterráneas (ver Capítulo 7). El objetivo de este estudio se ha centrado en concentraciones cercanas a la de saturación del clorado en agua (1100 ppm), característica de los efluentes acuosos industriales, estudio que no ha sido abordado aún por otros autores y que tiene gran interés, puesto que para altas concentraciones de organoclorado la HDC va a producir cantidades importantes de HCl y el pH de la disolución va a disminuir de manera drástica (como se ha comprobado en los Apartados 5.3 y 5.4), con los potenciales efectos negativos para el catalizador que esto puede conllevar.

En cuanto a la HDC de cloroaromáticos, la mayoría de los trabajos se centran en mono- y di-clorofenoles, no hallándose ningún estudio para el PCP en fase acuosa, ya que es un compuesto muy poco soluble en agua. Por esta razón, el PCP tampoco es objeto de estudio en este capítulo, donde es necesario disponer de un amplio intervalo de conversiones durante la HDC del organoclorado para poder observar con claridad la desactivación de los catalizadores.

Los estudios de desactivación expuestos (Tabla 6.1) se centran en los catalizadores de Pd/C y Pd/Al₂O₃, en su mayoría con un contenido en Pd entre 0,5 – 1% en peso, y también existen estudios para un catalizador de Pd/zeolita Y, catalizador que se estudia brevemente en este capítulo y de una manera extensa en el Capítulo 7. Estos tres soportes para el Pd se han seleccionado por ser los más adecuados para esta reacción de acuerdo con la bibliografía.

Existen diversos trabajos sobre la desactivación de catalizadores durante la HDC de organoclorados en fase orgánica, como TCM puro sobre un catalizador de Pd/C [Gómez-Sainero y cols., 2002b], clorobenceno en metanol sobre catalizadores de Pd soportados sobre AlPO₄ y SiO₂ [Aramendía y cols., 1999; Aramendía y cols., 2001; Aramendía y cols., 2002], clorobenceno y TTCE sobre Pd/C en un medio de reacción 50% agua – 50% metanol [Ángel y Benitez, 2001; Concibido y cols., 2007] y 4-clorofenol sobre Pd/C en etanol y en 50% etanol – 50% agua [Hoke y cols., 1992]. En estas investigaciones no se concluye una única causa para la desactivación de los catalizadores ni hay un criterio único sobre el efecto de añadir una base al medio orgánico de reacción. En unos casos, la acción de la base se

considera imprescindible para que ocurra la reacción [Hoke y cols., 1992], mientras que en otros casos se pone en duda la acción positiva de esta adición, concluyéndose que puede tener efectos negativos debido a una posible corrosión del soporte [Aramendía y cols., 2001; Aramendía y cols., 2002]. La finalidad de la base es, en principio, neutralizar el efecto inhibidor del HCl, cuyo papel como veneno es aceptado de manera mayoritaria.

6.2 Fenómenos de desactivación de los catalizadores de Pd

Los fenómenos de desactivación de los catalizadores de Pd tienen una gran repercusión económica en la industria química. Entre las aplicaciones de estos catalizadores se encuentran la hidrogenación de compuestos orgánicos en química fina, las hidrogenaciones de compuestos aromáticos, el refinado de petróleo, la hidrogenación selectiva de acetileno a etileno, la producción de acetaldehído por oxidación de eteno, la producción de acetato de vinilo y, en un uso creciente, como catalizadores para el tratamiento de emisiones gaseosas procedentes de vehículos. Por tanto, resulta esencial conocer en profundidad los procesos de desactivación para optimizar las condiciones del proceso y minimizar costes adicionales. En la siguiente tabla se indican los diferentes mecanismos de desactivación catalítica:

Tabla 6.2. Mecanismos de desactivación catalítica [Bartholomew, 2001]

<i>MECANISMO</i>	<i>TIPO</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>
<i>Envenenamiento</i>	Químico	Quimisorción de especies sobre los centros activos del catalizador
<i>Ensuciamiento</i>	Físico	Deposición física de especies en fase fluida sobre la superficie y los poros del catalizador
<i>Degradación térmica</i>	Térmico	Pérdida de área superficial o reacciones de fase activa-soporte inducidas térmicamente
<i>Volatilización</i>	Químico	Formación de compuestos volátiles por reacción del gas con la fase activa
<i>Reacciones sólido-vapor, sólido-sólido</i>	Químico	Reacción del fluido, soporte o promotor con la fase activa originando fases inactivas
<i>Erosión</i>	Mecánico	Pérdida del catalizador o de área superficial interna debida a erosión-abrasión

Los principales fenómenos causantes de la desactivación de los catalizadores de Pd son:

Envenenamiento

La quimisorción sobre los centros activos del catalizador de especies metálicas, óxidos inorgánicos, contaminantes, productos de corrosión y reactivos y productos de la reacción, puede afectar significativamente a la actividad de los catalizadores de Pd. El proceso de envenenamiento es acumulativo y puede dar lugar a la desactivación completa del catalizador. La regeneración del catalizador depende de la intensidad de la interacción del veneno sobre los centros activos, pudiendo producirse su desorción si la quimisorción es reversible.

Los compuestos halogenados, sulfurados o fosforados son considerados venenos típicos en catalizadores de Pd [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002]. Los cloruros y el cloruro de hidrógeno son también potenciales venenos de los catalizadores de Pd. Como ha sido detallado en el Apartado 6.1, sulfuros, sulfitos y el cloruro de hidrógeno son importantes venenos en el caso de la utilización de catalizadores de Pd en la HDC en fase acuosa de compuestos organoclorados en distintos medios. Sin embargo, sulfuros y sulfitos están presentes normalmente en aguas subterráneas, pero no tanto en efluentes industriales, excepto para casos concretos como podría ser la industria papelera.

Ensuciamiento

La desactivación del catalizador se produce por la formación de depósitos de sustancias sobre la superficie catalítica. En la mayoría de los casos, este ensuciamiento se produce por la deposición de carbón, problema muy común y de gran importancia industrial. Las condiciones de operación para el tratamiento de materia orgánica en atmósfera reductora son favorables para la formación de coque. La coquización se previene optimizando la acidez de los catalizadores, purificando la alimentación de precursores de coque y, en las reacciones de hidrogenación, operando con altas relaciones hidrógeno/hidrocarburo. El coque se puede eliminar mediante combustión en aire a baja temperatura. Este fenómeno de desactivación se produce especialmente en las HDC en fase gas [López y cols., 2005; Ordóñez y cols., 2001; Urbano y Marinas, 2001]. Sin embargo, en la HDC en fase acuosa este fenómeno es improbable, ya que se tiene una temperatura baja de operación y la concentración de materia orgánica es muy pequeña, condiciones que no favorecen la formación de depósitos de coque.

Degradación térmica

La desactivación de catalizadores inducida térmicamente puede ser causada por dos fenómenos: pérdida de área superficial debido al crecimiento de cristalitas o al colapso del soporte (sinterización) y por transformaciones químicas de especies catalíticamente activas en no activas. La sinterización suele ser un fenómeno irreversible, afectado por la temperatura, la presión, el metal y su dispersión, la presencia de promotores o impurezas y las propiedades del soporte. Para el Pd, a temperaturas superiores a 500 °C y en presencia de vapor de agua, se favorece el crecimiento de las cristalitas. Las técnicas de redispersión de las cristalitas suelen tener altos costes, con lo que no se suelen regenerar los catalizadores. En la HDC en fase acuosa este fenómeno es improbable, ya que las temperaturas de operación son muy bajas.

Lixiviación

Especialmente en el caso de las reacciones de hidrogenación en tanques agitados y en fase líquida, es posible que se produzca una pérdida de metal precioso por la formación de complejos solubles. Para prevenir este fenómeno, es muy importante controlar el aporte de hidrógeno al medio de reacción y garantizar que el Pd se encuentre siempre en forma reducida [Bird y Thompson, 1980]. Para ello se debe elegir una configuración óptima del reactor o trabajar con altas presiones parciales de hidrógeno. También interesa utilizar pequeñas cantidades de catalizador y de baja carga. Medios ácidos y a alta temperatura promueven la solubilidad de algunos metales y óxidos metálicos, causando la desactivación de catalizadores heterogéneos por lixiviación del metal o del óxido metálico del catalizador [Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998]. Este fenómeno sí es probable durante la HDC en fase líquida, sobre todo en presencia de HCl, que favorece este efecto.

Cambios en las propiedades físicas

Otro aspecto importante para garantizar que el catalizador tenga una vida activa larga es la estabilidad mecánica del soporte. Uno de los factores que afecta a este aspecto es la desintegración mecánica por carga. Cuando se opera en reactores de lecho fluidizado o con altas velocidades de flujo es posible la aparición de fracturas y erosión. Los fenómenos de abrasión mecánica del soporte pueden provocar una interacción ineficiente entre las cristalitas del metal y el soporte en unas condiciones dadas, lo que conduce a una pérdida de actividad.

La actividad y selectividad de un catalizador de Pd soportado en la HDC de compuestos organoclorados depende del precursor metálico, del soporte catalítico, de la dispersión del metal y de la presencia de aditivos, así como del agua tratada [Urbano y Marinas, 2001]:

- El precursor de Pd determina la dispersión metálica final y, por ello, la actividad catalítica y la selectividad. Es básico elegir un precursor metálico libre de iones cloruro (PdCl_2) ya que se puede envenenar el Pd con los propios cloruros del precursor [Aramendía y cols., 1999].
- El soporte influye en la selectividad y actividad catalítica de la HDC, así como en la estabilidad del propio catalizador. Los principales soportes inorgánicos (alúmina, sílice, zeolitas y óxidos metálicos) tienen como desventaja que son atacados por el HCl formado en la reacción, provocando la degradación del catalizador. Los principales soportes orgánicos son los carbones activos. Son muy recomendables para este tipo de reacciones porque son relativamente inertes al HCl formado. Sin embargo, su funcionamiento depende de varias variables (distribución de tamaño de poros, grupos superficiales oxigenados y cantidad de impurezas) y resulta complicado relacionar una sola de estas propiedades con el funcionamiento del catalizador. La interacción entre HCl y Pd estará fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte del catalizador [Yuan y Keane, 2004a].
- La dispersión metálica ha sido identificada por algunos autores como variable que afecta a la HDC, pero no existe consenso entre los autores sobre si la sensibilidad de estas reacciones está afectada por la estructura del catalizador. Se expone en la bibliografía [Aramendía y cols., 1999] que cuanto menor es la dispersión del metal, mayor es la actividad catalítica.
- Catalizadores bimetálicos. Se busca mejorar con ellos la vida y la actividad del catalizador. Para ello, se forma una aleación de Pd con otro metal. El grado de interacción entre los dos metales y la distribución de ambos en el catalizador van a provocar un cambio de factores geométricos y eléctricos.

En general, una de las mayores desventajas de utilizar catalizadores sólidos en fase acuosa, es su relativamente rápida desactivación bajo condiciones de operación económicamente razonables. La desactivación de los catalizadores de Pd se produce por la combinación de varios de los fenómenos anteriormente descritos.

En el caso de las reacciones de HDC de compuestos organoclorados en fase acuosa, la pérdida de actividad se produce principalmente por lixiviación de Pd en la corriente acuosa o por envenenamiento debido al HCl generado en la HDC [Hoke y cols., 1992; Pirkanniemi y Sillanpää, 2002]. Sin embargo, en la HDC en fase gas, la pérdida de actividad se debe al envenenamiento por parte del HCl/Cl, a la deposición de carbono y a la sinterización del catalizador [Ordóñez y cols., 2001]. No está claro si las conclusiones obtenidas de la HDC en fase gas pueden ser aplicadas a la HDC a temperatura ambiente [Mackenzie y cols., 2006].

La hipótesis de la inhibición por parte del HCl formado en la HDC sobre el catalizador de Pd soportado en fase acuosa es aceptada de manera general [Urbano y Marinas, 2001]. Se ha encontrado que el HCl producido en la HDC de clorobenceno en fase acuosa actúa como inhibidor del catalizador de Pd empleado [Xia y cols., 2004]. Una de las razones de esta desactivación, podría ser la formación de cloruros del metal activo [Concibido y cols., 2007]. El efecto negativo del HCl en fase orgánica puede deberse a dos causas: la competitividad entre la adsorción de HCl y del sustrato para adsorberse sobre las partículas de Pd; y el medio corrosivo producido por el HCl que puede degradar tanto el soporte del catalizador como el metal [Aramendía y cols., 2002].

La HDC realizada en discontinuo sufre un fuerte envenenamiento debido al efecto del HCl, mientras que cuando la reacción se produce en un lecho fijo con un flujo continuo se previenen los excesos locales de HCl sobre el catalizador [Aramendía y cols., 2002].

Se acepta de manera general que, al añadir una base al medio, especialmente en sistemas discontinuos, ésta neutraliza la acción del ácido clorhídrico generado y mantiene el metal del catalizador en su estado reducido, limitando las interacciones de los iones cloruro [Yuan y Keane, 2004b]. Si la base empleada es NaOH, produce NaCl en el medio, que estará en forma iónica en un medio acuoso.

En la bibliografía [Concibido y cols., 2007] se ha estudiado la diferencia entre la HDC de TTCE (1,2 mM) en fase orgánica (metanol) y en una mezcla metanol-agua, sobre un catalizador de Pd/C (10% Pd). La eficacia de NaOH para neutralizar el HCl formado en la reacción en fase orgánica disminuye, ya que el disolvente orgánico tiene una constante dieléctrica menor que la del agua. Asimismo, el NaCl producido tras la neutralización, precipita y puede depositarse sobre el catalizador (su solubilidad en metanol es mucho menor

que en agua), bloqueando los poros del mismo y, por tanto, desactivándolo. En agua, este fenómeno no se produce ya que la sal se encuentra en su forma ionizada. En la bibliografía [Wu y cols., 2005], se observó esta misma acumulación de NaCl sobre varios catalizadores de Ni en medio orgánico.

6.3 Consideraciones previas

Para la realización de los experimentos que se detallan en este capítulo se han empleado dos equipos experimentales: el reactor autoclave detallado en el Apartado 3.2.6 para la experimentación en discontinuo y el reactor de lecho fijo detallado en el Apartado 3.2.7 para la experimentación en continuo, ambos diseñados para el tratamiento de aguas contaminadas industriales. En este caso se trabaja con TCE como compuesto modelo.

La experimentación en discontinuo se ha realizado, en primer lugar, con la finalidad de seleccionar el catalizador más activo para los estudios de cinética (Capítulo 5) entre las dos opciones planteadas: Pd/C y Pd/Al₂O₃, ambos con un contenido del 5% en Pd. Esta selección ha sido expuesta en el Apartado 4.4. En el presente capítulo se pretende explicar porqué el catalizador de Pd/Al₂O₃ no alcanza los niveles de actividad del catalizador de Pd/C desde el punto de vista de la desactivación y se modeliza su comportamiento.

Por otro lado, se han realizado ensayos preliminares sobre la estabilidad del catalizador de Pd/C con la variación de pH en el medio, variable que puede afectar al comportamiento del mismo. En las condiciones empleadas en los ensayos cinéticos del Capítulo 5, se ha comprobado que no existe desactivación del catalizador durante los tiempos de reacción estudiados, que conducen a la conversión total de los compuestos.

Por último, en los experimentos en discontinuo se ha trabajado con el catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) que se ha detallado en la Metodología Experimental (Apartado 3.3.2) y que se ha empleado principalmente para el estudio de la HDC de aguas subterráneas (Capítulo 7). La finalidad de esta investigación reside en la posible aplicación de este catalizador al tratamiento de aguas industriales, comparándose su estabilidad con la de los dos catalizadores anteriores.

La experimentación en continuo presenta como ventaja la posibilidad de desacoplar en los experimentos el tiempo que el catalizador está operando y el tiempo espacial de la reacción, consiguiéndose así un estudio en profundidad de la posible desactivación e inhibición del catalizador en los sistemas estudiados. Este equipo permite la operación ininterrumpida durante largos períodos de tiempo, estudio necesario para evaluar la viabilidad técnica y económica del proceso. Este equipo permite también el ensayo de métodos de regeneración del catalizador.

Este tipo de experimentos se ha realizado con la finalidad de esclarecer las causas que provocan la desactivación de los catalizadores de Pd/C y Pd/Al₂O₃, a partir de las indicaciones obtenidas con la experimentación en discontinuo. Puesto que el catalizador de Pd/C se ha identificado como más estable en las condiciones ensayadas en los capítulos anteriores, se ha realizado un estudio en profundidad de la influencia de diferentes variables sobre el comportamiento del mismo.

A continuación se expone la modelización de la actividad en un reactor discontinuo agitado y la justificación del modelo de flujo aceptado en el reactor continuo de lecho fijo.

6.3.1 Modelización de la desactivación en un reactor discontinuo agitado

Se parte de las conclusiones detalladas en los Capítulos 4 y 5, es decir, que en la HDC de TCE con las condiciones de trabajo estudiadas, la cinética global del proceso se corresponde aproximadamente con la cinética intrínseca de la reacción química. Se supone un comportamiento ideal del reactor discontinuo agitado: reactor de mezcla perfecta e isotérmico. Se supone también un proceso discontinuo puro. Además, se considera la velocidad de reacción de pseudo-primer orden con respecto al TCE.

La ecuación de diseño del reactor, en ausencia de fenómenos de desactivación del catalizador, se obtiene a partir de un balance de materia al TCE. Se define la velocidad de reacción de TCE por unidad de masa de catalizador (Apartado 5.2.1):

$$-r_B = -\frac{1}{W} \frac{dN_B}{dt} = k_w \cdot C_B \left[\frac{\text{moles de B reaccionados}}{\text{g catalizador} \cdot \text{s}} \right] \quad (6.1)$$

Se define ahora la actividad del catalizador (a) como el cociente entre la velocidad de reacción del compuesto en unas condiciones del catalizador determinadas (para un tiempo, t) y la velocidad de reacción en unas condiciones de referencia, para las que la actividad del catalizador es máxima:

$$a = \frac{(-r_B)_t}{(-r_B)_{\text{referencia}}} \quad \text{con } 0 \leq a \leq 1 \quad (6.2)$$

La actividad catalítica es función del tiempo y de distintas variables del proceso, por ejemplo, de la temperatura, concentración de reactivos y productos, etc. Por simplificación y de acuerdo a las suposiciones de comportamiento ideal del reactor, se admite que la actividad de cada partícula dentro del reactor no es una función de la zona donde se encuentre. Además, como el reactor trabaja a temperatura constante y se supone que la actividad no depende de las concentraciones, la actividad será función exclusiva del tiempo y uniforme en el reactor:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^d \quad (6.3)$$

Donde: k_d es la constante de desactivación (s^{-1}), d es un exponente cuyo valor se va a ajustar a la cinética de la desactivación y que frecuentemente toma el valor $d = 1$.

Normalmente, la constante de desactivación tiene una relación con la temperatura tipo Arrhenius:

$$k_d = k_{d,0} e^{-E_{a,d}/RT} \quad (6.4)$$

Cuando la desactivación es relativamente rápida, es decir, el tiempo de desactivación es del mismo orden de magnitud que el tiempo de reacción, no es posible desacoplar los efectos de reacción y de desactivación. Han de resolverse simultáneamente las expresiones siguientes, donde se considera primer orden para la reacción y la desactivación:

$$\begin{cases} -r_B = k_v \cdot C_B \cdot a \\ -\frac{da}{dt} = k_d \cdot a \end{cases} \quad (6.5)$$

Se emplea la constante cinética en función del volumen de reacción por simplicidad. Para resolver el sistema (6.5) se integra primero la derivada de la actividad con el tiempo y esta expresión se sustituye en la de la velocidad de reacción, integrándose ésta última. Finalmente, la expresión integrada es:

$$\ln \frac{C_{B,f}}{C_{B,0}} = -\frac{k_v}{k_d} [1 - e^{-k_d t}] \quad (6.6)$$

La expresión anterior no permite el ajuste lineal de los datos experimentales, sino que hay que emplear la ecuación siguiente [Levenspiel, 1986], donde $C_{B,0}$ es la concentración inicial de clorado en la fase líquida (mM) y $C_{B,f}$ es la concentración final de clorado en la fase líquida para un tiempo de reacción t (mM):

$$\ln \ln \frac{C_{B,f}}{C_{B,\infty}} = \ln \frac{k_v}{k_d} - k_d \cdot t \quad \text{donde } C_{B,\infty} = C_{B,0} e^{-k_v/k_d} \quad (6.7)$$

Por tanto, si el comportamiento del catalizador se ajusta a una desactivación de primer orden, al representar en ordenadas $\ln \ln (C_{B,f}/C_{B,\infty})$ y en abscisas el tiempo t (s), se obtendrá una recta, cuya pendiente negativa da el valor de la constante de desactivación. El valor de $C_{B,\infty}$ se calcula haciendo un ensayo para un tiempo muy largo. Su valor nunca llega a cero, incluso para una reacción irreversible, siempre que haya desactivación.

6.3.2 Comportamiento del reactor continuo de lecho fijo

En este caso, se trabaja con un reactor de lecho fijo. Ha de comprobarse que el flujo en el reactor pueda ser asemejado a flujo ideal de pistón (PFR), de manera que la composición varíe progresivamente a través del reactor, circulando el fluido con un perfil plano de velocidad. Así, cuando el flujo se encuentra en estado estacionario, en cada plano existe una determinada conversión, presión y temperatura, que no varían con el tiempo.

Además, es importante asegurar que no existen limitaciones por fenómenos de transporte de reactivos y productos en la cinética global del proceso, de manera que sea exclusivamente la cinética intrínseca de la reacción quien controle la velocidad de HDC y que los efectos térmicos tampoco afecten negativamente a la cinética de la reacción.

Por otro lado, hay que calcular la caída de presión que se produce en el lecho fijo y comprobar que esta variable no tenga efectos importantes en el sistema.

6.3.2.1 Determinación de la influencia de los fenómenos de flujo

Para comprobar que el reactor se comporta como un PFR ideal, hay que considerar la posible influencia de los fenómenos de flujo que pueden provocar el desvío de la idealidad. Para reactores de lecho fijo a escala de laboratorio, estos son caminos preferenciales o “bypass” y los efectos de dispersión axial [Mears, 1971]. Estos efectos se suponen poco importantes en reactores catalíticos cuando se cumplen las reglas [Moulijn y cols., 1993]:

$$\frac{d_r}{d_p} > 10; \quad \frac{L}{d_p} > 50 \quad (6.8)$$

Donde: d_r es el diámetro del reactor de lecho fijo; d_p es el diámetro de la partícula y L es la longitud del lecho catalítico, todos en las mismas unidades de longitud. Si se considera el tamaño máximo de las partículas de catalizador, $d_p = 0,355$ mm; el diámetro interno del reactor: $d_r = 4,5$ mm; y la sección del reactor en la que se encuentra el catalizador, $L = 25$ mm; se calcula que el cociente d_r/d_p tiene un valor de 13 y L/d_p de 70, lo que indica que en el reactor no hay caminos preferenciales y que los efectos de dispersión axial son despreciables.

Por otro lado, para que exista régimen turbulento en el flujo del fluido, en el caso de una tubería vacía, ha de cumplirse:

$$Re_p = \frac{4 G d_p}{\pi d_r^2 \mu} > 10 \quad (6.9)$$

Donde: Re_p es el Reynolds en función de las partículas de catalizador; G es el caudal másico de la disolución que circula por el reactor (kg s^{-1}) y μ su viscosidad ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$). En nuestro caso, se obtiene $Re_p = 0,4$ ya que el caudal de alimentación es 1 ml/min. Por lo que, si el reactor estuviese vacío, no se podría asegurar que el fluido circule en régimen turbulento. Sin embargo, al tratarse de una tubería de tamaño reducido y con las partículas de catalizador en su zona central, se espera que el perfil de velocidades sea plano y sin efectos de pared. Esta misma suposición ha sido asumida en varios trabajos [Girgis, 1988; Lowry y Reinhard, 2000], donde $Re_p < 1$, sin que esto sea un problema para la hidrodinámica del sistema.

6.3.2.2 Cálculo de las posibles limitaciones por transferencia de materia y por transmisión de calor

En este caso, el sistema es muy diferente al estudiado en el Capítulo 4, donde también se analizaban las posibles limitaciones por efectos de transporte. Para el reactor de lecho fijo, no se va a considerar la transferencia de materia del H₂, ya que por un lado, este reactivo ha sido previamente disuelto en la disolución acuosa, en un tanque agitado, y por otro lado, el hidrógeno no va a ser reactivo limitante en ningún momento de la reacción, ya que la disolución acuosa de TCE está saturada en todo momento con este gas a una presión de 5,5 bar (superior a la necesaria para una conversión completa de TCE en las condiciones de trabajo) y la alimentación del mismo es continua al sistema.

Considerando, por tanto, las posibles limitaciones por transferencia de materia del TCE, se tienen las resistencias en la capa límite L-S y la resistencia intrapartícula. El razonamiento teórico es análogo al expuesto en el Capítulo 4. Asimismo, se calculan los posibles efectos térmicos en la capa L-S y los gradientes de temperatura intrapartícula.

Limitación de la transferencia de materia del fluido a la superficie de la partícula

La importancia relativa de la cinética de la reacción química frente a la transferencia de materia se expresa mediante el número adimensional de Damköhler (Da), definido como la relación entre la velocidad de reacción química y la velocidad de transferencia de materia a través de la interfase L-S [Anderson y Boudart, 1987]:

$$Da = \frac{k_v \cdot C_{B,e}}{K_{C,B} \cdot a' \cdot C_{B,e}} \quad (6.10)$$

Donde: C_{B, e} es la concentración de TCE a la entrada del reactor (mM) y a' es el área superficial externa por unidad de volumen de partícula de catalizador (m⁻¹). Si Da < 0,01 entonces la difusión exterior no afecta a la reacción catalítica, y el efecto de eficacia térmica tiende a uno, independientemente del valor del resto de los parámetros [Figura 1, página 135, Anderson y Boudart, 1981].

Considerando que las partículas del catalizador son esféricas: $a' = 1,69 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El coeficiente de transferencia de materia se calcula por correlaciones a partir del factor de transferencia de materia (Chilton-Colburn): j_D , que a su vez se calcula a partir de Re_p .

Puesto que a escala de laboratorio el número de Re_p puede tener valores muy bajos, se aplican las siguientes correlaciones [Moulijn y cols., 1993]:

$$j_D = 1,66 Re_p^{-0,51} \text{ si } 0,01 < Re_p < 50 \quad (6.11)$$

$$j_D = \frac{K_{C,B}}{v} \cdot (Sc)^{2/3} \quad (6.12)$$

Donde: v es la velocidad superficial con la que circula el fluido por el reactor (m/s).

En este estudio se toma el valor de k_V correspondiente a la HDC de TCE sobre Pd/C (5% Pd) a 20°C en el reactor discontinuo, ya que este valor corresponde al caso más desfavorable de los estudiados (para los estudios en continuo la cinética es más lenta, debido a que los catalizadores empleados, Pd/C y Pd/Al₂O₃, tienen un contenido del 0,5% en Pd).

Para estas condiciones, $Re_p = 0,4$; $j_D = 2,75$; $v = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$; $Sc = 1 \cdot 10^4 \rightarrow K_{C,B} = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

$$Da = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{(2,88 \cdot 10^{-5}) \cdot (1,69 \cdot 10^4)} = 1,6 \cdot 10^{-3} < 0,01$$

Con lo que queda demostrado que no existen limitaciones por transferencia de materia en la interfase L-S y los efectos térmicos líquido-sólido tampoco afectan a la cinética del proceso.

Resistencia difusional intrapartícula

Para considerar la posible limitación a la cinética global del proceso debido a la difusión del TCE en el interior de los poros, se emplea el criterio de Weisz-Prater [Yuan y Keane, 2003a], de acuerdo al cual en ausencia de limitación por difusión interna:

$$\Phi_p = \frac{(d_p/6)^2 (-r_B)_{\text{observada}}}{D_{\text{ef},B} C_{B,e}} < 1 \quad (6.13)$$

Se emplea el dato de velocidad de reacción observada para la HDC de TCE en discontinuo sobre Pd/C (5% Pd) a 20°C, ya que proporciona el valor más alto posible de este número adimensional para nuestras condiciones experimentales. Por otro lado, se toma de valor medio $C_{B,e} = 1,5 \text{ mM}$; $D_{ef,B} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Capítulo 4) y $d_p = 0,355 \text{ mm}$, llegándose a $\Phi_p = 5,6 \cdot 10^{-2} < 1$.

Según la Figura 6.1, que relaciona la eficacia isotérmica de la transferencia de materia intrapartícula (η_0) con el número de Weisz-Prater (el cual se representa como $\Phi^2 \eta_0$ en la gráfica, siendo Φ^2 el cuadrado del módulo de Thiele) [Anderson y Boudart, 1987], para valores tan bajos del número de Weisz-Prater (0,056 en nuestro caso) la eficacia tiende a uno, independientemente del valor del número adimensional de Biot (Bi), cociente entre el producto de la constante de transferencia de materia L-S por el radio de la partícula y la difusividad efectiva. Con esto queda demostrado que los gradientes de concentración intrapartícula no afectan a las medidas cinéticas.

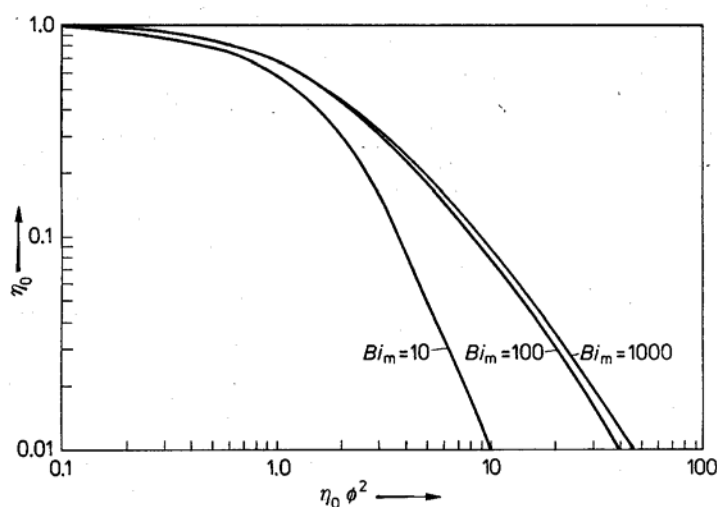


Figura 6.1. Variación de la eficacia isotérmica de la transferencia de materia intrapartícula (η_0) en función del número de Weisz-Prater ($\Phi^2 \eta_0$) para diferentes valores de Bi [Anderson y Boudart, 1987]

Para determinar si los efectos térmicos en el interior de la partícula son importantes, se ha utilizado la expresión propuesta por Levenspiel (ecuación 6.14) para estimar el gradiente de temperatura dentro de la partícula de catalizador entre un punto considerado y la superficie de la partícula [Levenspiel, 1986]. Dicho gradiente es directamente proporcional al gradiente de concentración del reactivo desde la superficie de la partícula hasta el punto considerado. Puesto que se ha demostrado que no existe resistencia a la difusión en poros, el valor del

gradiente de concentración es despreciable, pudiendo establecerse así la ausencia de efectos térmicos en el interior de la partícula.

$$T - T_s = \frac{D_{\text{ef},B} (c_{B,S} - c_B) (-\Delta H_r)}{k_{\text{ef}}} \quad (6.14)$$

Donde: k_{ef} es la conductividad térmica del sólido y $(-\Delta H_r)$ es el calor liberado en la reacción.

6.3.2.3 Caída de presión en el lecho catalítico

Para el cálculo de la caída de presión en un lecho fijo se emplea la ecuación de Ergun [Fogler, 2006]:

$$\frac{dP}{dL} = - \frac{G}{\rho d_p} \left(\frac{1-\phi}{\phi^3} \right) \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{d_p} + 1,75 G \right] \quad (6.15)$$

Donde: dP/dL es la caída de presión a lo largo de la longitud del lecho (kPa/m) y ϕ es la porosidad del lecho catalítico, calculada como el cociente entre el volumen vacío y el volumen total del lecho. Por lo tanto, suponiendo que $\phi = 2/3$, y considerando la longitud total del lecho fijo (parte catalítica y no catalítica: $L = 100$ mm), se obtiene que la caída de presión tiene un valor de 0,45 atm, que no representa un problema para la operación del sistema.

6.4 Estudios de estabilidad de los catalizadores en operación en discontinuo

6.4.1 Estudios de desactivación del catalizador de Pd/Al₂O₃ en la HDC de TCE

Condiciones de operación

Los experimentos se han realizado con 500 ml de disolución de TCE en agua desionizada (cuya concentración es aproximadamente 4/5 partes la de saturación), 400 r.p.m. de agitación, 5 bar de H₂ y operando entre 20 – 50°C. Asimismo, se han empleado 20 mg de catalizador Pd/Al₂O₃ (ESCAT 14 con 5% en peso de Pd). El tiempo de reacción es de 2,5 h. Además, cuando se trabaja en presencia de carbonato sódico, se añaden al principio de la reacción 20 ml de Na₂CO₃ 1 M.

Resultados experimentales: cinética de la desactivación

Se ha seguido la concentración de TCE a lo largo de la reacción, calculándose así la conversión (X) para cada tiempo. Observando la gráfica de X frente a t , se puede deducir cualitativamente si existe desactivación del catalizador, ya que la conversión va a aumentar para los momentos iniciales de la reacción, pero tras un tiempo determinado la conversión se estanca en un valor más o menos constante, no llegándose a la degradación que se conseguiría sin desactivación para los mismos tiempos de reacción. En segundo lugar, con el fin de calcular las constantes k_V y k_d para cada temperatura, se utiliza la ecuación (6.7), donde el valor de $C_{B,\infty}$ se ha calculado extrapolando los valores de la concentración de TCE para tiempos mayores que los de reacción. Con los valores de las constantes, se calculan las conversiones según el modelo de desactivación.

La medida de la concentración de TCE con el tiempo se ha analizado mediante GC/ECD. Además, para comprobar si el balance de materia es correcto, se mide el contenido en cloruros de la muestra final. Por otro lado, se mide también el pH de la muestra final con el fin de conocer el carácter ácido de la disolución y comprobar que la HDC se ha producido.

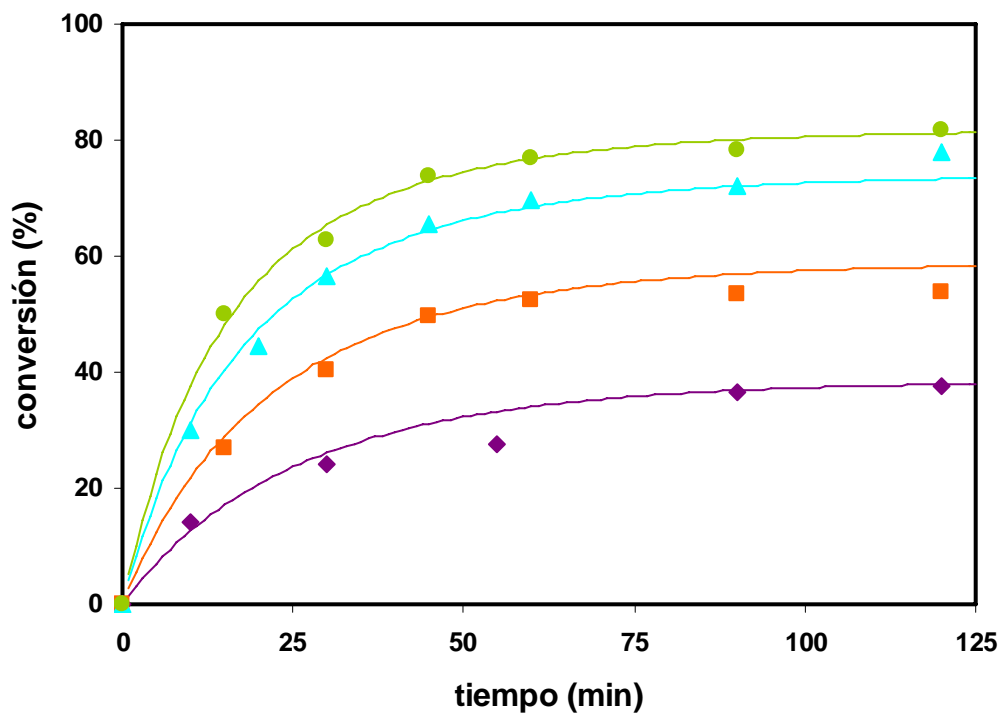


Figura 6.2. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al₂O₃ (ESCAT 14) y ajustes para desactivación de primer orden del catalizador. T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

En la Figura 6.2 se representan los datos experimentales (puntos), y los datos calculados suponiendo una desactivación del catalizador de primer orden (líneas). Las concentraciones iniciales de organoclorado son: 3 mM para 50°C, 3,5 mM para 40°C, 4 mM para 30°C y 4,7 mM para 20°C.

El modelo cinético de la HDC no es de pseudo-primer orden respecto al TCE, ya que se produce una rápida desactivación del catalizador durante la operación. La conversión aumenta durante un periodo de la reacción, ralentizándose este crecimiento después hasta alcanzar un valor constante para tiempos mayores. De esta manera, no es posible degradar completamente el TCE, ni siquiera para 50°C, donde la conversión se estabiliza en el 82%.

Se exponen a continuación las constantes cinéticas intrínsecas halladas y las constantes de desactivación para cada temperatura.

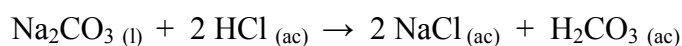
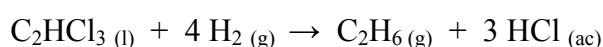
Tabla 6.3. Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/Al₂O₃ (5% Pd)

<i>T = 20°C</i>		<i>T = 30°C</i>		<i>T = 40°C</i>		<i>T = 50°C</i>	
<i>k_v (s⁻¹)</i>	2,6·10 ⁻⁴	<i>k_v (s⁻¹)</i>	5,4·10 ⁻⁴	<i>k_v (s⁻¹)</i>	7,1·10 ⁻⁴	<i>k_v (s⁻¹)</i>	8,4·10 ⁻⁴
<i>k_d (s⁻¹)</i>	5,4·10 ⁻⁴	<i>k_d (s⁻¹)</i>	6,1·10 ⁻⁴	<i>k_d (s⁻¹)</i>	5,3·10 ⁻⁴	<i>k_d (s⁻¹)</i>	4,9·10 ⁻⁴
<i>R²</i>	0,999	<i>R²</i>	0,993	<i>R²</i>	0,989	<i>R²</i>	0,998

Observando los valores de *k_d*, se concluye que bajo nuestras condiciones de trabajo, la constante de desactivación varía muy poco con la temperatura, con un valor medio: ***k_d = 5,4·10⁻⁴ s⁻¹ = 1,9 h⁻¹***. Las líneas de ajuste del modelo de desactivación de la Figura 6.2 se han calculado con este valor medio de la constante de desactivación.

Resultados experimentales: ensayos en presencia de Na₂CO₃

En este caso, se ha añadido una base al medio, con la finalidad de intentar neutralizar el HCl producido y reducir así sus efectos negativos sobre el catalizador, de acuerdo con:



La cantidad de carbonato sódico añadida se ha calculado teniendo en cuenta un exceso de este reactivo (se tiene una cantidad de base entre 6 – 8 veces la cantidad estequiométrica) respecto al HCl que se produciría en caso de conversión total.

Se repite la metodología seguida en el apartado anterior para el seguimiento de la reacción en los experimentos y para el cálculo de las constantes k_V y k_d . Los resultados se muestran en la Figura 6.3 (puntos son datos experimentales y líneas datos calculados suponiendo una desactivación del catalizador de primer orden). Las concentraciones iniciales de organoclorado son: 2,2 mM para 50°C y 40°C, 2,6 mM para 30°C y 2,8 mM para 20°C. En este caso, los ajustes no son tan buenos como en el apartado anterior, pero aún así la desactivación de primer orden representa bien el comportamiento del catalizador.

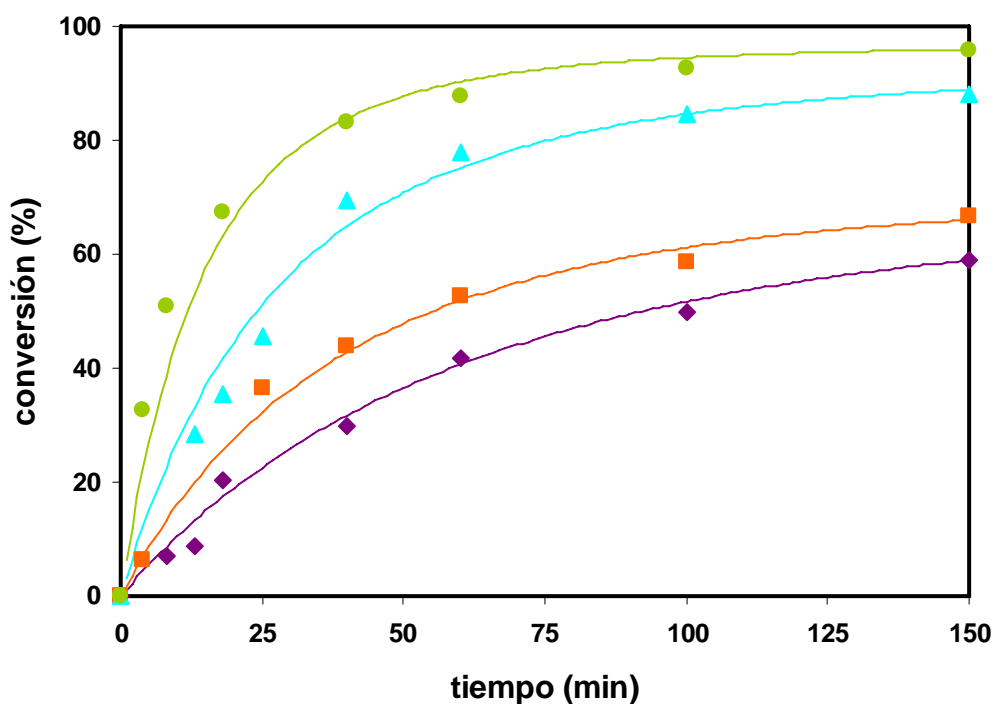


Figura 6.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al₂O₃ (ESCAT 14) con Na₂CO₃ y ajustes para desactivación de primer orden del catalizador. T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

Como en el caso anterior, el modelo cinético de la HDC no es de pseudo-primer orden respecto al TCE, ya que se produce la desactivación del catalizador durante la operación. La conversión aumenta gradualmente durante un tiempo de reacción, mayor que cuando no se había añadido base al medio, y aunque no es posible degradar completamente el TCE, para 50°C se alcanza una conversión del 96% al cabo de 150 min. Por tanto, se ha conseguido una mejora notable del proceso con la adición del carbonato sódico.

Se exponen a continuación las constantes cinéticas intrínsecas y las constantes de desactivación calculadas para cada temperatura.

Tabla 6.4. Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/Al₂O₃ (5% Pd) en presencia de Na₂CO₃

<i>T = 20°C</i>		<i>T = 30°C</i>		<i>T = 40°C</i>		<i>T = 50°C</i>	
<i>k_v (s⁻¹)</i>	1,9·10 ⁻⁴	<i>k_v (s⁻¹)</i>	3,1·10 ⁻⁴	<i>k_v (s⁻¹)</i>	5,6·10 ⁻⁴	<i>k_v (s⁻¹)</i>	1,1·10 ⁻³
<i>k_d (s⁻¹)</i>	1,7·10 ⁻⁴	<i>k_d (s⁻¹)</i>	2,6·10 ⁻⁴	<i>k_d (s⁻¹)</i>	2,2·10 ⁻⁴	<i>k_d (s⁻¹)</i>	3,2·10 ⁻⁴
<i>R²</i>	0,994	<i>R²</i>	0,981	<i>R²</i>	0,984	<i>R²</i>	0,960

Observando los valores de *k_d*, se concluye que en estas condiciones de trabajo, la constante de desactivación aumenta muy ligeramente con la temperatura, con un valor medio en este intervalo de: ***k_d = 2,4·10⁻⁴ s⁻¹ = 0,88 h⁻¹***.

Comparación y discusión de los resultados

En la Figura 6.4 se comparan las conversiones de TCE alcanzadas para un tiempo de reacción de 100 min en ausencia y en presencia de base para las cuatro temperaturas estudiadas. Se puede observar una notable mejoría en la estabilidad del catalizador cuando se opera con presencia de un exceso de base (Na₂CO₃) en el medio.

Al cabo de 150 min de HDC, la conversión final tras la desactivación del catalizador sin añadir base al medio a 20°C es de 38%, mientras que con carbonato sódico se alcanza una conversión final de 59%. Para 30°C, se pasa del 58% de conversión al 66% con la base en el medio. Para 40°C, la conversión aumenta del 74% al 89% y para 50°C, se pasa del 82% de conversión al 96% con la base. Además, el valor de *k_d* medio obtenido para los ensayos sin base es de 1,94 h⁻¹, mientras que para los ensayos con base esta constante disminuye en más del doble de su valor inicial, alcanzando un valor de 0,88 h⁻¹.

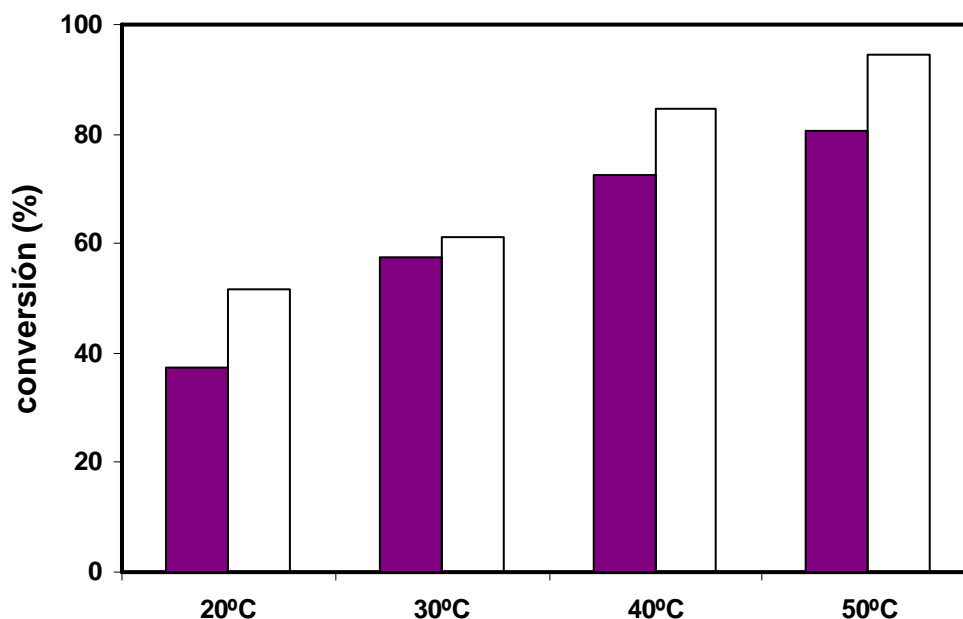


Figura 6.4. Comparación de la conversión de TCE alcanzada tras 100 min de su HDC sobre Pd/Al₂O₃ (ESCAT 14) en ausencia de base (barras con relleno) y en presencia de base (barras sin relleno)

La desactivación puede deberse al efecto combinado de los cloruros generados durante la HDC y la acidez del medio. La adición de carbonato sódico disminuye esta acidez, limitando así el efecto de los iones cloruro, que tienden a formar complejos de Pd clorurados. Así, el pH final de la HDC cuando no se añade base al medio se encuentra entre 2,5 – 2,7 partiendo de un pH = 6,5 – 7. Esto se debe a la formación de HCl en el medio. Por otro lado, el pH final con Na₂CO₃ añadido está entre 10 – 10,6. Esto significa que la acción de la base es suficiente para neutralizar todo el HCl formado y, además, proporciona un pH básico.

Comparando estos resultados con los expuestos en la bibliografía (Tabla 6.1), se puede observar, para los estudios con TCE u otros cloroalifáticos, que en ningún caso se produce una desactivación tan intensa como la observada bajo nuestras condiciones. En la bibliografía se ha trabajado con una concentración inicial máxima de TCE de 10 ppm, lo que podría conducir, para conversión completa, a un máximo de 8 ppm de HCl generados. Sin embargo, en nuestros experimentos la concentración de partida de TCE varía entre 400 – 600 ppm, resultando el HCl generado entre 200 – 280 ppm (para las conversiones alcanzadas), lo que explica el cambio tan importante de pH en el medio. Este importante cambio de pH, así como una alta concentración de cloruros, no han sido observados en la bibliografía, por lo que las causas a las que atribuyen la desactivación de sus catalizadores son distintas de las nuestras.

Sin embargo, en la HDC de 2,4-diclorofenol sobre Pd/Al₂O₃ (1% Pd) en fase acuosa, estudiada en varios trabajos de la bibliografía [Yuan y Keane 2004a; Yuan y Keane, 2004b], la conversión total de 4,7 g/l de partida del clorado podría originar un máximo de 2000 ppm de HCl, concentración que reduce el pH desde 5 hasta 1,5 en el medio de reacción discontinuo. La presencia de HCl añadido al inicio de la reacción, en una concentración similar a la que se generaría por conversión del clorado, provoca una fuerte inhibición sobre el catalizador, efecto análogo al observado en nuestro caso. Los autores explican que es la saturación con HCl de la superficie del catalizador lo que provoca la desactivación, fenómeno reversible, ya que el catalizador recupera su actividad inicial tras ser lavado y ajustar el pH.

Asimismo, la velocidad inicial de la HDC en los trabajos anteriores disminuye cuando el pH inicial pasa de 5 a 2 (generado por el HCl), pero a pH < 2 no disminuye más. Este hecho se explica considerando que la velocidad de la HDC está gobernada por efectos electrostáticos, ya que para pH < 6, la alúmina presenta una carga positiva, que para el caso de los clorofenoles no favorece la interacción electrostática. Sin embargo, en la HDC de TCE no existen especies iónicas y, por tanto, no se puede atribuir el descenso de la velocidad a efectos electrostáticos.

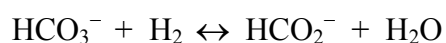
Un envenenamiento progresivo del Pd debido a los iones cloruro ha sido observado en la HDC en fase orgánica de clorobenceno sobre catalizadores de Pd [Aramendía y cols., 1999], resultando en un descenso de la velocidad de HDC. Asimismo, al añadir distintas concentraciones de HCl al inicio de la reacción (intervalo que abarca la cantidad producida por el propio clorado si su conversión es total), se observa que la actividad catalítica decrece gradualmente al aumentar la cantidad de HCl añadida, hasta un mínimo que se alcanza para la cantidad equivalente generada por conversión total del clorado [Aramendía y cols., 2002].

El efecto del pH se ha estudiado para la HDC de TCE (3,5 ppm) en agua subterránea real sobre un catalizador de Pd/Al₂O₃ [Lowry y Reinhard, 2000]. Se encontró que al aumentar el valor del pH de 4,4 a 10,9, la constante cinética de la reacción se incrementó en un 30%, y aunque la reacción es sensible al pH, su efecto es pequeño en comparación con el envenenamiento producido por especies sulfuradas. Además, la desactivación observada fue muy pequeña ($k_d = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$), produciéndose una pérdida del 20% de conversión en 60 días.

La presencia de la base en nuestro sistema ha mejorado notablemente la actividad catalítica. Este hecho es aceptado de manera general, ya que neutraliza el HCl generado y mantiene el metal del catalizador en su estado reducido, limitando las interacciones de los iones cloruro [Yuan y Keane, 2004a; Yuan y Keane, 2004b]. En estos mismos artículos, se afirma que la presencia de NaOH es capaz de proteger la actividad de Pd/Al₂O₃, limitando la inhibición por parte del HCl, conclusión a la que se llegó tras observar que la escisión del enlace C-Cl (tras 120 min en discontinuo) aumentó al añadir NaOH a la muestra, llegándose a conversiones de 96 – 98% en presencia de la base, frente al 68% en ausencia de la misma.

En nuestro caso se ha empleado Na₂CO₃ porque es una base que provoca una basicidad débil, y porque no aporta especies OH⁻ al medio que, como se expondrá en el Apartado 6.5, en concentración alta son capaces de desactivar el catalizador.

El carbonato sódico, al actuar como aceptor de protones del HCl, produce NaCl en el medio, que estará en forma iónica en un medio acuoso. Por otro lado, se produce también H₂CO₃, que ha sido identificado como posible veneno en la HDC de varios clorados en fase acuosa sobre Pd/Al₂O₃ [McNab y Ruiz, 1998]. La conversión en fase acuosa de bicarbonato (HCO₃⁻) a formato (HCO₂⁻) usando catalizadores de Pd y gas H₂ ha sido estudiada en la bibliografía, como se detalla en el artículo de [Lowry y Reinhard, 2000]. De esta manera, el bicarbonato es un potencial competidor del TCE por los sitios activos del catalizador o sirve para promover la desactivación del catalizador. La reacción sería la siguiente:



El catalizador de Pd y el hidrógeno (1 atm, 20°C) favorecen la reacción hacia la formación de formato. Este compuesto, en presencia de Pd, se puede descomponer dando CO, que podría ser una causa de desactivación del catalizador, ya que este gas se adsorbe fuertemente sobre Pd [Lowry y Reinhard, 2000]. En este artículo, se observó que solamente se producía un 6% de conversión de HCO₃⁻ hacia HCO₂⁻, resultando inferior al 1% la conversión de H₂CO₃ y CO₃²⁻ hacia este compuesto. Por tanto, la desactivación observada por este compuesto fue prácticamente despreciable.

El bicarbonato en agua está en distintas formas según el pH, ya que es una especie anfótera ($H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-}$). Puesto que sus constantes de equilibrio tienen los valores: $pK_1 = 6,4$ y $pK_2 = 10,3$; para $pH > 10,3$ la especie mayoritaria es CO_3^{2-} y para $6,4 < pH < 10,3$ la especie mayoritaria es HCO_3^- . Por tanto, bajo nuestras condiciones de operación, es de esperar que exista un equilibrio entre las dos especies ($pH = 10 - 10,6$). Aunque la conversión esperada de HCO_3^- hacia formato (y éste hacia CO) es pequeña [Lowry y Reinhard, 2000], no se puede despreciar completamente el efecto inhibitor de este compuesto bajo nuestras condiciones.

El efecto de la base en nuestros experimentos no es suficiente para evitar completamente la desactivación del catalizador, ya que su comportamiento en presencia de la base sigue ajustándose a una desactivación de primer orden. Por otro lado, la discrepancia de este sistema respecto de un modelo cinético de pseudo-primer orden respecto al TCE no es muy pronunciada, especialmente para tiempos de reacción cortos, como puede observarse en la Figura 6.5., aunque para tiempo elevado la conversión tiende asintóticamente hacia un valor inferior a la conversión predicha por dicho modelo. Los datos de pseudo-primer orden se han calculados con los valores de k_V obtenidos en el apartado anterior.

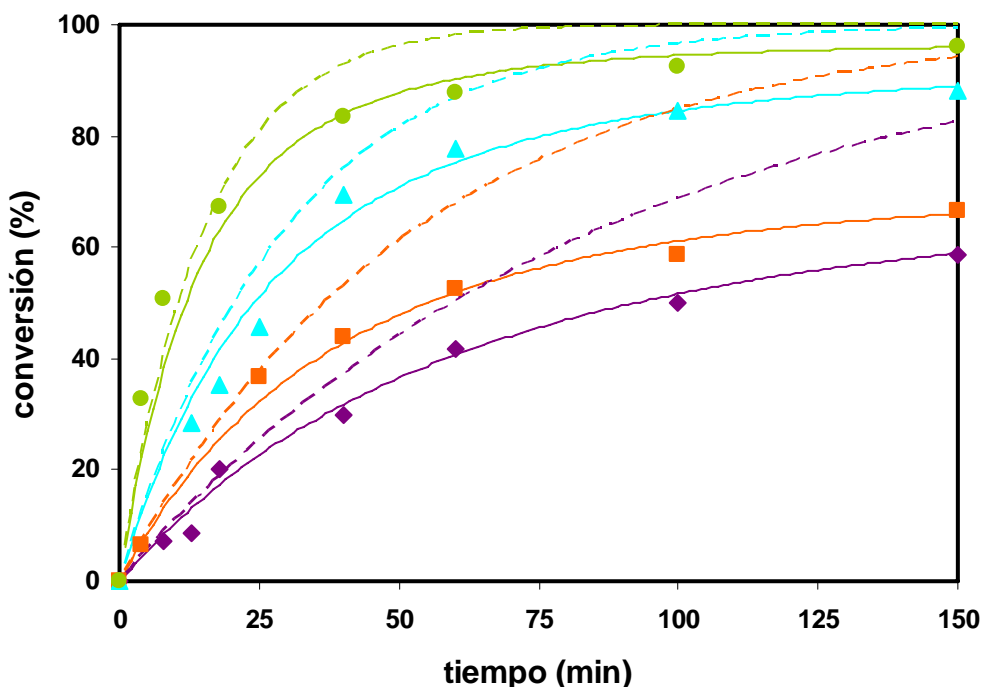


Figura 6.5. Comparación del modelo de desactivación (líneas continuas) y del modelo cinético (líneas discontinuas) para la HDC de TCE sobre Pd/Al₂O₃ (ESCAT 14) con Na₂CO₃ en el medio.
 T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

La presencia de la base tampoco produce, bajo nuestras condiciones, mayores velocidades de reacción, respecto a los experimentos realizados sin carbonato sódico. Esto se observa en los valores de k_v , donde para todas las temperaturas, excepto para 50°C, se observa que la cinética es ligeramente más lenta con la base en el medio. Este hecho fue observado en la bibliografía [Yuan y Keane, 2004b] al añadir distintas concentraciones de NaOH para la HDC de 2,4-diclorofenol sobre Pd/alúmina, donde para altas concentraciones añadidas de la base la velocidad inicial disminuye.

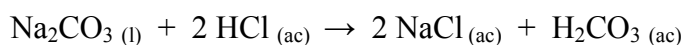
6.4.2 Estudios de estabilidad del catalizador de Pd/C en la HDC de TCE

Condiciones de operación

Los experimentos se han realizado con 500 ml de disolución de TCE en agua desionizada (concentración aprox. 4/5 partes la de saturación), 400 r.p.m., 5 bar de H₂ y 20°C. Asimismo, se han empleado 20 mg de catalizador Pd/C (ESCAT 142 con 5% en peso de Pd). El tiempo de reacción varía entre 2 – 3 h. Para el experimento en presencia de carbonato sódico se añaden 20 ml de Na₂CO₃ 1 M antes de empezar la reacción. Para el experimento en presencia de ácido sulfúrico, se añade H₂SO₄ 1 M al medio al inicio hasta alcanzar pH = 1,85.

Resultados experimentales: ensayos en presencia de Na₂CO₃

En este caso, se ha añadido una base al medio, con la finalidad de neutralizar el HCl producido y reducir así sus efectos negativos sobre el catalizador, siguiendo la reacción:



La cantidad de carbonato sódico añadida se ha calculado teniendo en cuenta un exceso de este reactivo (6 veces la cantidad estequiométrica) respecto al HCl que se produciría en caso de conversión total.

Se ha medido la concentración de TCE para distintos tiempos de reacción, calculándose la conversión del compuesto para cada tiempo. La metodología empleada para el seguimiento de la reacción ha sido análoga a la del Apartado 5.3.4. En la Figura 6.6 se puede comparar el comportamiento del sistema sin añadir base al medio de reacción y en presencia de carbonato sódico (la línea corresponde al ajuste del modelo cinético).

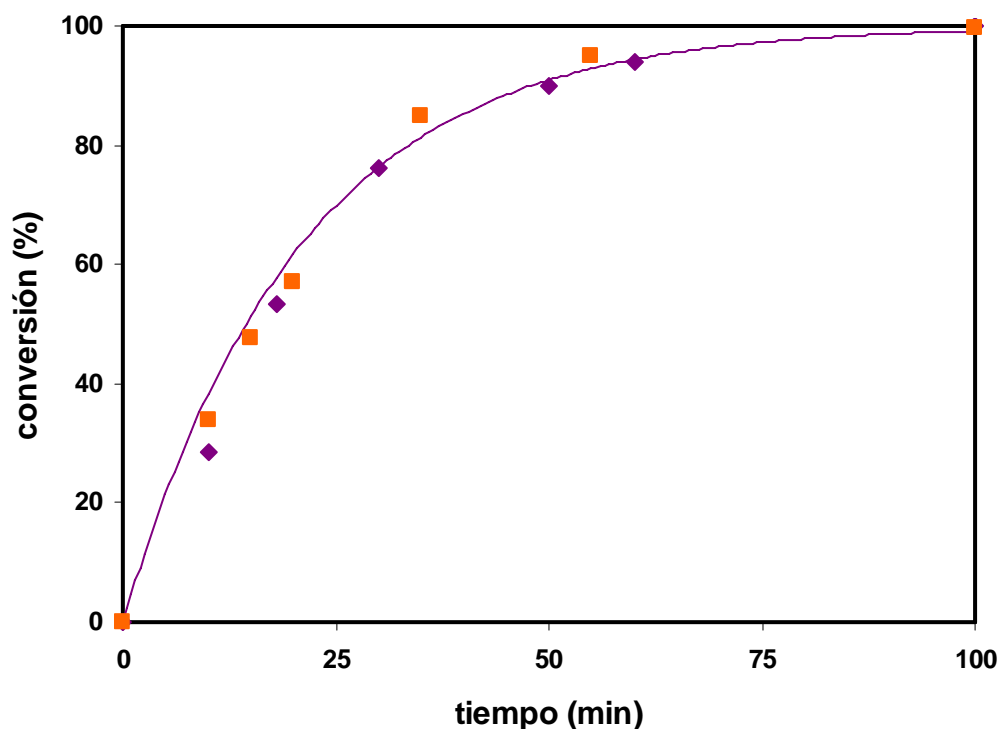


Figura 6.6. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142) a 20°C. Sin base (◆); con base (■)

Se observa que la cinética de ambos sistemas es análoga, lo que se comprueba al realizar el ajuste de los resultados en presencia de la base, obteniéndose el mismo valor de la constante cinética intrínseca que el expuesto para la HDC de TCE en el Capítulo 5. El pH de la disolución se encuentra entre 10,1 – 10,6. Con estos resultados se comprueba que, en caso de existir efecto inhibitor por parte del formato producido a partir de bicarbonato, este efecto es prácticamente despreciable en el caso de Pd/C.

Resultados experimentales: ensayos en presencia de H_2SO_4

En este caso, se ha añadido ácido sulfúrico al medio de reacción con el fin de estudiar la estabilidad del catalizador de Pd/C a pH ácido desde el comienzo de la HDC. El pH de la disolución al inicio es 1,85 y al final de la reacción es 1,95.

Se ha repetido la metodología utilizada en el Apartado 6.4.1. Los resultados, mostrados en la Figura 6.7, permiten comparar la cinética de la HDC de TCE en condiciones de pH neutro de partida y con ácido sulfúrico añadido (las líneas corresponden a los ajustes a los modelos sin y con desactivación, respectivamente).

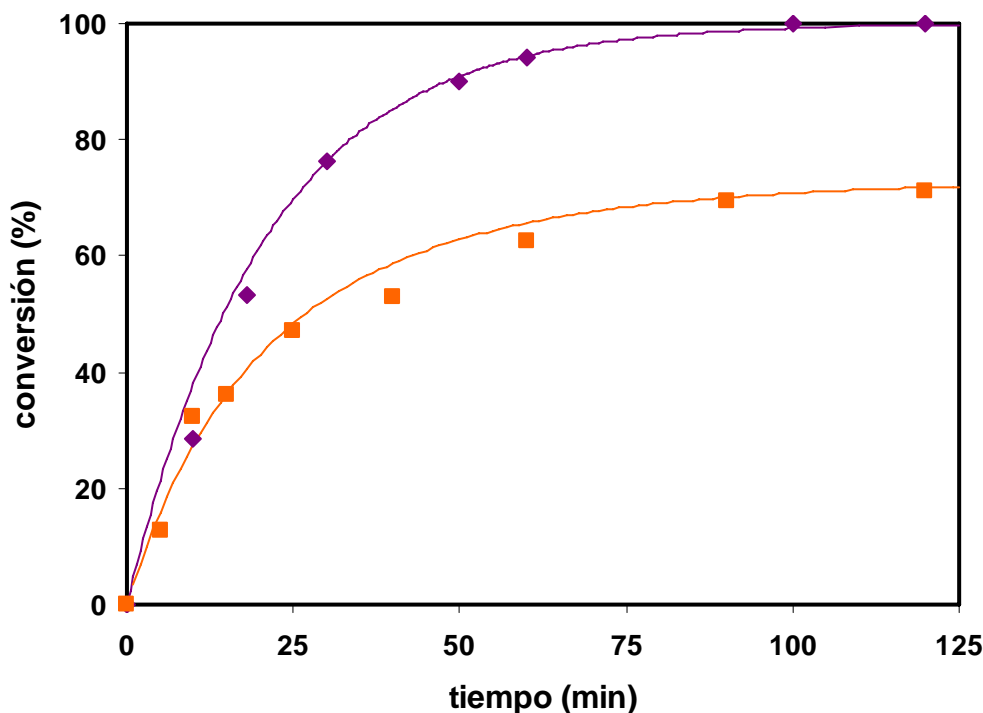


Figura 6.7. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/C (ESCAT 142, 5% Pd) a 20°C. pH de partida neutro (◆); inicialmente pH = 2 (■)

Con ácido añadido se produce la desactivación del catalizador durante la operación. La conversión aumenta durante un periodo de la reacción, ralentizándose este crecimiento después hasta alcanzar un valor constante para tiempos altos. De esta manera, no es posible degradar completamente el TCE, llegándose asintóticamente a un valor final de 71% de conversión.

El comportamiento del catalizador bajo condiciones de pH ácido se ajusta a un modelo de desactivación de primer orden, como el expuesto en el Apartado 6.4.1. Así, la constante cinética intrínseca y la de desactivación tienen los valores siguientes:

$$k_v = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; k_d = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; R^2 = 0,992$$

Discusión de los resultados

Los resultados con el catalizador de Pd/C (ESCAT 142), utilizado en todos los estudios cinéticos y de transferencia de materia de los capítulos anteriores, parecen indicar que su actividad catalítica permanece constante sin añadir un agente externo durante todo el tiempo de reacción de los distintos experimentos de HDC en discontinuo (aproximadamente 3

horas), dado que no se observa mejora en dicha actividad al añadir una base al medio, que evita la acidez (pH final 2) producida en la HDC desarrollada sin añadir ninguna sustancia. Por otro lado, el carbonato sódico no exhibe ningún efecto inhibitor, que podría ser causado por el HCO_3^- , como posible generador de CO, como se ha visto en el Apartado 6.4.1.

Sin embargo, el catalizador se desactiva para períodos de tiempo cortos, a partir de 15 – 20 min de reacción, cuando la HDC se realiza en un medio ácido desde el principio. Este efecto es atribuible a la acidez generada (pH cercano a 2), junto con los cloruros generados por la HDC, pero no a la acción de los iones SO_4^{2-} del ácido sulfúrico, ya que la posible inhibición por sulfatos ha sido estudiada por varios autores, llegándose a la conclusión de que no es una de las especies sulfuradas que actúa como veneno [Lowry y Reinhard, 2000; Schreier y Reinhard, 1995; Schüth y cols., 2004]. Los sulfitos y sulfuros sí son conocidos venenos de los catalizadores de Pd, pero la reducción de sulfato a sulfito o sulfuros suele producirse en presencia de bacterias sulfato-reductoras, presentes solamente en aguas naturales, lo cual no es nuestro caso.

6.4.3 Estudios de estabilidad del catalizador de Pd/zeolita Y en la HDC de TCE

Condiciones de operación

Los experimentos se han realizado con 500 ml de volumen de disolución de TCE en agua desionizada (cuya concentración es aproximadamente 4/5 partes la de saturación), 400 r.p.m. de agitación, 5 bar de H_2 y operando entre 20 – 50°C. Asimismo, se han empleado 500 mg de catalizador Pd/zeolita Y (0,4% en peso de Pd) con un diámetro de partícula entre 100 – 250 μm . El tiempo de reacción es de 2 h 30 min. Además, en el apartado donde se añade carbonato sódico, se han utilizado 20 ml de Na_2CO_3 1 M.

Resultados experimentales: cinética de la desactivación

Se ha seguido la concentración de TCE con el tiempo de reacción, calculándose así la conversión para cada tiempo a dos temperaturas: 20°C y 45°C. Las concentraciones iniciales de organoclorado son: 1,8 mM para 45°C y 3 mM para 20°C. La metodología y los cálculos son análogos a los del Apartado 6.4.1.

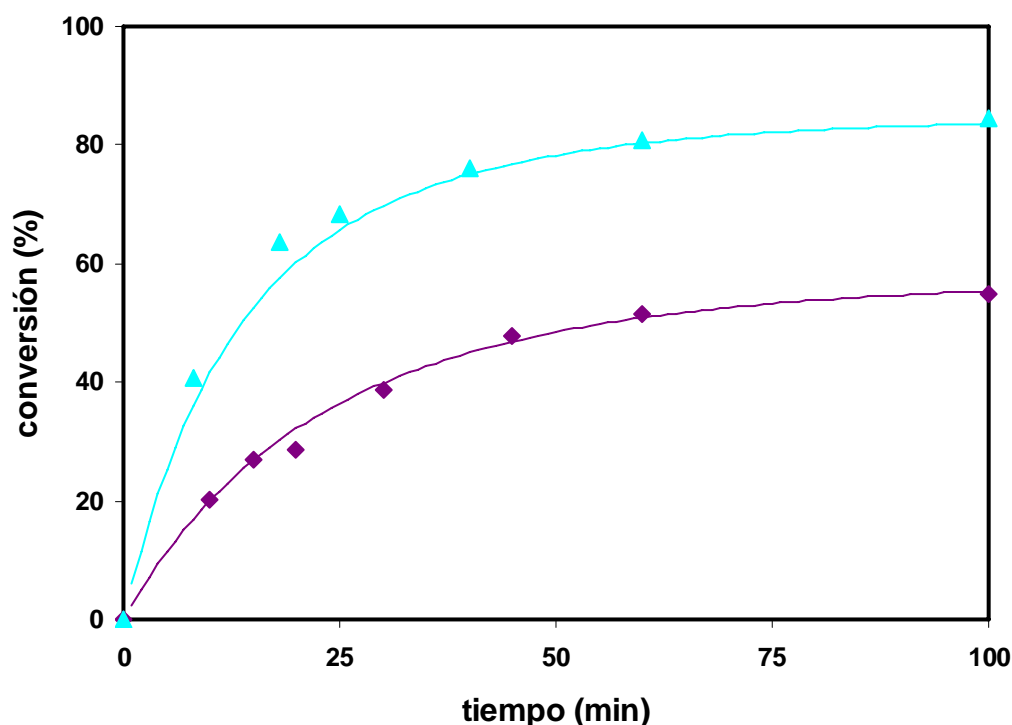


Figura 6.8. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita y ajustes para desactivación de primer orden del catalizador. $T = 20^{\circ}\text{C}$ (◆); 45°C (▲)

La Figura 6.8 muestra los resultados obtenidos (puntos), así como el ajuste realizado para una desactivación del catalizador de primer orden (líneas). La reacción no sigue una cinética de pseudo-primer orden respecto al TCE, ya que se produce la desactivación del catalizador durante la operación. La conversión tiende hacia un valor asintótico para tiempos largos de la reacción. Así, no es posible degradar completamente el TCE, alcanzándose el valor de 57% de conversión a 20°C y 85,5% a 45°C .

Se exponen a continuación las constantes cinéticas intrínsecas y las constantes de desactivación calculadas para cada temperatura.

Tabla 6.5. Constantes cinéticas y de desactivación para la HDC de TCE con Pd/zeolita Y (0,4% Pd)

$T = 20^{\circ}\text{C}$		$T = 45^{\circ}\text{C}$	
$k_v (s^{-1})$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$k_v (s^{-1})$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$k_d (s^{-1})$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$k_d (s^{-1})$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,995	R^2	0,996

Observando los valores de k_d , se puede aceptar que son independientes de la temperatura, con un valor medio de: $k_d = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1,94 \text{ h}^{-1}$.

Resultados experimentales: ensayos en presencia de Na_2CO_3

En este caso, se ha añadido al medio una base (carbonato sódico) en exceso, con la finalidad de neutralizar el HCl producido. Se repite la metodología seguida en el Capítulo 5 (Apartado 5.3) para la toma de muestras y el análisis de los datos experimentales de la reacción. Las concentraciones iniciales de TCE varían entre 1,7 mM (50°C) y 5 mM (20°C).

Se pueden observar en la gráfica siguiente los resultados experimentales (puntos), así como el ajuste realizado para una cinética de primer orden (líneas).

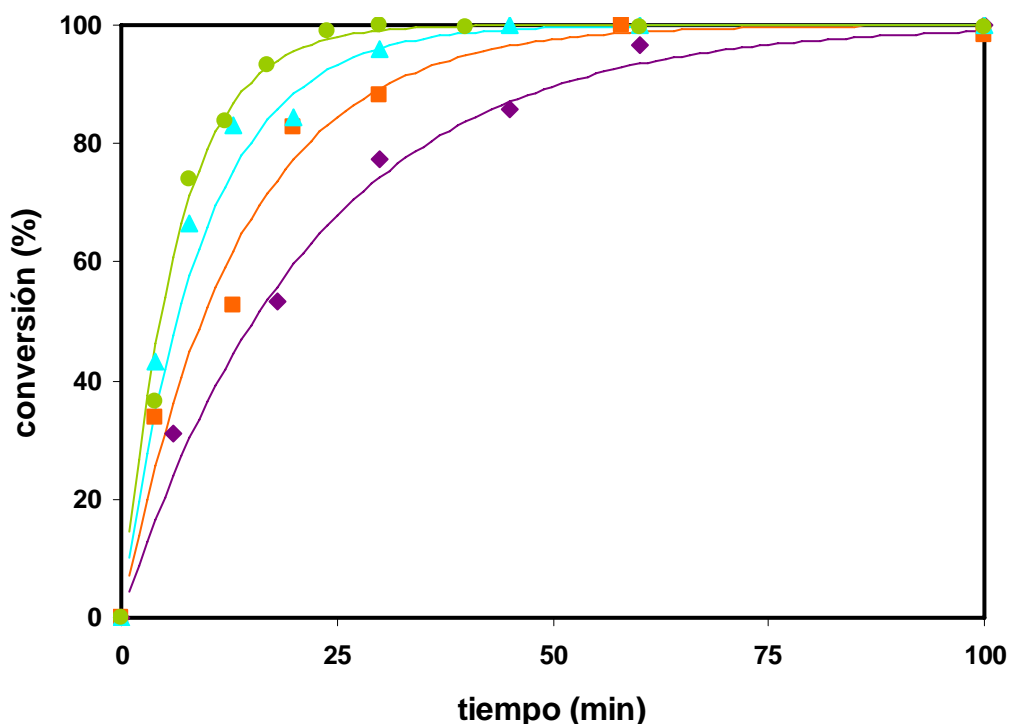


Figura 6.9. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y con Na_2CO_3 y ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. T = 20°C (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

El modelo cinético de la HDC en este caso sí puede asemejarse a pseudo-primer orden respecto al TCE, consiguiéndose por tanto, gracias a la base, minimizar la desactivación del catalizador de Pd/zeolita. Para todas las temperaturas se alcanza una conversión superior a 99,9% al cabo de 150 min.

Se exponen en la siguiente tabla las constantes cinéticas calculadas para cada temperatura.

Tabla 6.6. Constantes cinéticas para la HDC de TCE con Pd/zeolita (0,4% Pd) en presencia de base

$T = 20^{\circ}\text{C}$		$T = 30^{\circ}\text{C}$		$T = 40^{\circ}\text{C}$		$T = 50^{\circ}\text{C}$	
$k_w (\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1})$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$k_w (\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1})$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$k_w (\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1})$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$k_w (\text{l g}^{-1} \text{s}^{-1})$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,986	R^2	0,960	R^2	0,960	R^2	0,991

Ajustando la evolución de la constante cinética en función de la temperatura según la ecuación de Arrhenius, expuesto en la figura siguiente, se obtienen los siguientes valores de los parámetros característicos:

$$E_a = 30,47 \text{ kJ/mol}; k_{w,0} = 2,1 \cdot 10^2 \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

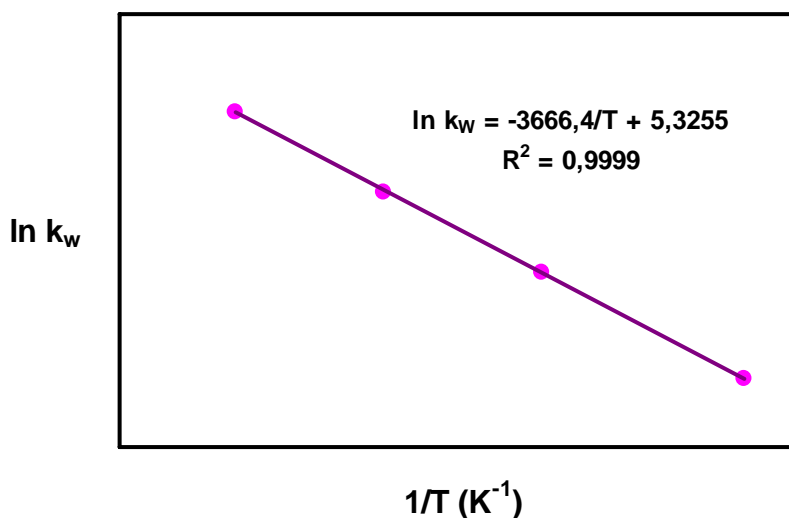


Figura 6.10. Ajuste de Arrhenius para la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y en presencia de Na_2CO_3

El pH final de la muestra se encuentra entre 9,5 – 9,9 y el balance de materia en función de los cloruros finales cierra en un porcentaje superior al 90%.

Comparación y discusión de los resultados

En la Figura 6.11 se exponen conjuntamente los resultados experimentales obtenidos en los dos apartados anteriores (puntos de la gráfica), así como los datos calculados con los modelos (líneas). Se puede observar la mejoría en la estabilidad del catalizador cuando se opera con un exceso de base (Na_2CO_3) en el medio. Así, para 20°C , la conversión sin añadir base al medio de reacción es el 57%, mientras que con carbonato sódico se alcanza conversión total. Para una temperatura de 45°C , se observa también esta notable mejoría en cuanto a la conversión de TCE, pasando del 85% al 100%.

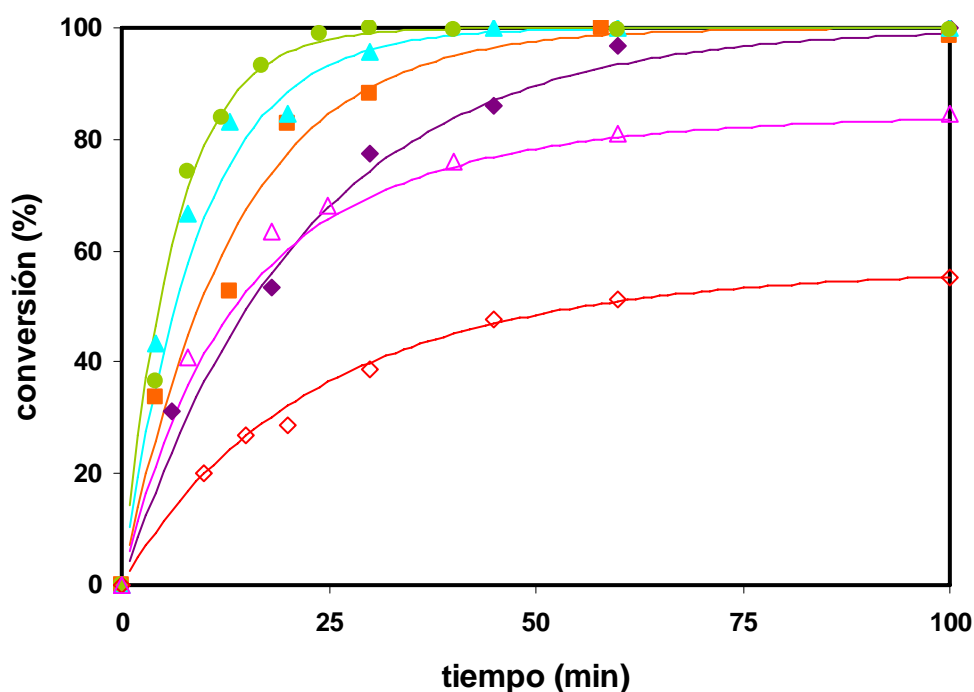


Figura 6.11. Comparación de la cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y. Sin base: $T = 20^\circ\text{C}$ (◇); 45°C (△). Con base añadida: $T = 20^\circ\text{C}$ (◆); 30°C (■); 40°C (▲); 50°C (●)

La importante desactivación en ausencia de base en el medio podría deberse al efecto combinado de la acidez con los cloruros presentes en la disolución. El pH final de la HDC cuando no se añade base se encuentra entre 2,5 – 2,9 a partir de un pH de partida de 6,5 – 7, debido a la formación de HCl. Por otro lado, el pH final con Na_2CO_3 en el medio se encuentra entre 9,5 – 9,9. Como se añade base en exceso, es suficiente para neutralizar todo el HCl formado y proporcionar al medio un pH básico.

Comparando estos resultados con los expuestos en la bibliografía para el catalizador de Pd/zeolita Y (Tabla 6.1), se comprueba la gran diferencia que existe de trabajar con concentraciones de TCE inferiores a 10 ppm a nuestras condiciones de operación (concentración próxima a la de saturación), por los problemas de pH y cloruros en el medio generados como consecuencia de una gran cantidad del organoclorado en el medio.

La presencia de la base en nuestro sistema ha mejorado notablemente la actividad catalítica. Este hecho, como ya ha sido comentado, es aceptado de manera general. Además, en este caso, la presencia de base produce mayores velocidades de reacción (ver Figura 6.11).

6.4.4 Comparación de los resultados de estabilidad de los catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pd/C y Pd/zeolita Y en la HDC de TCE

En primer lugar, cabe destacar que del estudio de estabilidad en discontinuo no se van a sacar conclusiones definitivas sobre las causas de la desactivación y, obviamente, tampoco se puede predecir la estabilidad de los catalizadores durante su operación en continuo, aunque sí nos sirve como orientación inicial para los ensayos de estabilidad de los catalizadores.

Los resultados obtenidos en los ensayos de estabilidad en discontinuo indican que el catalizador de Pd/Al₂O₃ es más inestable que el catalizador de Pd/C (ambos con un 5% en peso de Pd) bajo nuestras condiciones y tiempos de operación. El catalizador de Pd/zeolita presenta una estabilidad intermedia en ausencia de base, y un comportamiento similar al de carbón activo en presencia de base.

En todos los casos, hay que considerar como variable de gran importancia el pH, cuyo valor se encuentra en torno a 6,5 – 7 al inicio de la reacción, pero finaliza en un valor inferior a 2,9 para todas las reacciones en ausencia de base añadida.

Como se observa en la Figura 6.12, el catalizador de Pd/C es capaz de catalizar la HDC completa de TCE a 20°C y 5 bar de presión de H₂, sin que sea necesaria la adición de una base al medio de reacción, no variando la cinética al añadirse la base. Sin embargo, la actividad de este catalizador decrece al realizarse la HDC bajo condiciones de pH = 2 durante todo el tiempo. Por su parte, los catalizadores de Pd soportados sobre alúmina y zeolita, no son capaces de degradar completamente el TCE si no se añade una base al medio.

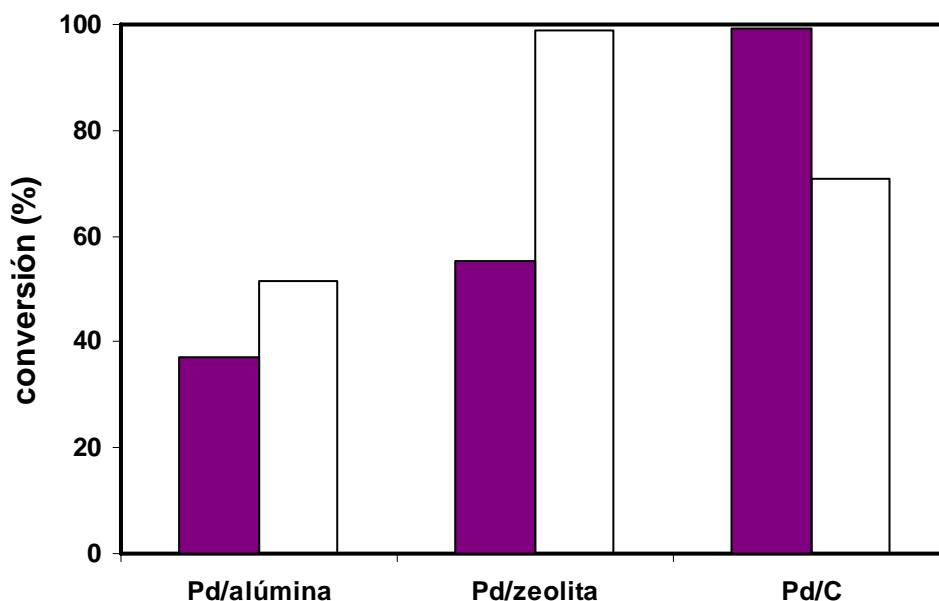


Figura 6.12. Comparación de la conversión de TCE alcanzada tras 100 min de su HDC a 20°C sobre Pd/alúmina y Pd/zeolita en ausencia de base (barras con relleno) y en presencia de base (barras sin relleno); y sobre para Pd/C sin sustancia añadida (con relleno) y en presencia de ácido (sin relleno)

Estos resultados no coinciden con los datos de la bibliografía (ver Tabla 6.1), donde se concluye que la desactivación para los catalizadores de Pd/alúmina es muy débil y el catalizador de Pd/zeolita no se desactiva durante largos períodos de operación. Sin embargo, las condiciones de operación en estos estudios son diferentes a las nuestras (pH final neutro y poco HCl producido).

Yuan y Keane realizaron unos estudios que podrían ser comparables a nuestros estudios en cuanto al valor del pH y la elevada generación de HCl se refiere, aunque no en la naturaleza de los organoclorados. Estos autores estudiaron en primer lugar la HDC de 2,4-diclorofenol (0,05 M) sobre Pd/C y Pd/Al₂O₃ (1% Pd) con NaOH presente en el medio, resultando el pH inicial de 12 y el pH final de 7,8 para una conversión completa del clorado en 120 min, que conduce a una concentración 0,1 M de HCl (3650 ppm). No se observó ningún tipo de desactivación en los catalizadores en este estudio [Yuan y Keane, 2003a; 2003b]. Esto podría corresponder aproximadamente con nuestro estudio, donde el Pd/C en medio básico no se desactiva y el Pd/Al₂O₃ sufre una pequeña desactivación, posiblemente debida a los efectos del ácido carbónico, como ya se ha explicado.

En segundo lugar, utilizaron los mismos catalizadores para 2,4-diclorofenol 0,3 M. Estudiaron la posible desactivación cuando la HDC se produce sin base en el medio, cuando se añade NaOH y cuando se añade HCl desde el inicio [Yuan y Keane, 2004a]. Cuando la reacción se lleva a cabo sin añadir un agente externo, el pH del medio inicial es de 4,8 y el pH final 1,5; en presencia de NaOH (con la concentración más alta utilizada, lo más parecido a nuestras condiciones) oscila entre 12,9 al inicio y 12,4 al final; en presencia de HCl inicial (concentración análoga a la que se generaría por conversión total del clorado) el pH se mantiene en un valor de 1,5 durante toda la HDC.

Encontraron que la presencia de NaOH en el medio protege la actividad de ambos catalizadores, limitando la inhibición por parte del HCl, haciendo que las conversiones para ambos tras 120 min de reacción sean mayores. La base contribuye a una menor pérdida de Pd por lixiviación para Pd/C, ya que cuando el agente no está en el medio se lixivias el metal debido a la acción del HCl, efecto que no ha sido observado en nuestros experimentos. Por otro lado, la presencia de HCl desde el inicio provoca una desactivación más fuerte en el catalizador de Pd/alúmina que en el de Pd/C, debido a las causas detalladas en el Apartado 6.4.1. Este comportamiento ha sido observado en nuestros experimentos debido al pH del medio y a los cloruros, ya que el catalizador soportado sobre alúmina presenta desactivación con pH neutro inicial, mientras que el de Pd/C necesita un valor de pH = 2 inicial para desactivarse.

Finalmente, en [Yuan y Keane, 2004b], se compara la desactivación de los mismos catalizadores en presencia de distintas bases y en ausencia de las mismas, llegándose a la conclusión de que la actividad inicial de la HDC de ambos catalizadores depende del pH del medio y que la interacción entre HCl y Pd está fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte. Además, explican que el catalizador de Pd/alúmina tiene una elevada densidad de carga superficial, lo que hace que la velocidad de HDC esté dominada por los efectos electrostáticos. Sin embargo, el catalizador de Pd/C presenta una baja densidad de carga pero una alta área superficial, lo que implica que la reacción se produce por una suma de fuerzas electrostáticas, efectos de dispersión entre el anillo aromático y la superficie del carbón, enlaces de hidrógeno e interacción hidrofóbica. Por tanto, al igual que en nuestros resultados, se concluye que el pH del medio afecta de una manera importante a la desactivación y, en concreto, este efecto es más notable para la alúmina, que cuenta con alta densidad de carga.

Para el catalizador de Pd/zeolita Y existen escasos datos en la bibliografía. El estudio sobre su estabilidad será tratado en profundidad en el Capítulo 7.

Tabla 6.7. Constantes cinéticas $k_{w, Pd}$ ($l\ g\ Pd^{-1}\ s^{-1}$) en la HDC de TCE con Pd/Al₂O₃, Pd/C y Pd/zeolita

$k_{w, Pd} (20^{\circ}C)$		$k_{w, Pd} (30^{\circ}C)$		$k_{w, Pd} (40^{\circ}C)$		$k_{w, Pd} (50^{\circ}C)$	
<i>Pd/Al₂O₃</i>	0,13	<i>Pd/Al₂O₃</i>	0,27	<i>Pd/Al₂O₃</i>	0,36	<i>Pd/Al₂O₃</i>	0,42
<i>Pd/zeolita</i>	0,19	<i>Pd/zeolita</i>	0,31	<i>Pd/zeolita</i>	0,45	<i>Pd/zeolita</i>	0,65
<i>Pd/C</i>	0,40	<i>Pd/C</i>	0,62	<i>Pd/C</i>	0,76	<i>Pd/C</i>	1,17

En la Tabla 6.7 se recogen los valores de las constantes cinéticas por unidad de masa de Pd ($k_{w, Pd}$), ya que los catalizadores tienen distintas cargas del metal, obtenidas del modelo de desactivación para el catalizador de Pd/Al₂O₃, y del modelo cinético para el catalizador de Pd/C y Pd/zeolita (este último en presencia de base). Se recogen las constantes cinéticas para los casos más favorables, es decir, para el catalizador de Pd/alúmina en ausencia de base y para el de Pd/zeolita en presencia de la misma. Como ya se indicó en el Apartado 4.4, el catalizador de Pd/C es más activo que el de Pd/Al₂O₃; aquí se observa que también es más activo que el de Pd/zeolita.

En la Tabla 6.8 se exponen los valores calculados de las constantes de desactivación por unidad de masa de Pd ($k_{d, Pd}$), obtenidas de los modelos de desactivación para Pd/Al₂O₃ con y sin base añadida, para Pd/zeolita sin base y para el catalizador de Pd/C en medio ácido:

Tabla 6.8. Constantes desactivación ($l\ g\ Pd^{-1}\ s^{-1}$) en la HDC de TCE con Pd/Al₂O₃, Pd/C y Pd/zeolita

$T = 20 - 50^{\circ}C$	$k_{d, Pd} (l\ g\ Pd^{-1}\ s^{-1})$
<i>Pd/Al₂O₃ sin base</i>	0,271
<i>Pd/Al₂O₃ con base</i>	0,122
<i>Pd/zeolita sin base</i>	0,135
<i>Pd/C con ácido</i>	0,235

Estos datos indican que el catalizador de Pd/alúmina es el que sufre la desactivación más rápida. Cuando este catalizador opera en presencia de una base en el medio, su desactivación es similar a la del catalizador de Pd/zeolita sin agente externo. Por otro lado, el catalizador de Pd/C en un medio con $\text{pH} = 2$ se desactiva de forma apreciable, aunque en todo caso inferior a la del catalizador de Pd/alúmina.

6.5 Estudios de estabilidad y regeneración de los catalizadores en un reactor continuo

Puesto que del apartado con los experimentos en discontinuo no se pueden obtener conclusiones definitivas sobre los motivos de la desactivación de los catalizadores estudiados, se ha realizado este estudio en profundidad en el equipo continuo, complementando así la información expuesta hasta el momento.

6.5.1 Condiciones de operación

Los experimentos se han realizado con un alimentación de disolución acuosa de TCE cuya concentración es aproximadamente 1/5 parte la de saturación y un caudal de 1 ml/min. La temperatura en el lecho fijo fue 25°C y las condiciones en el saturador de hidrógeno: presión 5 – 5,5 bar, temperatura 25°C y 400 r.p.m. de agitación. Se ha reducido la concentración de TCE en los experimentos en función de la presión de saturación de hidrógeno necesaria, ya que con una concentración de TCE cercana a 1000 ppm, se necesitaría $P = 25$ atm, lo que hace inviable la correcta toma de muestras en el sistema debido a una elevada despresurización.

El tiempo de los experimentos se encuentra entre 23 – 28 h, realizándose los mismos en 3 – 4 días (aproximadamente 8 h/día). El volumen de la disolución de TCE cargada cada día fue 500 ml, al que se añadieron distintas sustancias según el efecto a estudiar. Se utilizaron 100 mg de Pd/C (ESCAT 18 con 0,5% en peso de Pd) con un tamaño de partícula entre 250 – 355 μm o 100 mg de Pd/ Al_2O_3 (ESCAT 16 con 0,5% en peso de Pd) con el mismo tamaño de partícula.

6.5.2 Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/C

El catalizador de Pd/C empleado en este caso cuenta con un 0,5% en peso de Pd, en lugar del 5% utilizado hasta el momento, y la cantidad empleada es de 100 mg, en lugar de 20 mg. Estas condiciones de operación fueron elegidas teniendo en cuenta la cantidad de TCE presente a degradar (0,8 – 1,8 mM), de manera que al inicio de cada experimento la conversión del organoclorado fuese lo suficientemente alta como para poder observar con detalle si existe desactivación del catalizador durante un tiempo largo de operación.

Se ha seguido la reacción paralelamente mediante el análisis de la concentración de TCE (GC/ECD) así como el análisis de cloruros y pH para distintos tiempos.

Los experimentos realizados se detallan a continuación, donde se indica para cada caso el volumen de disolución añadida de cada compuesto a estudiar por cada 500 ml de disolución acuosa de TCE, es decir, para 7 – 8 horas de operación del experimento. Cuando las cantidades de estos compuestos son superiores a 40 ml, se redujo el volumen de disolución de TCE de manera que en conjunto la suma no sobrepasase los 600 ml.

Tabla 6.9. Nomenclatura de los experimentos realizados en el estudio de estabilidad de Pd/C

<i>EXPERIMENTO</i>	<i>COMPUESTO AÑADIDO</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>
A	Sólo disolución de TCE	3,29	3,14
B	20 ml NaCl 36,6 g/l: 25mM Cl ⁻ iniciales	3,55	3,03
C	20 ml NaCl 36,6 g/l + 20 ml Na ₂ CO ₃ 1 M: 25 mM Cl ⁻ + 40 mM Na ₂ CO ₃ iniciales	11,13	11,03
D	300 ml tampón (20 ml NaH ₂ PO ₄ 0,2 M + 284 ml Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O 0,2 M) + 200 ml disolución de TCE	7,94	7,91
E	20 ml Na ₂ CO ₃ 1 M: 40 mM Na ₂ CO ₃ iniciales	11,12	11,04
F	200 ml NaOH 1,5 M: 0,5 M NaOH iniciales	13,25	13,16

En estos experimentos, tomando como referencia el ensayo A (alimentación solo con TCE), se pretende comparar el efecto de distintas especies sobre la actividad del catalizador. Así, en el experimento B se añade una carga inicial de cloruros al medio correspondiente a 5 veces la cantidad que sería generada por conversión total del TCE. En el experimento C, se

repite la carga de cloruros, pero esta vez el medio es alcalino. En el experimento D, se añade un tampón al medio con el fin de lograr un pH = 8 constante durante todo el tiempo de reacción. En los experimentos E y F, se añaden dos bases distintas, que proporcionan al medio una basicidad más débil y más fuerte, respectivamente.

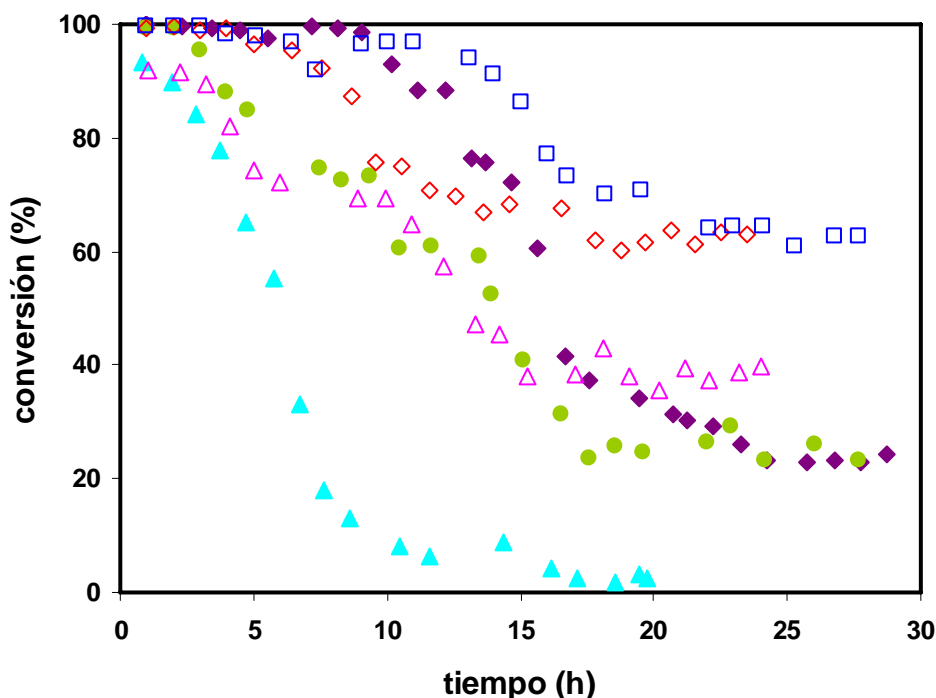


Figura 6.13. Estabilidad del catalizador de Pd/C (ESCAT 18) en la HDC de TCE en el reactor de lecho fijo. Experimentos: A (◆); B (▲); C (●); D (◇); E (□); F (△)

Se puede observar en la gráfica que en el experimento A el catalizador de Pd/C mantiene una actividad catalítica constante durante aproximadamente 9 horas; a partir de este tiempo se aprecia desactivación, de modo que la conversión del organoclorado disminuye desde valores superiores a 92% hasta el 23% en un tiempo de 14 h. Tras este descenso, la actividad catalítica se mantiene constante hasta el final del experimento.

El experimento en el que se produjo una desactivación del catalizador más acentuada es el B, que corresponde a presencia de un exceso de cloruros en el medio. En este caso, la actividad catalítica final es prácticamente nula, produciéndose la desactivación total del catalizador tras 15 – 20 h de operación. En cambio, el experimento C muestra que, a pesar de tener un exceso de iones cloruro en el medio, la presencia de carbonato sódico sirve para disminuir en parte la desactivación provocada por éstos, de modo que la desactivación es más

lenta que en el experimento B, y al final de las 30 h de operación se llega a una conversión final estable de 23%, aproximadamente igual a la del experimento A. En este caso, se tiene inicialmente una concentración de 25 mM de cloruros y 40 mM de carbonato sódico, lo que significa que los cloruros están en exceso en relación con la base.

Los resultados obtenidos en presencia de tampón en el medio (experimento D) muestran una desactivación inicial gradual del catalizador, que se detiene tras un tiempo de 17 h de operación, momento en el cual la conversión final se estabiliza en torno al 63% hasta el final del experimento.

Por último, con los experimentos E y F, se puede observar la acción de dos bases diferentes en el medio. Por un lado, con Na_2CO_3 (experimento E) se consigue el mejor comportamiento en cuanto a la desactivación del catalizador, ya que el catalizador mantiene su actividad inicial durante un periodo de tiempo mayor, aunque al final del experimento la conversión alcanzada, 63% aproximadamente, es similar a la del experimento D (tampón). Por otro lado, la presencia de una concentración de NaOH elevada (experimento F) no da buenos resultados, consiguiéndose solamente mejorar ligeramente la actividad del catalizador al final del experimento, respecto al experimento A, llegándose a una conversión final del 38% aproximadamente.

En cuanto al pH en el medio, se observa una mejora al pasar de $\text{pH} = 8$ (experimento D) a $\text{pH} = 11$ (experimento E), siendo bajo estos valores de pH cuando se produce la menor desactivación del catalizador. La mayor desactivación inicial a $\text{pH} = 8$ podría deberse a la acción de los fosfatos utilizados como tampón, que podrían actuar como venenos del catalizador, puesto que en la bibliografía se expone que los compuestos fosforados son considerados venenos típicos en catalizadores de Pd [Pirkanniemi y Sillanpää, 2002]. Sin embargo, puesto que no se produce una fuerte desactivación, se puede considerar que este posible envenenamiento no tiene mucha importancia para nuestro catalizador.

En cambio, el paso de $\text{pH} = 11$ (experimento E) a $\text{pH} = 13$ (experimento F) no produce buenos resultados, y se favorece la desactivación del catalizador con este pH demasiado alcalino.

6.5.3 Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/Al₂O₃

Las condiciones de operación así como la metodología experimental en este apartado son análogas a las expuestas para el catalizador de Pd/C. En este caso, se ha evaluado el comportamiento del catalizador sin añadir ningún agente externo al medio, ya que, como se observa en la gráfica siguiente, donde se compara con el catalizador de Pd/C, el catalizador sobre alúmina es bastante estable durante el tiempo estudiado, reduciéndose la conversión de TCE del 52% inicial al 40% final tras 27 h. En este caso, el pH de la disolución se encuentra entre 3,5 – 4,0 durante todo el tiempo de operación.

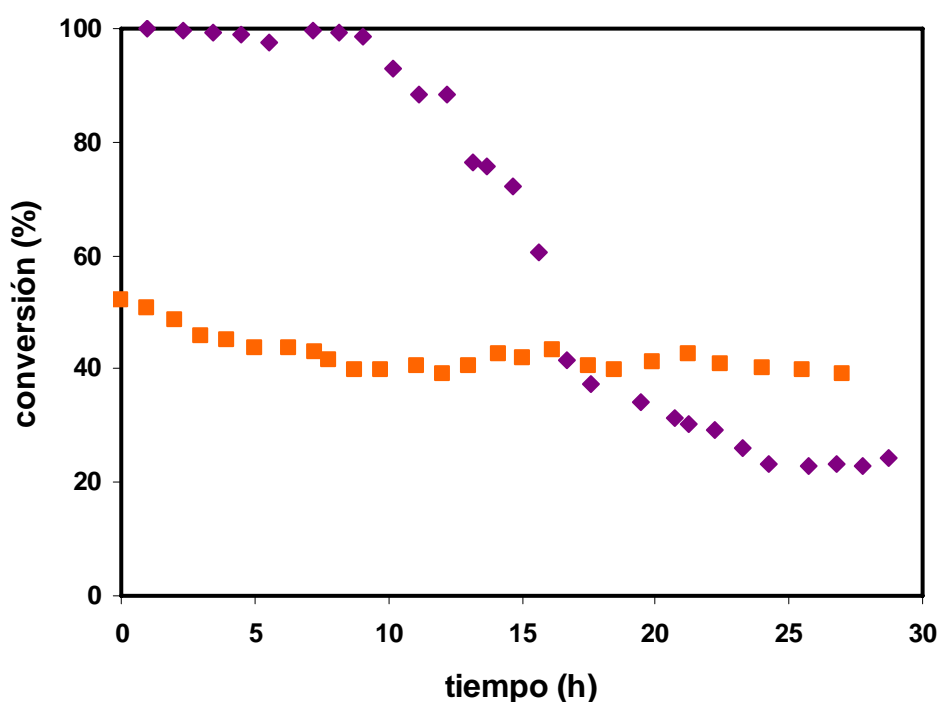


Figura 6.14. Comparación de la estabilidad de los catalizadores en la HDC de TCE en el reactor de lecho fijo sin añadir un agente externo: Pd/C, ESCAT 18 (◆); Pd/Al₂O₃, ESCAT 16 (■)

6.5.4 Comparación de resultados y discusión

Por un lado, cabe destacar la gran diferencia de comportamiento del catalizador de Pd/Al₂O₃ observada en los experimentos en continuo y en discontinuo. Mientras que en el Apartado 6.4 (operación en discontinuo) se observó que era el catalizador más inestable, durante la operación en continuo ha resultado ser el más estable, sin necesidad de presencia de agentes externos en el medio.

Esto se podría explicar, en primer lugar, desde el punto de vista de las condiciones experimentales. En continuo, el catalizador de Pd/alúmina trabajó a $\text{pH} = 3,5 - 4$, mientras que en discontinuo lo hizo a un pH sustancialmente menor: $2,5 - 2,7$. Además, en continuo se consiguió como máximo el 52% de conversión de 1,2 mM de TCE (se genera una concentración de HCl de 1,8 mM, 66 ppm). En cambio, en discontinuo, para 20°C (conversión más baja alcanzada), se generaron 5,4 mM de HCl a partir de 4,7 mM de TCE inicial, es decir, un mínimo de 200 ppm de HCl. Esto ya es un cambio sustancial en cuanto a las condiciones que van a afectar a la desactivación, ya que se tienen condiciones distintas de pH y cloruros en el medio, principal causa de la desactivación.

Además, en operación continua, el flujo continuo de alimentación hace menos probable que se produzcan excesos locales de cloruros sobre el catalizador, como se ha detallado en la bibliografía [Aramendía y cols., 2002]. Este alejamiento de los cloruros del catalizador está favorecido además por la naturaleza hidrofílica de la alúmina, reduciendo el envenenamiento y la inhibición del Pd [Yuan y Keane, 2003c].

Se realizaron experimentos para comprobar la distinta adsorción de cloruros por parte de ambos catalizadores. Así, con una cantidad de 20 mg de ambos catalizadores y en un medio con 500 ppm de NaCl, tras 4 días de agitación, el catalizador de Pd/alúmina adsorbió el 20% de los cloruros iniciales, mientras que el de Pd/C no adsorbió prácticamente nada.

Este hecho ayuda a explicar los resultados observados con el catalizador de Pd/alúmina en continuo y en discontinuo. Cuando la operación se realiza en continuo, una parte importante de la pequeña concentración de cloruros que exista en las proximidades del catalizador (ya que se generan menos cloruros y además una gran parte son diluidos y arrastrados por la alimentación), será adsorbida por los grupos funcionales de la alúmina, impidiendo así que estos cloruros lleguen a interaccionar con las partículas de Pd. Sin embargo, durante la operación en discontinuo, se generan más cloruros y pueden producirse altas concentraciones locales en las proximidades de las partículas de catalizador. La alúmina adsorberá los primeros cloruros generados hasta saturarse y, posteriormente, al seguir aumentando su concentración en el medio de reacción, estos cloruros inhibirán al Pd formando complejos de Pd clorurados en medio ácido. La saturación de un catalizador de Pd/alúmina en discontinuo con cloruros ha sido observada en la bibliografía [Yuan y Keane, 2004a]. Esta saturación es fácilmente reversible al lavar el catalizador con agua desionizada.

Los resultados para el catalizador de Pd/Al₂O₃ en continuo coinciden con los encontrados por distintos autores (ver Tabla 6.1), donde para todos los casos estudiados sobre este catalizador en un lecho fijo se genera una desactivación muy pequeña del mismo.

En cuanto al catalizador de Pd/C, se observa que su comportamiento sin un agente externo en el medio es estable durante 9 h, tiempo superior al de duración de los experimentos en discontinuo, donde no se observaba su desactivación. En el caso de este catalizador, las elevadas conversiones en los momentos iniciales (92 – 99%), producen en el medio entre 3,6 – 5,1 mM HCl (1,2 – 1,8 mM TCE), es decir, entre 130 – 190 ppm de HCl, cantidades superiores a las del caso del catalizador soportado sobre alúmina (conversión menor).

La presencia de un exceso de cloruros en la disolución ácida desactiva el catalizador, de manera análoga a como se expone en la bibliografía por diferentes autores (ver Apartado 6.2). Además, en el caso de Pd/C, la naturaleza hidrofóbica del carbón activo impide la adsorción de los cloruros, lo que favorece más la desactivación de Pd [Yuan y Keane, 2003c].

En cuanto al comportamiento químico de los elementos implicados [Burriel y cols., 1983], el Pd es un elemento muy poco reductor, ya que su potencial redox, E, es muy elevado en todo el margen de pH, como se observa en la Figura 6.15. Esto hace que se oxide con dificultad. Sin embargo, para pH muy básico (exceso de álcali), se encuentra en forma de Pd (II), que forma hidróxidos estables, Pd(OH)₂ y Pd(OH)₄, que son insolubles. Este hecho podría explicar la desactivación del catalizador de Pd/C en presencia de NaOH, donde se alcanza pH = 13 (experimento F).

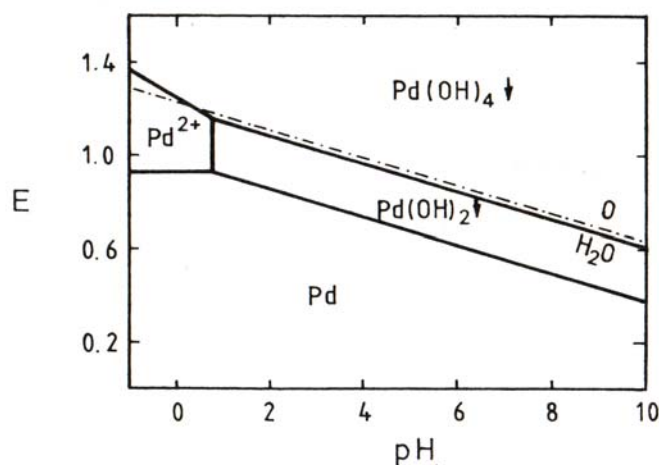


Figura 6.15. Diagrama E – pH del paladio. Concentración = 10⁻² M [Burriel y cols., 1983]

Así, al tener Pd (II) en el medio y añadir NaOH, se forma un precipitado de color rojo pardo debido al óxido hidratado de paladio, con diferentes contenidos de agua. Este precipitado envejece rápidamente, haciéndose más insoluble (ver Figura 6.16). Sin embargo, en presencia de Na_2CO_3 (experimento E), la inhibición del catalizador es más limitada ya que el pH del medio no es tan alcalino ($\text{pH} = 11$) y no existe una concentración tan elevada de grupos OH^- que favorezcan la formación de los hidróxidos.

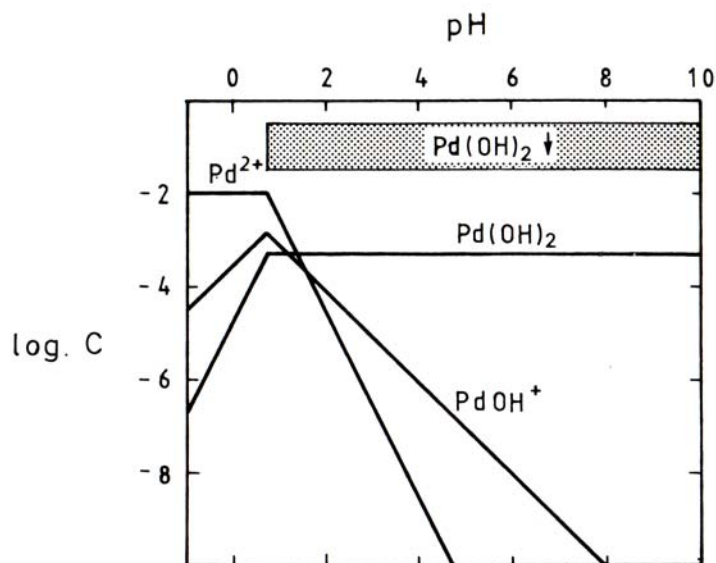
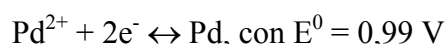


Figura 6.16. Diagrama log concentración – pH para Pd (II) 10^{-2} M [Burriel y cols., 1983]

En cuanto a la comparación de ambos catalizadores, se encuentra en la bibliografía [Yuan y Keane, 2003c] un estudio de la HDC de 2,4-diclorofenol en fase acuosa sobre Pd/C y Pd/ Al_2O_3 (ambos con 1% en peso de Pd). En ambos casos, aunque se opera en discontinuo, se realiza un estudio de la estabilidad de los catalizadores mediante su reutilización, tras 120 min de operación. Los resultados expuestos por estos autores son análogos a los hallados en este apartado de la Tesis, es decir, han encontrado que el catalizador soportado sobre alúmina es mucho más estable que el catalizador soportado sobre carbón activo. En este artículo, la desactivación de Pd/C se explica mediante una pequeña contribución por lixiviación de Pd al medio, mientras que esto no sucede para el caso de Pd/alúmina. Esto se produce porque la interacción entre Pd y la alúmina es fuerte, mientras que sobre carbón activo la fuerza del enlace es limitada. Por otro lado, la mayor causa de desactivación del catalizador de Pd/C, se debe a una fuerte interacción entre Pd y Cl, que ocasiona el envenenamiento químico. Esta interacción provoca una reducción de la densidad electrónica del metal que disminuye la

capacidad de captura de H₂ al catalizador. Este efecto se reduce de alguna manera en el caso de la alúmina, ya que existe mayor interacción Pd – soporte. Por otro lado, estos mismos autores exponen que el catalizador de Pd/alúmina es capaz de capturar mayor cantidad de H₂ en su superficie que el de Pd/C, lo que podría ser atribuido a la mayor fuerza de enlace Pd – soporte mencionada. Sin embargo, al igual que en nuestros resultados, este hecho no produce una mayor actividad catalítica, en comparación a Pd/C, ya que este último está influenciado por la contribución del “spillover” del hidrógeno.

La explicación de la pérdida de actividad de los catalizadores causada por la desactivación del Pd con cloruros en medio ácido, donde tanto los cloruros como el pH ácido se generan a partir del HCl producido en la HDC, se detalla ahora considerando el comportamiento químico de los elementos [Burriel y cols., 1983]. El sistema redox del paladio es:



Donde: E^0 es el potencial formal del sistema redox. Sin ninguna influencia externa, este potencial redox indica que el sistema es oxidante, es decir, que la especie más estable es el Pd en estado reducido.

En medio ácido y en presencia de Cl⁻, el Pd total se encontrará como Pd (0) y Pd (II). El Pd (II) estará en forma de los distintos complejos clorurados que es capaz de formar con los iones cloruro:

$$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Pd}^{2+}]_{\text{libre}} + [\text{PdCl}^+] + [\text{PdCl}_2] + [\text{PdCl}_3^-] + [\text{PdCl}_4^{2-}]$$

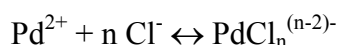
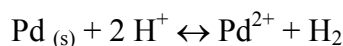
Esta concentración de Pd (II) va a afectar al nuevo potencial redox, según la ecuación de Nernst, para este sistema:

$$E = E^0 + 0,059/2 * \log [\text{Pd}^{2+}] \quad (6.16)$$

La concentración de cada complejo se obtendrá a partir de sus constantes de equilibrio. Por tanto, dada una concentración de Cl⁻ en solución, queda determinado el valor del nuevo potencial redox Pd (II)/Pd (0). Al aumentar esta concentración, disminuye el potencial del sistema ($E < 0,75 \text{ V}$, sistema reductor) por estabilizarse el Pd²⁺ en forma de complejos clorurados.

El complejo más abundante de los vistos es el PdCl₂ de color pardo, que es soluble en agua, donde se hidroliza fácilmente. Por otro lado, la concentración de cloruros es independiente de la acidez del medio, ya que se trata de un anión neutro.

Por tanto, se puede resumir el efecto anterior, del medio ácido combinado con los cloruros, desde el punto de vista de un equilibrio entre las reacciones redox siguientes:



Cuando existe HCl en el medio acuoso, en realidad se tienen cloruros y protones (pH ácido). Los protones solos van a favorecer la oxidación del Pd metálico, pero esta reacción es muy lenta. Sin embargo, en presencia de cloruros en el medio, la oxidación del Pd se ve favorecida (hay un desplazamiento de los equilibrios anteriores), y se forman complejos clorurados de Pd (II) que desactivan el catalizador, ya que el Pd no se encuentra en forma reducida (forma activa catalíticamente).

6.5.5 Regeneración del catalizador de Pd/C en la HDC de TCE

Para estudiar la regeneración del catalizador de Pd sobre carbón activo desactivado se ha realizado un experimento inicial en el que el catalizador de Pd/C (ESCAT 18) reacciona durante 15 horas con NaCl añadido en el medio (25 mM), como en el experimento B. A continuación, se procede a la regeneración del catalizador haciendo circular a través del lecho fijo agua destilada con un caudal de 1 ml/min, durante 15 horas. Finalizado el proceso, se comprueba la actividad catalítica repitiendo las condiciones experimentales iniciales (añadiendo 25 mM de NaCl a la disolución de TCE que se va a hidrodechlorar).

Realizando la toma de datos, así como su análisis, de manera análoga a los apartados anteriores, se obtienen los resultados expuestos en la gráfica:

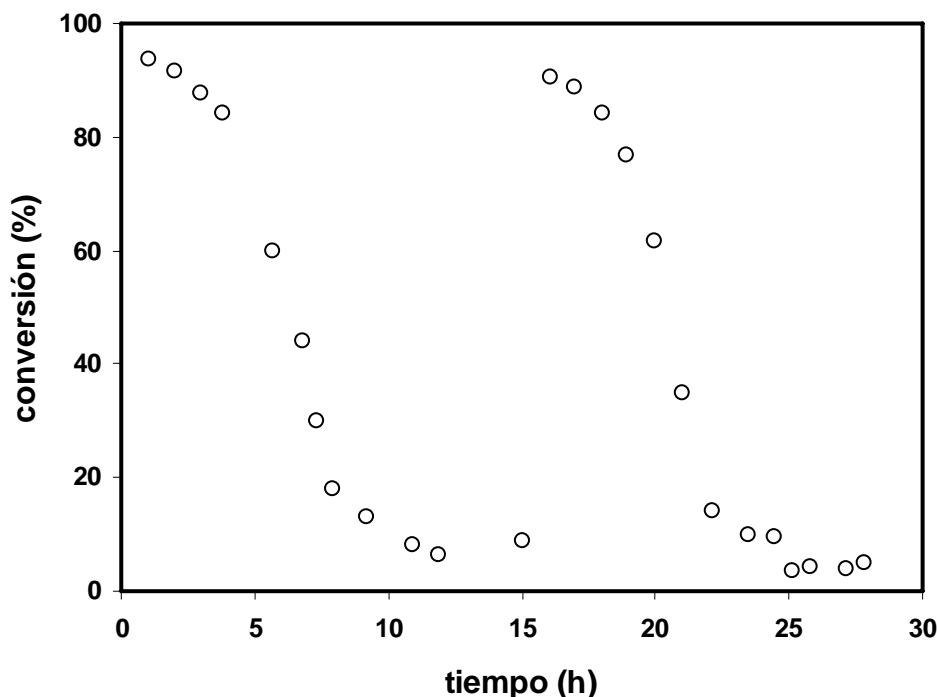


Figura 6.17. Regeneración del catalizador de Pd/C (ESCAT 18) con agua destilada tras 15 h de operación

La curva experimental obtenida durante las primeras 15 h de operación es similar a la obtenida en el experimento B (Figura 6.12). Tras el tratamiento del catalizador durante 15 h con agua destilada, se recupera prácticamente la conversión inicial (90%) y se repite de nuevo la curva de desactivación, siendo esta última ligeramente más rápida que la inicial. Al final del experimento se llega a la desactivación prácticamente completa del catalizador (4 – 5% conversión).

La regeneración del catalizador por lavado con agua destilada se puede explicar porque el pH del medio que rodea al catalizador pasa de ser ácido a ser neutro. En este momento, los equilibrios redox expuestos en el apartado anterior evolucionan hacia el sentido opuesto al comentado hasta el momento, es decir, se tiende a la formación de Pd reducido, con lo que se recupera gran parte de la actividad del catalizador. Además, los cloruros que estarían rodeando al catalizador, una vez liberados de los complejos de Pd, serán arrastrados con la corriente de lavado, impidiendo una nueva desactivación.

Esta recuperación de la actividad inicial gracias al lavado del catalizador con agua destilada fue también observada por otros autores. Así, el catalizador de Pd/C utilizado por [Concibido y cols., 2007] para la HDC de TTCE en un medio metanol – agua (50:50),

recuperó al 100% su actividad al ser lavado durante 24 h con agua. Esta regeneración se atribuye a la desorción con el agua de especies que estaban adsorbidas sobre la superficie. De igual manera, se ha regenerado con agua destilada un catalizador soportado sobre carbón activo, con la finalidad de eliminar el HCl adsorbido [Matatov-Meytal y Sheintuch, 2000].

Esto mismo se ha realizado para catalizadores con un soporte de alúmina, como es el caso de la recuperación completa de la actividad de Pd/Al₂O₃ con un lavado periódico con agua desionizada, cuando el mismo no se ha desactivado más de un 50%, durante la HDC en fase acuosa de distintos cloroalifáticos en continuo [McNab y Ruiz, 1998]. A su vez, el catalizador de Pd/Al₂O₃ desactivado tras la HDC en fase acuosa de 2,4-diclorofenol a pH < 5, recuperó totalmente su actividad tras un lavado con agua y ajuste del pH a un valor superior a cinco [Yuan y Keane, 2004a].

7 TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CONTAMINADAS CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

Figura 7.1. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor discontinuo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente ...	225
Figura 7.2. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente	227
Figura 7.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente	228
Figura 7.4. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita/silicona (0,4% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente	229
Figura 7.5. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al ₂ O ₃ /silicona (0,5% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente	230
Figura 7.6. Relación entre la constante cinética global obtenida y el tamaño de partícula empleado del catalizador de Pd/zeolita Y para la HDC de TCE en el lecho fijo	232
Figura 7.7. Representación de una partícula de catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ que ha sido protegida con aceite de silicona [cedidas por Kopinke y Köhler, 2007]	233
Figura 7.8. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor discontinuo para distintos valores del pH: (●).....	238
Figura 7.9. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación. = 7 tras pH = 3 (▲)	240
Figura 7.10. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación.	240
Figura 7.11. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación.	241
Figura 7.12. Estabilidad del catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores del pH. pH = 7 (◆); pH = 5 (■); pH = 3 (▲).....	243
Figura 7.13. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita (0,4% Pd) en discontinuo para pH = 7 tras haber sometido al catalizador durante distintos tiempos a pH = 3. Referencia a pH = 7 (◆);	245
Figura 7.14. Imagen TEM: catalizador de Pd/zeolita Y (1% Pd) [Schüth y cols., 2000].....	247
Figura 7.15. Imagen TEM: catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd). Izquierda: catalizador fresco (45000 aumentos). Derecha: catalizador tras 300 min a pH = 3 (100 000 aumentos)	247
Figura 7.16. Estabilidad del catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd) en el reactor de lecho fijo para distintos valores del pH.	249
Figura 7.17. Comparación de la estabilidad del catalizador de Pd/zeolita (0,4% Pd) con y sin silicona en el reactor de lecho fijo.253	
Figura 7.18. Comparación de la estabilidad del catalizador de Pd/alúmina (0,5% Pd) con y sin silicona en el reactor de lecho fijo. Pd/alúmina/silicona: pH = 7 (◆); pH = 5 (■); pH = 3 (▲) Pd/alúmina: pH = 7 (◇); pH = 5 (□); pH = 3 (△)	254

-
- Figura 7.19.** Partículas de Pd/Al₂O₃ antes (imagen izquierda) y después (imagen derecha) de haberse impregano el aceite de silicona [cedidas por Kopinke y Köhler, 2007] 255
- Figura 7.20.** Imágenes TEM. Izquierda: Pd/Al₂O₃/silicona (160 000 aumentos).
Derecha: Pd/zeolita/silicona (100 000 aumentos)..... 256

7.1 Introducción

La experimentación de este capítulo ha sido realizada en el Instituto de Geología Aplicada, en la Universidad Técnica de Darmstadt (Alemania), dentro del grupo de trabajo del Prof. Dr. Christoph Schüth.

Aunque este capítulo, como los anteriores, está dedicado al tratamiento de aguas contaminadas con compuestos organoclorados mediante hidrodechloración catalítica, en este caso, la principal diferencia reside en el tipo de corriente contaminada a tratar. No se van a simular efluentes acuosos industriales con altas concentraciones de organoclorados, sino que se van a simular aguas subterráneas naturales que han sido contaminadas y que cuentan con una carga contaminante mucho más reducida (en torno a 10 ppm de TCE). La metodología experimental para este capítulo (descrita en el Apartado 3.3), difiere de las seguidas en los capítulos anteriores. Además, cambia el catalizador principal seleccionado, en este caso se trata de Pd/zeolita.

El problema medioambiental de las aguas subterráneas contaminadas con compuestos organoclorados es de gran importancia, ya que se tiene un recurso hídrico básico contaminado con compuestos muy peligrosos. Estas aguas subterráneas son fuente de muchos regadíos, de agua potable y de industrias en muchos lugares.

Tal es el caso de aguas subterráneas reales contaminadas con TTCE y TCE, así como sus productos *c*-DCE y VC, en Backnang, al noreste de Stuttgart (Alemania), donde en trabajos realizados por C. Schüth se han determinado concentraciones de los organoclorados en torno a 50 – 250 $\mu\text{mol/l}$, es decir, entre 5 – 30 ppm de TCE [Schüth y *cols.*, 2004].

El catalizador seleccionado en este caso, Pd/zeolita Y, fue desarrollado originalmente en el grupo de C. Schüth. Ya que en las aguas naturales existen especies sulfuradas debido a las bacterias sulfato-reductoras, y dichas especies (especialmente sulfitos y sulfuros) son conocidos venenos de los catalizadores de Pd [Lowry y Reinhard, 2000; Pirkanniemi y Sillanpää, 2002; Schreier y Reinhard, 1995; Schüth y *cols.*, 2000], la elección de un soporte distinto a los típicamente empleados en la HDC en fase acuosa de organoclorados (carbón activo y alúmina), se realizó con el fin de mejorar la resistencia del catalizador ante el

envenenamiento por parte de estas sustancias y, en general, de sustancias iónicas. Existen varios aniones que pueden actuar como venenos de los catalizadores, por ejemplo, los nitritos [Schreier y Reinhard, 1995].

Así, durante el desarrollo del catalizador [Schüth y cols., 2000], las partículas de Pd fueron soportadas sobre una estructura microporosa que excluía los iones pero que era permeable para los solutos hidrofóbicos. El catalizador fue probado para la HDC de DCB como compuesto modelo (ya que su velocidad de HDC es suficientemente lenta como para ser seguida) en presencia de aniones sulfito. Se probaron distintos catalizadores variando el tamaño de poro (con distintas clases de zeolita) y la hidrofobicidad de la zeolita (en función de la relación Si/Al para una misma zeolita). Finalmente, se concluyó que el soporte óptimo es la zeolita Y (Si/Al = 200) con tamaño de poro de 0,74 nm. En este mismo trabajo, se comprobó que, durante 10 días de operación con agua subterránea real contaminada con 3 ppm de TCE, el catalizador de Pd/zeolita Y (200) no sufrió apenas desactivación, siendo resistente a las especies sulfuradas.

Una de las aplicaciones directas del catalizador de Pd/zeolita estudiado en esta parte del trabajo, es su utilización para la HDC en continuo de de aguas subterráneas reales contaminadas con varios compuestos organoclorados con concentraciones próximas a las ya mencionadas en una planta piloto en Bitterfeld (cerca de Leipzig, Alemania). Esta operación pertenece al proyecto “SAFIRA”, que es ejecutado por el Centro de Investigación Medioambiental de Leipzig (UFZ).

La presente investigación se centró, en un primer momento, en el estudio de la cinética de la reacción de HDC con Pd/zeolita y Pd/Al₂O₃, trabajando siempre con TCE como compuesto modelo. Gracias al conocimiento de la cinética de la reacción, se pueden diseñar reactores para aplicaciones reales, como la ya comentada. Se consideró un catalizador soportado sobre alúmina como referencia para el comportamiento de Pd/zeolita.

Posteriormente, se estudió la desactivación de ambos catalizadores en función del pH de la disolución, así como su protección frente a esta variable. El estudio de la estabilidad de los catalizadores, como ya se ha comentado en el Capítulo 6, es esencial para optimizar las condiciones del proceso y minimizar los costes.

En cuanto a la bibliografía en relación con la cinética del proceso, hay trabajos donde se estudia la HDC en fase acuosa de TTCE y TCE, entre otros policloroetilenos, a temperatura ambiente y bajo condiciones moderadas de presión con distintos catalizadores (Pd/C y Pd/Al₂O₃ principalmente), consiguiéndose una conversión total de los mismos hacia etano mayoritariamente. Las concentraciones tratadas varían desde 1 ppm hasta 200 ppm para TCE en fase acuosa. Puesto que estos trabajos ya han sido expuestos en el Apartado 5.1, se exponen ahora solamente los trabajos relacionados directamente con el presente capítulo, es decir, con bajas concentraciones iniciales de TCE.

Tabla 7.1. Resumen de los estudios realizados para la HDC de TCE en fase acuosa

<i>Compuestos</i>	<i>Conversión</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Condiciones operación</i>	<i>Referencia</i>
TTCE, TCE y 1,1-DCE (1 – 10 ppm)	100%	0,22 g/l Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd) y Pd metal	Reactor discontinuo agitado. 1,5 l agua, T y P ambiente, 6 h	Lowry y Reinhard, 1999
TTCE, TCE, c-DCE, t-DCE, VC (10 ppm)	> 99%	0,1 g Pd/Al ₂ O ₃ (0,5% Pd)	Tanques de 250 ml agitados. T y P ambiente	Mackenzie y cols., 2006
TTCE (1 ppm) y TCE (4 ppm)	> 99%	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (operación 1 año), 3 bar H ₂	McNab y cols., 2000
TTCE, TCE y 1,1-DCE (< 1 ppm)	> 95%	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo, T ambiente, 2,5 bar H ₂	McNab y Ruiz, 1998
TTCE, TCE, c-DCE, VC, t-DCE (3 ppm)	100%	0,5 g Pd/C (1% Pd) y Pd/Al ₂ O ₃ (0,5%)	Tanques de 125 ml agitados. T ambiente, 0,1 bar H ₂ , 10 min	Schreier y Reinhard, 1995
TCE, c-DCE, t-DCE y VC (< 10 ppm)	100%	Pd/zeolita Y (1% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo, T ambiente, 1 bar H ₂	Schüth y cols., 2000
TTCE y TCE (< 5 ppm)	> 95%	Pd/zeolita Y (0,4% Pd)	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (2 años), 1 bar H ₂	Schüth y cols., 2004

A la vista de estos estudios, se pone de manifiesto que existe un amplio campo sin investigar en cuanto al catalizador de Pd/zeolita Y se refiere. Por otro lado, los estudios existentes en la bibliografía sobre desactivación y protección de los catalizadores, como se expuso en el Apartado 6.1, se centran en los catalizadores de Pd/C y Pd/Al₂O₃, en su mayoría con un contenido de Pd entre 0,5 – 1% en peso, para los que no se concluye una causa generalizada de desactivación. En la tabla siguiente se exponen los trabajos de la Tabla 6.1 que están directamente relacionados con la investigación de este capítulo que nos ocupa, es decir, concentraciones bajas de TCE.

Tabla 7.2. Estudios de desactivación de catalizadores de Pd en HDC de TCE en fase acuosa

<i>Compuestos</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Desactivación</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Referencia</i>
TCE (3,5 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Pérdida 20% conversión (60 d). H ₂ CO ₃ , SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ no desactivan. pH básico: mayor velocidad. Venenos: HS ⁻ y SO ₃ ²⁻	Lecho fijo, 1,2 bar, T ambiente	Lowry y Reinhard, 2000
TCE (4 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Pérdida de 15% eficacia de degradación (30 d). Se desconoce la causa	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (operación 1 año), 3 bar	McNab y cols., 2000
TCE y TTCE (< 1 ppm)	Pd/Al ₂ O ₃ (1% Pd)	Pérdida del 50% de conversión de TCE (50 h), debido a la composición del agua, H ₂ CO ₃ tiene un efecto negativo	Agua subterránea real. Lecho fijo, 20°C, 2,5 bar	McNab y Ruiz, 1998
TCE (10 ppm)	Pd/C (0,5% Pd)	Pérdida del 27% de conversión (6 h). Causa: HCl (pocas ppm)	Lecho fijo, 21°C, 1 bar	Perrone y cols., 1998
TTCE y TCE (3 ppm)	Pd/C (1% Pd)	Nitrito disminuye velocidad de reacción. Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻ no desactivan. Desactivación total con sulfuro	Tanques de 125 ml agitados. 20°C, 0,1 bar	Schreier y Reinhard, 1995
TCE (3 ppm)	Pd/zeolita Y (1% Pd)	Catalizador resistente al SO ₃ ²⁻ . Pérdida del 10% de conversión (10 d).	Agua subterránea real. Lecho fijo, 20°C, 1 bar	Schüth y cols., 2000
TTCE y TCE (< 5 ppm)	Pd/zeolita Y (0,4% Pd)	No desactivación. H ₂ CO ₃ , SO ₄ ²⁻ y Cl ⁻ no desactivan. Inyección: H ₂ O ₂ cada 42 h: eliminar bacterias productoras de H ₂ S	Agua subterránea real. Lecho fijo in-situ (2 años), 1 bar	Schüth y cols., 2004

7.2 Consideraciones previas

7.2.1 Estudios cinéticos en un reactor discontinuo de mezcla perfecta

Una parte de la experimentación realizada en este capítulo ha sido desarrollada en un reactor discontinuo de pequeño volumen, detallado en el Apartado 3.3.5 de esta memoria.

Se supone comportamiento ideal del reactor discontinuo agitado: reactor discontinuo de mezcla perfecta e isotérmico, donde el calor desprendido es prácticamente despreciable (bajo las condiciones de operación utilizadas, el incremento de temperatura en la disolución debido al calor de reacción es de 0,003°C) y no hay intercambio de materia con el exterior. Se supone también un proceso discontinuo puro, aunque habría que restar las pequeñas cantidades de toma de muestra que se van realizando con el tiempo, consistentes en 200 µl del espacio de cabezas, cantidades minúsculas frente al volumen de disolución (100 ml).

Se ha comprobado que el compuesto limitante es el TCE y no el H₂, ya que se parte de concentraciones iniciales en torno a 5 ppm de TCE (40 μmol/l), necesitando 0,16 mM de H₂ para convertirse completamente, mientras que a 20°C y 1 bar de presión de H₂, la concentración de H₂ en el agua es 0,8 mM. Por tanto, se considera la velocidad de reacción de pseudo-primer orden con respecto al clorado objeto de estudio, como en la bibliografía [Kopinke y cols., 2003; Kovenklioglu y cols., 1992; Lowry y Reinhard, 1999; Mackenzie y cols. 2006; Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998; McNab y Ruiz, 1998; Nutt y cols., 2006; Schüth y cols., 2000].

Como se expone en el Capítulo 5, la ecuación de diseño del reactor discontinuo es:

$$-r_B = -\frac{1}{W} \frac{dN_B}{dt} \Rightarrow t = \frac{V}{W} \int_{C_{B,f}}^{C_{B,0}} \frac{dC_B}{-r_B} = \frac{V}{W} \int_{C_{B,f}}^{C_{B,0}} \frac{dC_B}{k_w C_B} \Rightarrow \ln \frac{C_{B,f}}{C_{B,0}} = -\frac{W}{V} k_w t \quad (7.1)$$

Donde: W es la masa de catalizador utilizada en la HDC (g); $-r_B$ es la velocidad de reacción del clorado (moles B reaccionados · g⁻¹ catalizador · s⁻¹); N_B es el número de moles del reactivo B; t es el tiempo (s); C_{B,0} es la concentración inicial de clorado en la fase líquida (mM); C_{B,f} es la concentración final de clorado en la fase líquida (mM); k_w es la constante cinética intrínseca en función de la masa de sólido (litros disolución · g⁻¹ catalizador · s⁻¹); V es el volumen de disolución (l).

Por tanto, si se representa en ordenadas $\ln (C_{B,0}/C_{B,t})$ y en abscisas t (s), y se cumple el modelo cinético de pseudo-primer orden, se obtendrá una recta que pasa por el origen, cuya pendiente es el producto de la constante cinética por la masa de catalizador por unidad de volumen empleado. De esta manera, si los datos se ajustan bien a esta representación, se confirma que la cinética es de primer orden.

7.2.2 Estudios cinéticos en un reactor continuo de flujo de pistón

La mayor parte de la experimentación realizada en este capítulo se ha desarrollado en un reactor continuo de lecho fijo, detallado en el Apartado 3.3.6 de esta memoria.

En este caso, se trata de un reactor de lecho fijo cuyo flujo puede ser considerado como flujo ideal de pistón. La composición cambia progresivamente a través del reactor,

circulando el fluido con un perfil plano de velocidad. Así, cuando el flujo se encuentra en estado estacionario, en cada plano hay una determinada conversión, presión y temperatura, que no varían con el tiempo.

Para comprobar que el flujo es ideal de tapón, hay que determinar la posible influencia de los fenómenos de flujo. Los dos fenómenos más habituales que pueden provocar que el flujo no siga el modelo ideal de flujo pistón en reactores a escala de laboratorio son los efectos de caminos preferenciales o “by-pass” y los efectos de dispersión axial (ver Apartado 6.3.2.1). Estos efectos se suponen poco importantes en reactores catalíticos si:

$$\frac{d_r}{d_p} > 10; \quad \frac{L}{d_p} > 50 \quad (7.2)$$

Si se considera el tamaño de las partículas de inerte: $d_p = 0,5$ mm; $d_r = 10$ mm y la sección total del reactor $L = 100$ mm; el cociente d_r/d_p tiene un valor de 20, mientras que L/d_p tiene un valor de 200. Por tanto, se cumplen los criterios y se puede asegurar que el flujo presenta un modelo ideal de tapón. Se ha tomado el tamaño de la arena de cuarzo (inerte) para los cálculos, puesto que este material es el de menor tamaño en el reactor y, por tanto, es la sustancia que va a marcar el tipo de flujo del fluido en el lecho catalítico, ya que se rellenan los intersticios entre las partículas de catalizador con este material fino, evitando así tanto los caminos preferenciales como la dispersión axial [Satterfield, 1980].

Por otro lado, para que exista régimen turbulento en el flujo del fluido, en el caso de una tubería vacía, ha de cumplirse:

$$Re_p = \frac{4 G d_p}{\pi d_r^2 \mu} > 10 \quad (7.3)$$

En nuestro caso, se obtiene $Re_p = 0,2 - 8,5$ (en función del flujo empleado: 0,5 – 20 ml/min), por lo que, si el reactor estuviese vacío, no se podría asegurar que el fluido vaya a circular en régimen turbulento por la tubería. Sin embargo, al tratarse de una tubería de tamaño reducido y con las partículas de catalizador en su zona central, se espera que el perfil de velocidades sea plano y sin efectos de pared. Esta misma suposición ha sido asumida en varios trabajos [Girgis, 1988; Lowry y Reinhard, 2000], donde $Re_p < 1$, sin que esto sea un problema para la hidrodinámica del sistema.

En cuanto a la caída de presión en el lecho, haciendo los cálculos con las condiciones de operación de este apartado de manera análoga al Apartado 6.3.2.3, se llega a un valor de 0,17 atm para un valor intermedio del flujo (10 ml/min).

Como se ha indicado anteriormente, el reactivo limitante es el TCE frente al hidrógeno, por lo que se considera la velocidad de reacción de pseudo-primer orden con respecto al clorado.

La ecuación de diseño del reactor se obtiene a partir de un balance de materia al reactivo, donde F_B expresa el caudal de clorado alimentado al reactor (mmol/s), con subíndices “e” para expresar el caudal a la entrada y “s” a la salida; Q es el caudal total de la fase líquida (l/s); $C_{B,e}$ y $C_{B,s}$ son las concentraciones de clorado a entrada y salida del reactor, respectivamente (mM) y X_B es la conversión del organoclorado en la reacción. Se define la velocidad de reacción del clorado en función de la masa de catalizador:

$$-r_B = F_{B,e} \frac{dX_B}{dW} = -\frac{Q dC_B}{dW} \quad [=] \frac{\text{moles de B reaccionados}}{\text{g catalizador} \cdot \text{s}} \quad (7.4)$$

Donde: $-r_B$ es la velocidad de reacción del clorado en las unidades expuestas y W es la masa de catalizador utilizada en la HDC (g). Puesto que se supone cinética de pseudo-primer orden, se obtiene:

$$-r_B = -Q \frac{dC_B}{dW} \Rightarrow \frac{W}{Q} = \int_{C_{B,s}}^{C_{B,e}} \frac{dC_B}{-r_B} = \frac{W}{Q} \int_{C_{B,s}}^{C_{B,e}} \frac{dC_B}{k_w C_B} \Rightarrow \ln \frac{C_{B,s}}{C_{B,e}} = -\frac{W}{Q} k_w = -k_w \tau \quad (7.5)$$

Donde: τ es el tiempo espacial másico definido como el cociente entre la masa de catalizador y el caudal de la disolución (g de catalizador · s / litros de disolución). Este tiempo espacial es una medida del tiempo de contacto que tiene la disolución con el catalizador. Su inversa es la velocidad espacial.

Como se puede observar, se ha llegado a una expresión de la ecuación de diseño del reactor de flujo de pistón análoga a la del reactor discontinuo de mezcla perfecta. Por tanto, si se representa en ordenadas $\ln (C_{B,s} / C_{B,e})$ y en abscisas τ , y se cumplen las hipótesis planteadas, la recta pasará por el origen y la pendiente será la constante cinética. Así, si los datos se ajustan a esta representación, se confirma que la cinética es de primer orden.

7.3 Cálculo teórico de las limitaciones por transferencia de materia y por transmisión de calor

7.3.1 Reactor discontinuo de mezcla perfecta

Tomando como base los estudios realizados en el Capítulo 4 y las condiciones de operación empleadas en discontinuo para la experimentación con aguas subterráneas (Apartado 7.4.2), se exponen a continuación los resultados de los cálculos para comprobar si existen posibles limitaciones difusionales en la cinética global de la reacción para los experimentos realizados y si la transmisión de calor afecta a la cinética. En este caso, como toda la experimentación se llevó a cabo a temperatura ambiente, se toma $T = 20^{\circ}\text{C}$ y el catalizador empleado fue el de Pd/zeolita en forma de polvo fino (ver Apartado 3.3.7).

Reactivo limitante

La reacción se lleva a cabo a $P = 1$ bar, por tanto, $C_{A,L} = 800 \mu\text{M}$. En el momento inicial, $C_{B,L} = 38 \mu\text{M}$ (para una concentración máxima de 5 ppm de TCE). Por tanto, se requiere una concentración de H_2 de $152 \mu\text{M}$. Puesto que el hidrógeno está en exceso durante toda la HDC, se van a despreciar las posibles limitaciones por transferencia de materia de este compuesto, centrando los cálculos en las resistencias para el organoclorado.

Cálculo de resistencias para el TCE

Las posibles limitaciones por transferencia de materia de TCE podrían encontrarse en la capa límite L-S o en la difusión a través de los poros. El criterio de Carberry se utiliza para comprobar si existe limitación por transporte en la interfase L-S y el criterio de Weisz-Prater para determinar la posible limitación por difusión interna.

En primer lugar, hay que calcular la resistencia en la capa límite L-S (R_2). Para ello, se han calculado los parámetros siguientes:

$$a_c = 600 \text{ m}^2/\text{kg}; m = 0,1 \text{ kg/m}^3$$

Donde: $d_p = 1 \cdot 10^{-5}$ m, $\rho_{cat} = 1000$ kg/m³ (valor calculado a partir de la densidad aparente del catalizador y de su porosidad), $m_c = 0,01$ g catalizador y $V = 0,1$ l.

Tomando el caso más desfavorable, es decir, $Sh = 2$, se obtiene:

$$K_{C,B} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \rightarrow a_c \text{ m } K_{C,B} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \rightarrow R_2 = 83,4 \text{ s}$$

Tabla 7.3. Importancia de las resistencias para el TCE mediante Ca y Weisz-Prater (20°C, 900 r.p.m.)

<i>Intervalo</i>	<i>Δt (s)</i>	<i>R_2 (s)</i>	<i>R_3 (s)</i>	<i>Ca</i>	<i>Φ_p</i>
1	60	84	$6,97 \cdot 10^2$	0,10	$3,56 \cdot 10^{-5}$
2	600	84	$1,11 \cdot 10^3$	0,07	$2,33 \cdot 10^{-5}$
3	1800	84	$2,29 \cdot 10^3$	0,03	$1,17 \cdot 10^{-5}$
4	1140	84	$2,97 \cdot 10^3$	0,03	$9,21 \cdot 10^{-6}$
5	2280	84	$1,94 \cdot 10^3$	0,04	$1,38 \cdot 10^{-5}$
6	1920	84	$4,33 \cdot 10^3$	0,02	$6,30 \cdot 10^{-6}$
7	1200	84	$1,02 \cdot 10^3$	0,07	$2,52 \cdot 10^{-5}$

Por tanto, según los criterios vistos en el Capítulo 4 de esta Tesis, no existen limitaciones por transferencia de materia para el TCE en esta reacción, ni en la capa límite L-S, ni en el interior de los poros del catalizador.

En cuanto a los gradientes de temperatura, al tratarse de un reactor discontinuo agitado con el catalizador en suspensión, se supone que no van a existir gradientes de temperatura entre las partículas del sólido y la fase líquida.

Por otro lado, los posibles gradientes de temperatura intrapartícula, haciendo uso del razonamiento teórico expuesto en el Apartado 6.3.2.2 de la presente Tesis, no van a existir bajo las condiciones de operación de este apartado, ya que no existen limitaciones difusionales en el interior de los poros.

7.3.2 Reactor continuo de flujo de pistón

Tomando como base los cálculos realizados en el Apartado 6.3.2.2 y las condiciones de operación empleadas en continuo para la experimentación con aguas subterráneas (Apartado 7.4.2), se exponen a continuación los resultados de los cálculos para comprobar si existen limitaciones por fenómenos de transporte de reactivos y productos en la cinética global del proceso y si la transmisión de calor afecta a la cinética. Se supone $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Reactivo limitante

La reacción se lleva a cabo entre 1 – 2,5 bar. Por tanto, $C_{A,L} = 800 - 2000 \mu\text{M}$. En el momento inicial, $C_{B,L} = 38 \mu\text{M}$ (para una concentración máxima de 5 ppm de TCE). Por tanto, se requiere una concentración de H_2 de $152 \mu\text{M}$, inferior a la cantidad disponible, siendo el TCE el reactivo limitante en todos los casos. Por tanto, se van a despreciar las posibles limitaciones por transferencia de materia de este compuesto, centrando los cálculos en las resistencias para el organoclorado.

7.3.2.1 *Cálculo de resistencias para el TCE con el catalizador de Pd/zeolita*

Análogamente al Apartado 6.3.2.2, las posibles limitaciones por transferencia de materia de TCE podrían encontrarse en la capa límite L-S o en la difusión a través de los poros. Los cálculos son similares para el caso del catalizador Pd/zeolita/silicona.

Limitación de la transferencia de materia del fluido a la superficie de la partícula

La importancia relativa de la cinética de la reacción química frente a la transferencia de materia se expresa mediante el número adimensional de Damköhler (Da). Si $Da < 0,01$ entonces la difusión exterior no afecta a la reacción catalítica y el efecto de eficacia térmica tiende a uno (Apartado 6.3.2.2):

$$Da = \frac{k_V}{K_{C,B} \cdot a} \quad (7.6)$$

Considerando que las partículas del catalizador son esféricas y tomando el tamaño máximo de las mismas, $d_p = 2$ mm, entonces: $a' = 3,0 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Al variar el flujo entre 0,5 – 20 ml/min: $Re_p = 0,2 - 8,5$. Por tanto: $j_D = 3,66 - 0,56$. Para nuestras condiciones, $Sc = 1 \cdot 10^4 \rightarrow K_{C,B} = 3,88 \cdot 10^{-6} - 2,37 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

Para calcular el número de Da, se toma el valor de k_V correspondiente a la HDC de TCE en discontinuo sobre el catalizador de Pd/zeolita, ya que el valor de esta constante cinética corresponde a la velocidad de reacción sin limitaciones por efectos de transporte (caso más desfavorable para el criterio, al tratarse de la cinética de la reacción más rápida), como se ha comprobado en el Apartado 7.3.1. En este caso, $k_V = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Por tanto:

$$Da = 0,04 \text{ (para 0,5 ml/min)} - Da = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ (20 ml/min)} < 0,01$$

Por lo que, se acepta que para la práctica totalidad de los datos experimentales, no existen limitaciones por transporte en la interfase L-S y los efectos térmicos entre el líquido y las partículas de catalizador no afectan a la cinética del proceso.

Resistencia difusional intrapartícula

Para observar la posible limitación a la cinética global del proceso debido a la difusión del TCE en el interior de los poros, se emplea el criterio de Weisz-Prater, de acuerdo al que, en ausencia de limitación por difusión interna, se tiene:

$$\Phi_p = \frac{(d_p/6)^2 (-r_B)_{\text{observada}}}{D_{\text{ef,B}} C_{B,e}} < 1 \quad (7.7)$$

Se emplea el dato de velocidad de reacción observada para la HDC de TCE en discontinuo sobre Pd/zeolita en el primer intervalo de tiempo, ya que proporciona el valor más alto posible de este criterio para nuestras condiciones experimentales. Por tanto, $(-r_B) = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ mM/s}$; $C_{B,e} = 22,8 \text{ } \mu\text{M}$ (valor más bajo); $D_{\text{ef,B}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Capítulo 4) y $d_p = 2$ mm, llegándose a $\Phi_p = 0,82$.

Por tanto, en este caso, aunque se cumple el criterio de Weisz-Prater, el dato obtenido está muy próximo al límite, y pequeñas modificaciones de los valores de las variables empleadas, podrían resultar en limitaciones por transferencia de materia. De hecho, en los trabajos realizados con este mismo catalizador por Schüth y cols. [2004], se hace referencia a las limitaciones existentes por difusión en poros, aunque no se estima el valor de las mismas.

En este trabajo, se han estudiado experimentalmente las posibles limitaciones a la cinética global del proceso por transferencia de materia en el interior del catalizador, como se expone en el Apartado 7.4.8.

Por otro lado, al tener un valor de Φ_p próximo al límite del criterio, no se puede asegurar completamente la ausencia de efectos térmicos intrapartícula (Apartado 6.3.2.2).

7.3.2.2 Cálculo de resistencias para el TCE con el catalizador de Pd/Al₂O₃

Se realizan cálculos similares a los expuestos en el Apartado 7.3.2.1, en este caso para el catalizador de Pd/Al₂O₃. Estos resultados son aplicables al mismo catalizador con sílica.

Limitación de la transferencia de materia del fluido a la superficie de la partícula

Considerando que las partículas del catalizador son esféricas y tomando el tamaño máximo de las mismas, $d_p = 4,5$ mm, entonces: $a' = 1,3 \cdot 10^3$ m²/m³.

Al variar el flujo entre 0,5 – 20 ml/min: $Re_p = 0,48 - 19,1$. Por tanto: $j_D = 2,42 - 0,37$. Para nuestras condiciones, $Sc = 1 \cdot 10^4 \rightarrow K_{C,B} = 2,57 \cdot 10^{-6} - 1,56 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Para calcular el número de Da (ecuación 7.6), se toma el valor de k_v correspondiente a la HDC de TCE en discontinuo sobre el catalizador de Pd/zeolita, como caso más desfavorable, ya que los datos cinéticos obtenidos con el catalizador de Pd/alúmina (Apartado 7.4.5) no se corresponden con la cinética intrínseca. Se toma $k_v = 4,7 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹. Por tanto:

$$Da = 0,14 \text{ (para 0,5 ml/min)} - Da = 0,023 \text{ (20 ml/min)}$$

Por tanto, en este punto, existen limitaciones por transferencia de materia en la interfase L-S en todos los casos, debido al elevado tamaño de las partículas. Y puesto que no se cumple el criterio de Da, pueden existir también efectos térmicos en la interfase L-S.

Resistencia difusional intrapartícula

Para la ecuación (7.7), se emplea el dato de velocidad de reacción observada para la HDC de TCE en discontinuo sobre Pd/zeolita en el primer intervalo de tiempo, por la misma razón que se comentó en el cálculo de D_a . Por tanto, $(-r_B) = 1,69 \cdot 10^{-5}$ mM/s; $C_{B,e} = 25$ μ M (valor más bajo); $D_{ef,B} = 1 \cdot 10^{-10}$ m²/s (Capítulo 4) y $d_p = 4,5$ mm, llegándose a $\Phi_p = 3,8 > 1$. Por tanto, en este caso, no se cumple el criterio de Weisz-Prater, existiendo limitaciones por transporte de los reactivos en el interior de los poros.

7.3.2.3 Conclusiones

En resumen, para la operación del reactor de lecho fijo, se ha comprobado que existen limitaciones por transferencia de materia en el caso de Pd/alúmina, tanto en la interfase L-S, como en el interior del catalizador. Para el catalizador de Pd/zeolita, no existen limitaciones de transporte en la capa límite L-S, pero la transferencia de materia en el interior de los poros puede tener cierta relevancia. A pesar de ello, y puesto que los estudios serán de aplicación directa en un sistema continuo in-situ con agua subterránea, no es posible reducir el tamaño de partícula, ya que esto produciría elevadas caídas de presión en el lecho catalítico, haciendo inviable la operación. La existencia de este tipo de limitaciones difusionales es frecuente en las reacciones catalíticas heterogéneas industriales.

7.4 Estudios cinéticos de la hidrodechloración catalítica de TCE

7.4.1 Introducción

La determinación de la cinética para el TCE se ha realizado con el catalizador de Pd/zeolita en discontinuo y en continuo. La experimentación en discontinuo con el catalizador de Pd/zeolita Y permite estudiar la cinética intrínseca, puesto que en este caso el catalizador se encuentra en forma de polvo, las partículas son muy pequeñas, y no existen limitaciones por transferencia de materia (Apartado 7.3.1).

Sin embargo, en cuanto a las aplicaciones reales que se están desarrollando con estos catalizadores, se utilizan en forma de pastillas en una planta piloto para el tratamiento

continuo de agua subterránea, por lo que es más importante conocer su cinética en continuo y en esta forma, aunque se produzcan limitaciones difusionales. En este caso, no se obtendrán las constantes cinéticas intrínsecas de la reacción, sino las constantes cinéticas aparentes, en cuyo valor se engloba la cinética intrínseca y la cinética de los fenómenos de difusión. El estudio en continuo fue realizado con el catalizador de Pd/zeolita, Pd/alúmina y con ambos catalizadores protegidos con una capa de aceite de silicona.

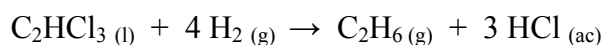
7.4.2 Condiciones de operación

En el equipo discontinuo se ha realizado la HDC con 100 ml de disolución acuosa de TCE (cuya concentración inicial es de 3 ppm, es decir, 22 $\mu\text{mol/l}$), a 900 r.p.m, agua saturada con H_2 a P y T ambiente. Se han empleado 10 mg de Pd/zeolita Y. El tiempo de reacción ha sido de 150 min.

En el equipo continuo se ha estudiado la cinética de la HDC de TCE con distintos caudales de alimentación entre 0,5 – 20 ml/min, con una concentración inicial entre 2 – 5 ppm de TCE (15 – 40 $\mu\text{mol/l}$), presión de hidrógeno entre 1 – 2,5 bar y T ambiente. Para Pd/zeolita se emplearon 2,85 g de catalizador, el peso del catalizador de Pd/ Al_2O_3 fue de 1,47 g, se utilizaron 2,88 g de catalizador de Pd/zeolita/silicona y 2,88 g de Pd/ Al_2O_3 /silicona. El tiempo empleado para cada caudal varía entre 5 min, para caudales altos, y 30 min para los más bajos.

7.4.3 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en discontinuo sobre Pd/zeolita Y

Durante el transcurso de la HDC, se realizó un seguimiento de la concentración de TCE, etano y eteno para diferentes tiempos de la reacción, así como de los posibles subproductos, como c-DCE, t-DCE y VC, todo ello con el GC/FID. Por otro lado, se controló también que la concentración del H_2 disuelto fuera 0,8 mM con el GC/TCD. En este caso, se está produciendo la reacción siguiente:



Se ha comprobado que el etano es el producto gaseoso mayoritario (los balances de materia con este gas cierran con un porcentaje entre 80 – 100%) y el eteno representa solamente menos del 1% de conversión de TCE. Además, no se han observado otros productos secundarios de la reacción.

Se ha calculado la conversión (X) de TCE para cada tiempo (puntos en la Figura 7.1) y se han ajustado los datos experimentales a una cinética de primer orden (línea).

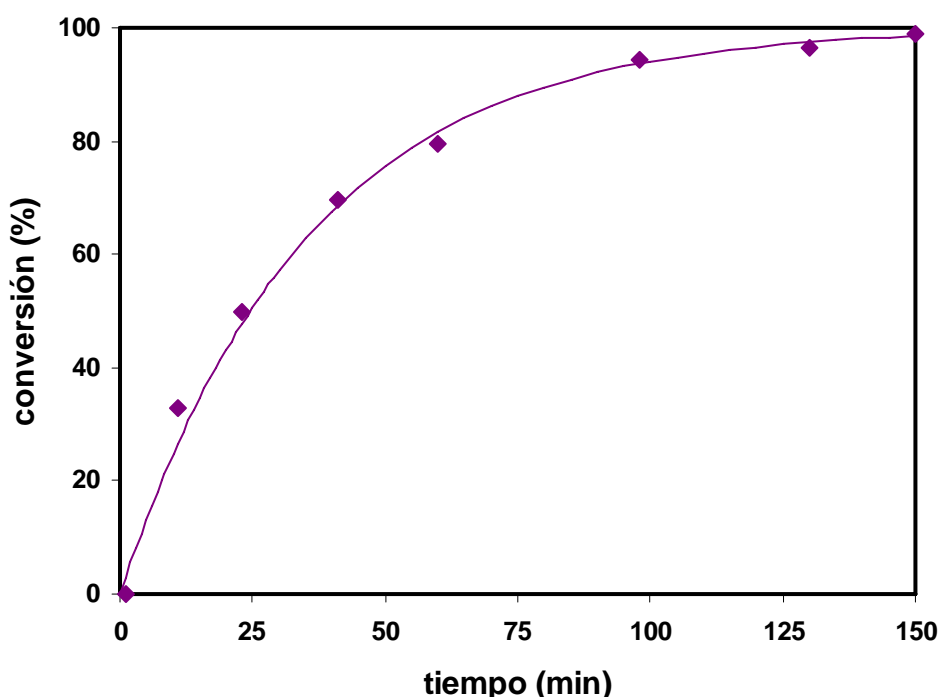


Figura 7.1. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor discontinuo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente

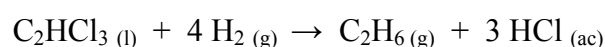
La conversión alcanzada tras 150 minutos de reacción es de 99%, llegándose a partir de una concentración inicial de 22 $\mu\text{mol/l}$ a una concentración final de 0,25 $\mu\text{mol/l}$ (límite de detección para el TCE en el GC/FID). La constante cinética calculada ajustando los resultados experimentales a una cinética de pseudo-primer para $T = 20^\circ\text{C}$ con el catalizador de Pd/zeolita Y (con un 0,4% en Pd) es:

$$k_w = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1} (R^2 = 0,99); t_{1/2} = 24 \text{ min}$$

7.4.4 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/zeolita Y

En este caso, el catalizador utilizado de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) se tamizó a partir de su tamaño original (2,6 – 3 mm) para obtener un tamaño de partícula homogéneo entre 1,6 – 2 mm. Con este tamaño se ha estudiado la cinética de HDC de TCE y se han realizado posteriormente los experimentos de desactivación. Se han empleado 2,85 g de catalizador.

De la misma manera que en el Apartado 7.4.3, la reacción que se produce es:



Se realizó el experimento con diferentes flujos de alimentación, es decir, distintos tiempos de residencia, y se analizó para cada flujo la concentración de TCE a la entrada y salida del reactor, los posibles subproductos y los gases etano y eteno con el GC/FID. Se controló la concentración de H₂ disuelto con el GC/TCD. Los resultados confirman de nuevo que el etano es el producto gaseoso mayoritario y el eteno representa una cantidad muy pequeña de producto final. Asimismo, tampoco se han observado otros productos de la HDC.

Los caudales de la disolución empleados en este caso variaron entre 1,6 – 20 ml/min. Las concentraciones de entrada del TCE en el lecho fijo son 3 – 3,6 ppm (22,8 – 27,4 μmol/l). En la Figura 7.2 se representa la variación de la conversión de TCE con el tiempo espacial Z (kg catalizador · min / litro disolución). Los datos experimentales, obtenidos para distintos caudales de la bomba, son los puntos, mientras que la línea representa el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden. A partir de tiempos espaciales de 1 kg min l⁻¹, la conversión que se obtiene es de 100%.

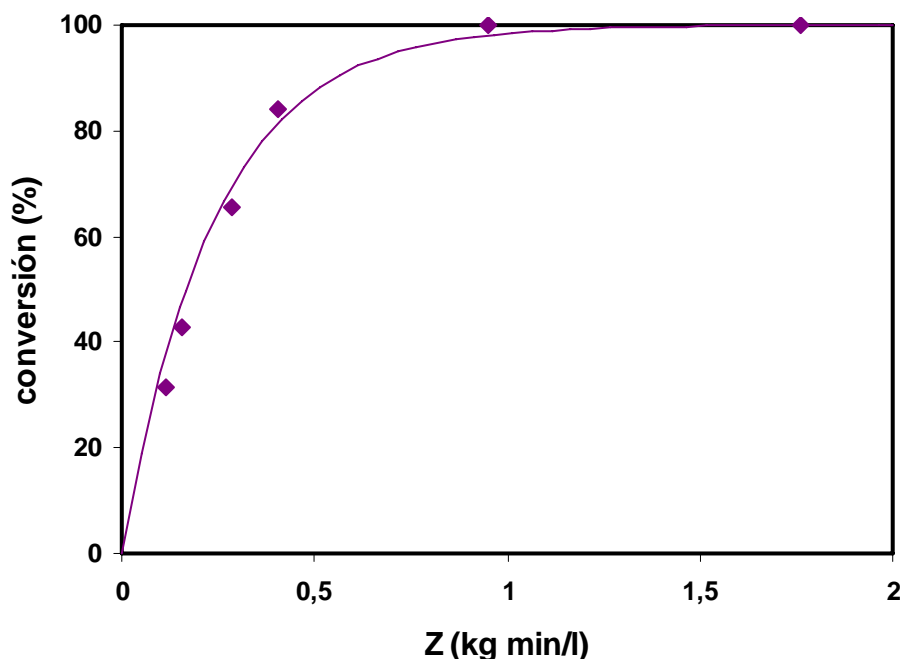


Figura 7.2. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente

El ajuste realizado a una cinética de pseudo-primer orden permite calcular el valor de la constante cinética a $T = 20^{\circ}\text{C}$ con el catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el lecho fijo:

$$k_{\text{global}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1} (R^2 = 0,97); \tau_{1/2} = 0,165 \text{ kg min/l}$$

7.4.5 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/Al₂O₃

En este caso, el catalizador utilizado es Pd/Al₂O₃ (con 0,5% en peso de Pd) con un tamaño de pastillas entre 3,5 – 4,5 mm. Con este tamaño se ha estudiado la cinética de HDC de TCE y se han realizado posteriormente los experimentos de desactivación. Se han empleado 1,47 g de catalizador.

La reacción que tiene lugar con este catalizador, así como el modo de operación, son análogos al caso anterior. El etano es el producto gaseoso mayoritario (los balances de materia con este gas cierran en un porcentaje entre 80 – 100%) y el eteno representa solamente una cantidad inferior al 2% de conversión del TCE. Asimismo, no se han observado otros productos secundarios de la reacción.

En la Figura 7.3 se representa la variación de la conversión de TCE con el tiempo espacial Z ($\text{kg} \cdot \text{min} / \text{litro}$). Los datos experimentales son los puntos de la gráfica, mientras que la línea representa el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.

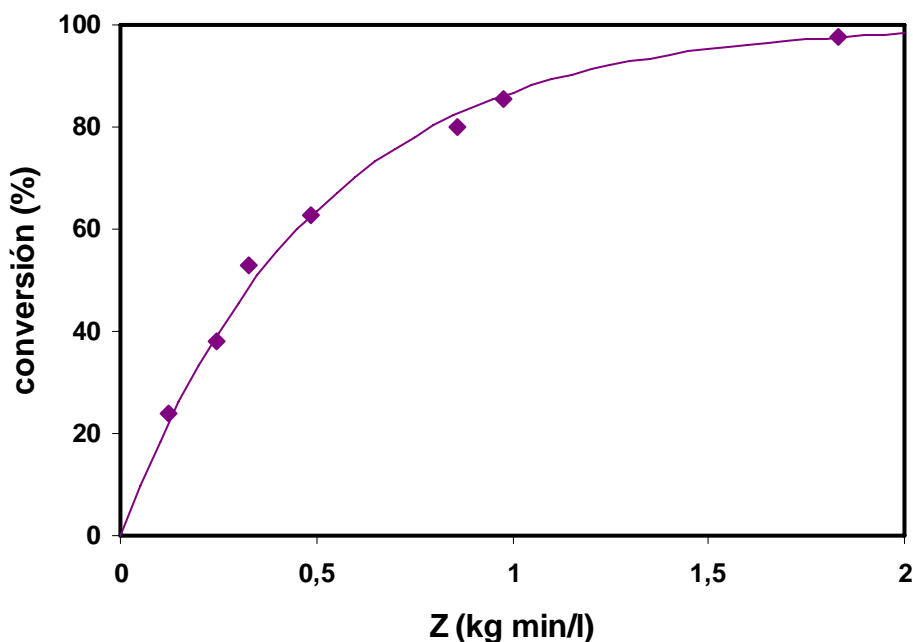


Figura 7.3. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al₂O₃ (0,5% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente

Según el modelo, para tiempos espaciales superiores a $2,3 \text{ kg min l}^{-1}$, la conversión que se obtiene es superior al 99%. Los caudales de la disolución empleados en este caso variaron entre $0,8 - 12 \text{ ml/min}$. Las concentraciones de entrada del TCE en el lecho fijo se encuentran entre $3,5 - 4 \text{ ppm}$ ($26,6 - 30,4 \text{ } \mu\text{mol/l}$), alcanzándose el 97% de conversión para un tiempo de residencia de $1,83 \text{ kg min l}^{-1}$. El valor de la constante cinética calculado ajustando los datos experimentales a una cinética de pseudo-primer orden es ($T = 20^\circ\text{C}$, catalizador 0,5% Pd/Al₂O₃ en lecho fijo):

$$k_{\text{global}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (R}^2 = 0,99\text{)}; \tau_{1/2} = 0,35 \text{ kg min/l}$$

7.4.6 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/zeolita Y/silicona

Se emplea ahora el catalizador de Pd/zeolita/silicona (0,4% en peso de Pd y 27,8% en peso de silicona) con un tamaño de partícula entre 1,6 – 2 mm.. Se han empleado 2,88 g de catalizador. La reacción y metodología son similares a los apartados anteriores, así como los resultados del balance de materia para el etano y eteno.

En la Figura 7.4 se representa la variación de la conversión de TCE con el tiempo espacial. Los datos experimentales son los puntos de la gráfica, mientras que la línea representa el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden. Según el modelo, para tiempos espaciales superiores a 3,8 kg min l⁻¹, la conversión que se obtiene es superior al 99%. Los caudales de la disolución empleados en este caso variaron entre 1,2 – 15 ml/min. Las concentraciones de entrada del TCE en el lecho fijo se encuentran entre 3,3 – 4,6 ppm (25 – 35 μmol/l), alcanzándose el 86% de conversión para un tiempo de residencia de 2,4 kg min l⁻¹. La constante cinética obtenida para este ajuste es:

$$k_{\text{global}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1} (R^2 = 0,88); \tau_{1/2} = 0,58 \text{ kg min/l}$$

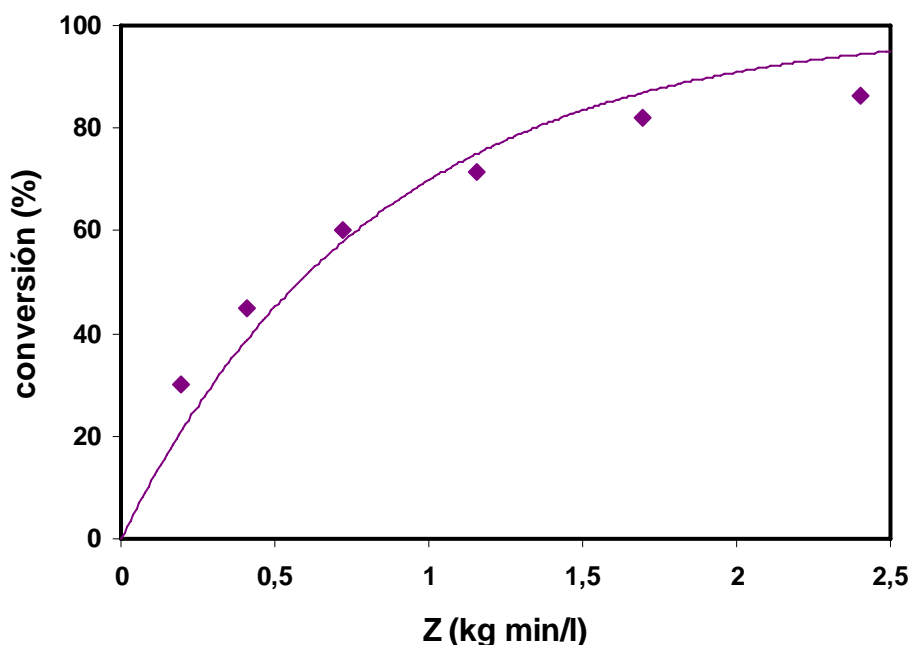


Figura 7.4. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita/silicona (0,4% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente

7.4.7 Resultados experimentales: cinética de la HDC de TCE en continuo sobre Pd/Al₂O₃/silicona

La última cinética estudiada fue la del catalizador de Pd/Al₂O₃/silicona (0,5% en peso de Pd y 26,5% en peso de silicona) con un tamaño de partícula entre 3,5 – 4,5 mm. Se han empleado 2,88 g de catalizador. La reacción y metodología son como en los casos anteriores, y en este caso también se comprueba que el etano es el producto gaseoso mayoritario.

En la gráfica se representa la variación de la conversión de TCE con el tiempo espacial. Los datos experimentales son los puntos de la gráfica, mientras que la línea representa el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.

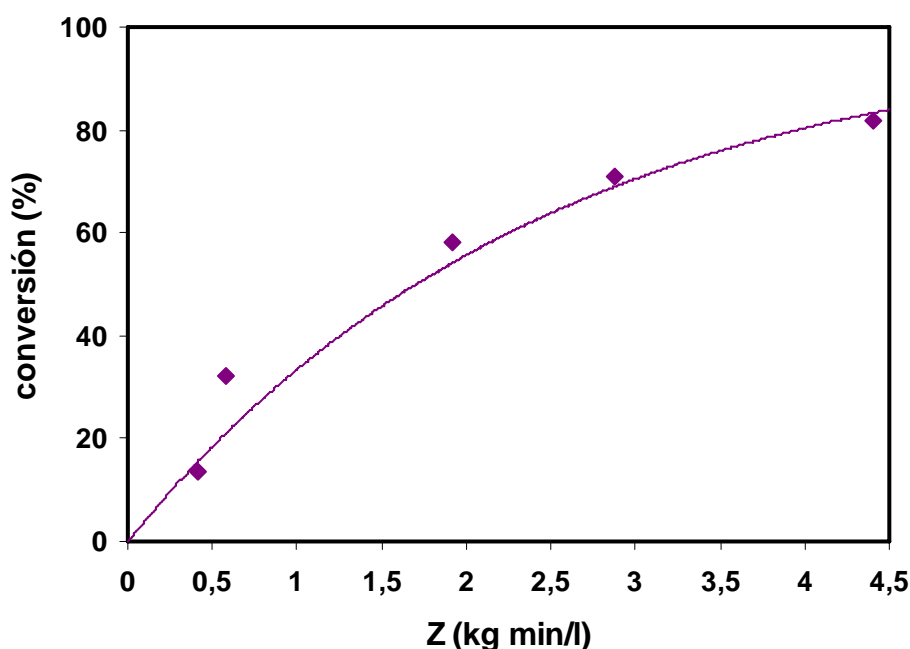


Figura 7.5. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/Al₂O₃/silicona (0,5% Pd) en el lecho fijo y ajuste a una cinética de pseudo-primer orden a temperatura ambiente

Los caudales de la disolución empleados en este caso variaron entre 0,6 – 7 ml/min. Las concentraciones de entrada del TCE en el lecho fijo se encuentran entre 3 – 4 ppm (22,8 – 30,4 μmol/l), alcanzándose el 81,6% de conversión para un tiempo de residencia de 4,4 kg min l⁻¹. Según el modelo, para tiempos espaciales superiores a 11 kg min l⁻¹, se obtiene conversión mayor del 99%. El ajuste realizado a cinética de pseudo-primer orden resulta en:

$$k_w = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1} (R^2 = 0,97); \tau_{1/2} = 1,71 \text{ kg min/l}$$

7.4.8 Comparación y discusión de los resultados cinéticos

Como resumen de los apartados anteriores, se puede concluir que todos los catalizadores estudiados son capaces de realizar la HDC de TCE bajo las condiciones experimentales de esta investigación. Sin embargo, las constantes cinéticas halladas cambian notablemente dependiendo del modo de operación y de los soportes utilizados.

La HDC más rápida se produce para el catalizador de Pd/zeolita Y pulverizado en el reactor discontinuo, condiciones en las que su constante cinética es: $k_w = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o $k_{w, Pd} = 1,175 \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta constante representa la cinética intrínseca de la reacción de HDC. Por el contrario, como ya ha sido detallado, en los experimentos en continuo las constantes cinéticas calculadas dan una idea de la cinética global del proceso, pero no de la cinética intrínseca de la reacción, debido a la influencia de los procesos difusionales. No se llega en todos los casos a conversiones del 100% para los flujos probados, ya que para ello se requerirían tiempos de residencia mayores, es decir, caudales más pequeños que no podían conseguirse debido a la configuración de la bomba de pistón. Sin embargo, la tendencia en todas las gráficas es clara y los modelos predicen los tiempos espaciales para los cuales las conversiones serían totales.

Los datos de la Tabla 7.4 para los experimentos en continuo demuestran que, bajo nuestras condiciones de operación, el catalizador que produce la HDC más rápida es el de Pd/zeolita, seguido de Pd/Al₂O₃, tras éste Pd/zeolita/silicona y, por último, Pd/Al₂O₃/silicona.

Tabla 7.4. Constantes cinéticas globales ($\text{l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y tiempos espaciales de vida medios (kg min l^{-1}) de la HDC de TCE sobre diferentes catalizadores en lecho fijo y para Pd/zeolita en discontinuo

<i>CATALIZADOR</i>	<i>k_{global} (20°C)</i>	<i>τ_{1/2} (20°C)</i>
<i>Pd/zeolita Y (discontinuo)</i>	$4,7 \cdot 10^{-3}$	----
<i>Pd/zeolita Y</i>	$6,9 \cdot 10^{-5}$	0,17
<i>Pd/Al₂O₃</i>	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,35
<i>Pd/zeolita Y/silicona</i>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,58
<i>Pd/Al₂O₃/silicona</i>	$6,8 \cdot 10^{-6}$	1,71

Como se ha expuesto, existe una gran diferencia entre la constante del proceso discontinuo y las constantes del lecho fijo, siendo éstas dos órdenes de magnitud menores, lo que puede deberse a que en el sistema continuo se utilizan partículas mayores, por lo que se producen limitaciones por transferencia de materia (ver Apartado 7.3.2). Sin embargo, puesto que la aplicación práctica del catalizador ha de ser en un sistema en continuo, estas constantes cinéticas globales son útiles, ya que no es aconsejable disminuir el tamaño de partícula por el incremento de la caída de presión en el lecho.

En los experimentos realizados en continuo con Pd/zeolita, se comprobó que la utilización de distintos tamaños de partícula (1,1 – 2,8 mm) proporcionaban valores de la k_{global} que dependían del tamaño. En efecto, como se expone en la Figura 7.6, la relación entre esta constante y el tamaño de partícula es lineal, demostrándose así que la reacción tiene lugar en condiciones de alta resistencia difusional en poros (factor de eficacia inversamente proporcional al tamaño de partícula), como se había estimado en el Apartado 7.3.

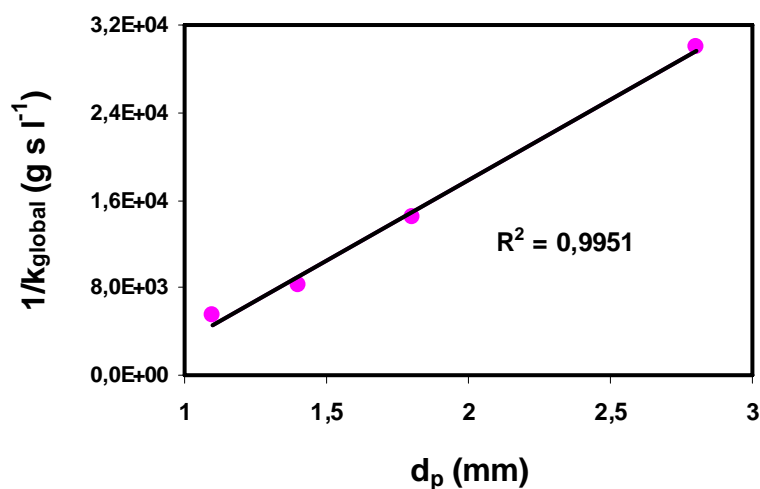


Figura 7.6. Relación entre la constante cinética global obtenida y el tamaño de partícula empleado del catalizador de Pd/zeolita Y para la HDC de TCE en el lecho fijo

Por otro lado, de los resultados se puede deducir que, cuando el catalizador original (sobre zeolita o alúmina) se protege con la capa de aceite de silicona, la cinética global del proceso disminuye su valor en un porcentaje similar para ambos soportes, aunque se mantiene el orden de magnitud de la cinética original. Esto probablemente se debe a un aumento de las limitaciones por transferencia de materia (ya sea en la capa L-S o en el interior de los poros), al existir mayor dificultad de difusión de los reactivos cuando la silicona está presente.

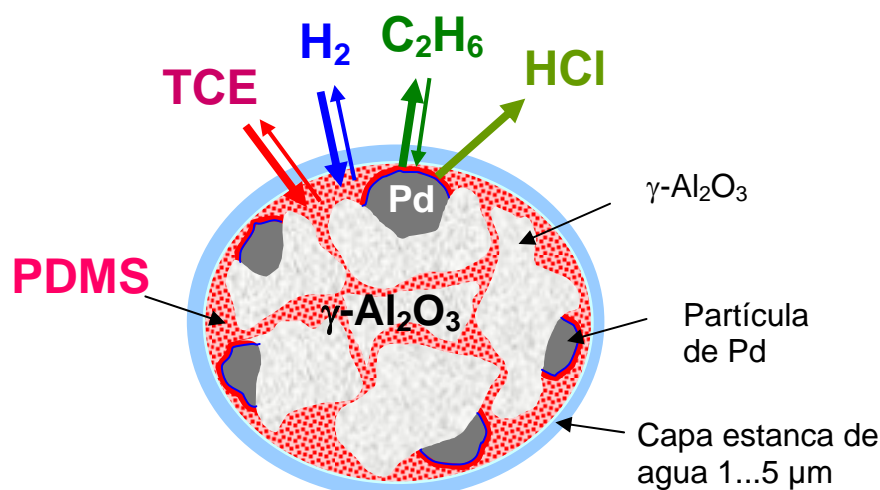


Figura 7.7. Representación de una partícula de catalizador de Pd/ Al_2O_3 que ha sido protegida con aceite de silicona [cedidas por Kopinke y Köhler, 2007]

En la Figura 7.7 se representa una partícula de catalizador, en este caso de Pd/alúmina (sería análogo para Pd/zeolita) impregnada con aceite de silicona. La capa de aceite de silicona es un polímero de polidimetilsiloxano (PDMS), que tiene propiedades hidrofóbicas y permite el paso de todas las sustancias implicadas en la reacción, es decir, de los gases (H_2 , C_2H_6 y HCl) y de los organoclorados, aunque no de sulfuros ni otras especies iónicas.

Utilizando los datos proporcionados por el grupo de investigación de F-D. Kopinke y R. Köhler, los compuestos orgánicos en silicona tienen una concentración similar a la de dichos compuestos en un disolvente orgánico, ya que el coeficiente de partición (K_{OW} , coeficiente que expresa la relación de equilibrio entre la concentración del compuesto en dos fases), tiene aproximadamente el mismo valor de reparto para los sistemas octanol-agua y silicona-agua. Para el TCE, $K_{OW} = 240$ ml en octanol / ml en agua. Por otro lado, también ha sido proporcionado como dato aproximado, el valor de la difusividad efectiva en el interior de la capa de silicona: $D_{ef, PDMS} \sim 0,1 D_{B, L}$, resultado que proporciona el mismo valor que la difusividad efectiva empleada en la memoria para los estudios de transferencia de materia.

Estos datos, sin embargo, no contribuyen a explicar los valores inferiores de la constante cinética global para los catalizadores con la capa de aceite de silicona, donde cabría esperar que la difusividad efectiva de TCE en esta capa de silicona fuese menor a la de TCE a través de los catalizadores sin dicha capa, incrementando así las resistencias difusionales y, por ello, reduciendo la velocidad global de la reacción.

No se ha encontrado bibliografía sobre catalizadores recubiertos de silicona, similares a los utilizados aquí, para poder comparar los resultados obtenidos experimentalmente.

En cuanto a la discusión de resultados cinéticos de los catalizadores sin aceite de silicona, se pueden considerar en primer lugar los datos correspondientes al catalizador de Pd/zeolita Y en el reactor discontinuo. Así, en un trabajo realizado por Schüth *y cols.* [2000], con 1,2-DCB como compuesto modelo, a temperatura ambiente y en discontinuo (100 ml de disolución), se partió de 2 ppm del organoclorado y se realizó su HDC con Pd/zeolita Y (200) con 1% en peso de Pd. La concentración de catalizador fue 0,5 g/l. Con dicho catalizador se obtuvo $k_{W, Pd} = 1,00 \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor muy próximo al obtenido en este trabajo ($k_{W, Pd} = 1,17 \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Schüth *y cols.* [2004], estudiaron la cinética de HDC de TCE en discontinuo con Pd/zeolita Y (200) con un contenido en Pd del 0,5% y partículas de tamaño 80 – 150 μm . En este caso, $k_{W, Pd} = 1,00 \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resultado también muy similar al de nuestros experimentos.

En cuanto a los resultados para el catalizador de Pd/zeolita Y (200) en un sistema continuo, Schüth *y cols.* [2000] investigaron su operación durante 10 días en un lecho fijo relleno del catalizador y trabajando con agua subterránea real. En este caso, el catalizador estaba en forma de pastillas cilíndricas (3 mm x 2 mm) y con 0,5% en peso de Pd. Se trabajó con un flujo de 2 ml/min y 2 g de catalizador. Entre los contaminantes eliminados estaban TCE, c-DCE, t-DCE y VC, con concentración total de 10 ppm. Todos los organoclorados se transformaron a etano en un porcentaje elevado, cerrándose los balances de materia en más del 85%. Todos los compuestos se transformaron en la misma proporción, lo que sugiere la presencia de limitaciones por transferencia de materia. No se detectaron picos de otros compuestos en los cromatogramas del GC/FID. Se obtuvo un valor de $k_W = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, menor que para el catalizador de Pd/zeolita Y (200) con 0,4% en peso de Pd (nuestro resultado), pero del mismo orden de magnitud.

En la experimentación realizada a nivel de planta piloto con agua subterránea real, en uno de los trabajos realizados por Schüth *y cols.* [2004] cerca de Stuttgart (Alemania), se utilizó Pd/zeolita Y (200) (0,4% de Pd) en forma de pastillas de 1,5 mm x 3 mm. La columna contenía 20 kg de catalizador. Se utilizaron flujos entre 1 – 3 ml/min. El agua estaba contaminada con TTCE, TCE y productos de degradación: c-DCE y VC. La concentración total de organoclorados se encontraba entre 50 – 250 μM . Este experimento se realizó de

manera continua durante 2 años. Los balances de materia realizados en base al etano y a los organoclorados no convertidos cierran en un porcentaje medio del 89%. La HDC se ajustó a una reacción de pseudo-primer orden, con constante cinética $k_W = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, un orden de magnitud inferior al resultado obtenido en nuestros experimentos de laboratorio en continuo. Estas diferencias, al igual que las encontradas por los autores entre la experimentación en una columna de laboratorio y la de la planta piloto, se deben probablemente al paso de escala y a la pérdida del exhaustivo control que se realiza en el laboratorio sobre todas las variables (flujo constante de la alimentación, exceso de hidrógeno en el medio, etc.).

Por otro lado, en lo referido al catalizador sobre alúmina, en estudios en continuo para la HDC de TCE, se obtuvo $k_{W, Pd} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con un catalizador de 1% Pd/Al₂O₃ y 3,2 mm de tamaño de partícula [Schüth y cols., 2004], resultado inferior a nuestro resultado, $k_{W, Pd} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (0,5% en Pd y 4 mm de tamaño medio). Asimismo, el mismo catalizador de 1% Pd/Al₂O₃ con un tamaño de 1,6 mm alcanzó un valor de $k_{W, Pd} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Lowry y Reinhard, 2000], reflejándose con estos resultados de nuevo las limitaciones por transferencia de materia. En este último artículo, el etano es el producto principal, obteniéndose sólo trazas de eteno.

Se realizó un estudio sobre la HDC de TCE en un sistema continuo con Pd/Al₂O₃ (1% Pd y partículas de 3,2 mm de diámetro) y usando H₂ generado electrolíticamente, con una concentración de partida de TCE de 0,6 ppm [McNab y Ruiz, 1998]. Se alcanzó el 95% de conversión para 2 min de tiempo de residencia. El valor de la constante cinética obtenida es de $k_{W, Pd} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este mismo catalizador se probó con aguas subterráneas reales contaminadas con TCE y otros organoclorados durante 1 año en San Francisco [McNab y cols., 2000]. La concentración total de organoclorados en el medio era de 4 – 5 ppm. No se encontraron productos clorados secundarios y la eficacia de la HDC alcanzó un valor del 93% para el TCE, con una constante cinética muy parecida a la obtenida en el trabajo anterior.

En la investigación realizada con Pd/Al₂O₃ (1% Pd con un tamaño entre 38 – 70 μm) sobre la HDC de TCE en un reactor discontinuo [Lowry y Reinhard, 1999], partiendo de 23 μM iniciales, se obtuvo $k_{W, Pd} = 1,10 \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$, comprobándose de nuevo que la reacción en discontinuo con el catalizador en suspensión es mucho más rápida que en un lecho fijo. En

este mismo artículo, el balance de materia con respecto al etano cierra en un porcentaje del 97%, mientras que el eteno producido correspondió a menos del 1% de la conversión. Sin embargo, cuando se emplea Pd/Al₂O₃ (0,5% Pd), con $d_p = 63 - 125 \mu\text{m}$ para la HDC de TCE y otros clorados en un sistema discontinuo [Mackenzie y cols., 2006], se obtuvo $k_{W, Pd} = 4,9 \text{ l g Pd}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor superior al obtenido en el trabajo anterior. Por tanto, el catalizador de Pd/alúmina, al igual que el de Pd/zeolita, actúa más rápidamente en discontinuo que en continuo, demostrando así que sufre limitaciones de transferencia de materia en nuestros experimentos en lecho fijo.

De acuerdo con la bibliografía, estos datos indican que la cinética de HDC sobre Pd/alúmina es más rápida que la de Pd/zeolita, en ausencia de resistencias difusionales. Sin embargo, en continuo se han obtenido resultados opuestos. Esto podría deberse a que las limitaciones por transferencia de materia son más importantes en el caso de la alúmina, como se había calculado en el Apartado 7.3, debido a su mayor tamaño de partícula.

7.5 Estudio de la influencia del pH en la desactivación de los catalizadores

7.5.1 Resumen de la experimentación realizada

Partiendo de las conclusiones obtenidas en el Capítulo 6, donde se ha visto la importancia del pH del medio en relación con la desactivación de los catalizadores empleados en HDC en fase acuosa de Pd soportados sobre alúmina y carbón activo, en este capítulo se ha realizado un estudio en profundidad de la influencia de dicha variable de operación sobre los catalizadores de Pd sobre zeolita, contrastando los resultados con el comportamiento del catalizador de Pd/alúmina.

En primer lugar, se realizaron ensayos en discontinuo cambiando el pH de la disolución de partida para observar si se producía desactivación en el catalizador de Pd/zeolita Y (200). Puesto que sí se produjo, el siguiente paso fue el estudio de la estabilidad del catalizador en función del pH en el equipo en continuo. La operación con este equipo resulta más sencilla, ya que las variables de operación, tales como H₂ en el medio, pueden ser controladas mejor. Además, este equipo proporciona una separación entre el tiempo real que el catalizador está operando y el tiempo espacial de la reacción.

De esta manera, el primer paso en los experimentos en continuo fue buscar la relación entre la actividad del catalizador y el pH de la alimentación, comprobándose tras cada pH ensayado, si el catalizador estaba desactivado irreversiblemente. De nuevo, el resultado de la experimentación indicó que hay pérdida de actividad, por lo que se pasó al estudio de la estabilidad del catalizador para largos períodos de tiempo con distintos valores de pH.

Con los experimentos para largos períodos de tiempo en continuo se buscó, por un lado, comprobar si el Pd sufre lixiviación a lo largo del tiempo de la reacción o si la pérdida de actividad se debe solamente a la desactivación de Pd. Por otro lado, se determinó la estabilidad del catalizador bajo distintas condiciones de operación. Para contrastar el resultado de los experimentos de lixiviación de Pd, se realizaron experimentos en discontinuo donde se investigó la influencia de distintos tiempos de operación a $\text{pH} = 3$ sobre la actividad del catalizador. La razón para realizarlos de manera discontinua es que estos catalizadores fueron analizados posteriormente con un TEM y, por tanto, es preferible que sufran los procesos de desactivación en forma de polvo fino, que puede ser examinado directamente.

Tras la realización de estos experimentos con el catalizador de Pd/zeolita Y (200), se pasó al estudio de este mismo fenómeno con el catalizador de Pd/ Al_2O_3 , llevándose a cabo solamente la experimentación en continuo, para observar si el catalizador es estable con el tiempo para distintos valores de pH.

En este apartado de la Tesis, los resultados experimentales se exponen según el orden que se acaba de describir. En el Apartado 7.6, se procede al estudio del efecto de la protección de los catalizadores con la capa de silicona.

7.5.2 Resultados experimentales: experimentos en discontinuo sobre Pd/zeolita con distintos valores del pH

Condiciones de operación: se ha empleado el equipo discontinuo detallado en la Metodología Experimental (Apartado 3.3.5). Los experimentos son análogos a la búsqueda de la cinética de la HDC, pero en este caso se parte de $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 5$ y $\text{pH} = 7$, usando los tampones correspondientes y agua desionizada. Se emplean 100 ml de disolución acuosa de TCE, con concentración inicial 3 ppm (22,8 μM), a 900 r.p.m, 1 bar de H_2 y T ambiente. Se han empleado 10 mg de Pd/zeolita. El tiempo de reacción varía entre 150 – 240 min.

Durante el transcurso de la HDC, se realiza un seguimiento de la concentración de TCE, etano y eteno para diferentes tiempos de la reacción, así como de los posibles subproductos de la HDC de TCE, como pueden ser *c*-DCE, *t*-DCE y VC, todo ello con el GC/FID. Por otro lado, se controla también que el H₂ disuelto en la disolución sea 0,8 mM con el GC/TCD. La reacción que se produce y los productos obtenidos son análogos a lo comentado en el Apartado 7.4.3.

Se ha experimentado con disoluciones de partida con pH = 2, 4, 5 y 7. Este último caso es, en realidad, una repetición de los datos obtenidos en el Apartado 7.4.3. Se exponen en la siguiente gráfica los datos obtenidos de la conversión de TCE con el tiempo.

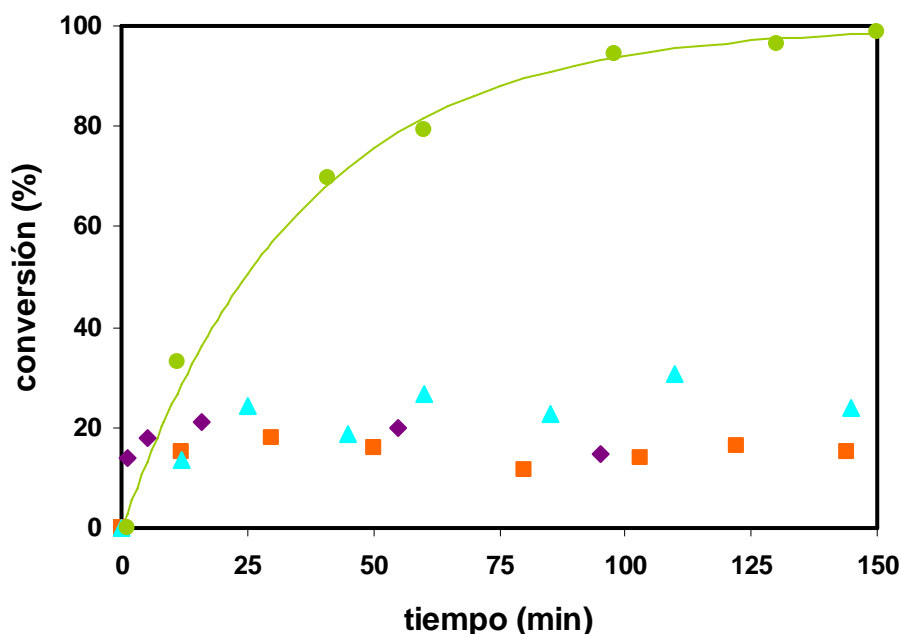


Figura 7.8. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor discontinuo para distintos valores del pH: pH = 2 (◆); pH = 4 (■); pH = 5 (▲); pH = 7 (●)

Se observa en la figura que al cambiar de pH = 7 (la línea representa el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden) a un pH más ácido, la actividad del catalizador decrece de una manera muy significativa transcurrido un periodo inicial de unos 13 min de operación, y la cinética de reacción ya no se comporta como una cinética de primer orden.

Así, para pH = 5 se observa que durante los primeros minutos de la reacción la conversión aumenta hasta el 24% (aunque no tan rápidamente como para pH = 7): para tiempos mayores, la conversión oscila ligeramente, manteniéndose en valores en torno al 25%

hasta los 250 min. Se obtiene un resultado similar para $\text{pH} = 4$, aunque en este caso la conversión entre los 50 y 250 min de reacción se mantiene entre 10 – 15%.

Estos resultados indican que el catalizador de Pd/zeolita Y (200) sufre una fuerte desactivación debido al pH ácido del medio, siendo esta desactivación más acentuada cuanto menor es el pH. Este valor de la acidez se ha conseguido con tampones que contienen HCl, por tanto, la desactivación va a ser provocada por el efecto conjunto de la acidez y los cloruros en el medio de reacción.

7.5.3 Resultados experimentales: experimentos en continuo sobre Pd/zeolita Y con distintos valores del pH

Condiciones de operación: se empleó el equipo continuo detallado en la Metodología Experimental (Apartado 3.3.6). Los experimentos siguieron la misma metodología que los realizados para determinar la cinética de la HDC en continuo. Los caudales de alimentación empleados variaron entre 2 – 19 ml/min, con concentración inicial de 3,5 – 5 ppm de TCE (26,6 – 38 μM), presión de hidrógeno entre 1 – 2,5 bar y T ambiente. Se utilizaron 2,85 g de Pd/zeolita Y con un tamaño de 1,6 – 2 mm. El tiempo de reacción para cada flujo varió entre 5 min, para flujos rápidos, y 30 min para los más lentos. En cada experimento, se comenzó y finalizó con $\text{pH} = 7$, y en el medio se han probado $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 4$ y $\text{pH} = 9$ individualmente.

Se toma como referencia la constante cinética obtenida en el Apartado 7.4.4, $k_w = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ l g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, puesto que ha sido obtenida en condiciones análogas y con un $\text{pH} = 7$ de la disolución de partida.

En las siguientes gráficas se exponen los resultados experimentales obtenidos en cada experimento individual con $\text{pH} = 3$, 4 y 9. De tal manera que, para cada experimento, se expone la cinética de la HDC de TCE con $\text{pH} = 7$ de la disolución inicial, la cinética de la HDC con el pH objeto de estudio (3, 4 o 9) y la cinética de la HDC de un nuevo ensayo con $\text{pH} = 7$ con el mismo catalizador tras el estudio con el pH objeto de estudio. Para todas las gráficas, los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes a una cinética de pseudo-primer orden. La línea de ajuste para todos los ensayos iniciales realizados a $\text{pH} = 7$, es la del ajuste a cinética de pseudo-primer orden realizado en el Apartado 7.4.4.

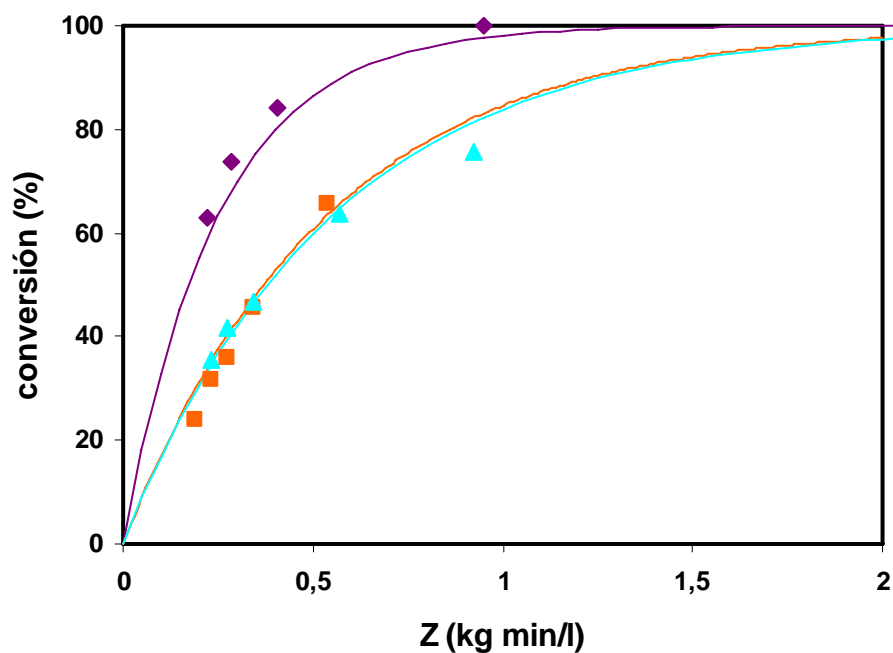


Figura 7.9. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación. pH = 7 inicial (◆); pH = 3 (■); pH = 7 tras pH = 3 (▲)

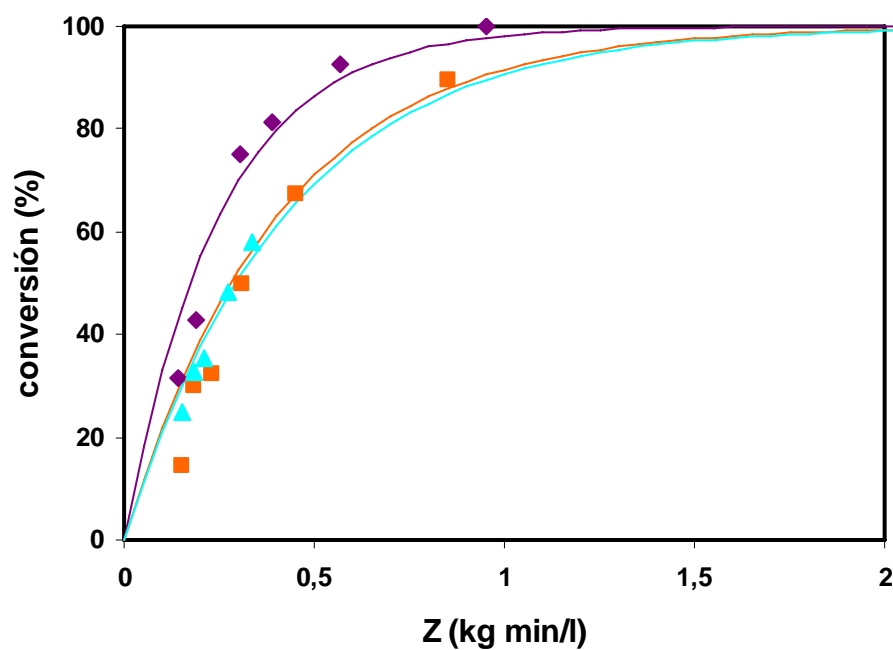


Figura 7.10. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación. pH = 7 inicial (◆); pH = 4 (■); pH = 7 tras pH = 4 (▲)

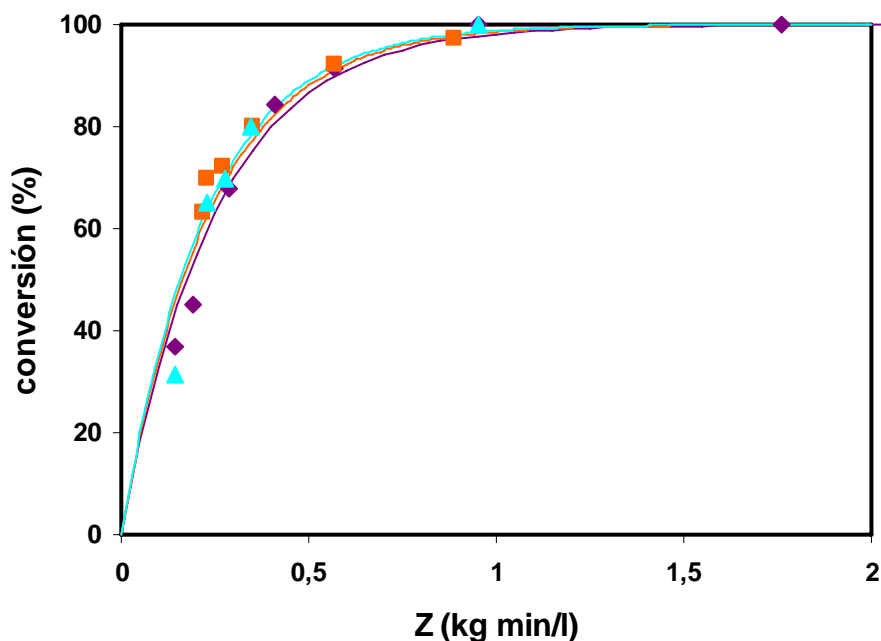


Figura 7.11. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores de pH en la alimentación. pH = 7 inicial (◆); pH = 9 (■); pH = 7 tras pH = 9 (▲)

Se observa de manera cualitativa que existe una pérdida de actividad para pH ácido en la alimentación, tanto a pH = 3 como a pH = 4, mientras que para pH básico, pH = 9, no se produce ningún cambio respecto a la cinética de referencia con pH = 7. En todos los casos, los datos experimentales obtenidos tras someter al catalizador a los distintos valores de pH, se han modelizado suponiendo cinética de primer orden, obteniéndose ajustes aceptables.

Se ha estudiado una posible regeneración del catalizador, mediante los experimentos a pH = 7 tras los experimentos a los distintos valores de pH objeto de estudio. Se observa que en ningún caso se recupera la actividad del catalizador tras haber sido sometido a pH ácido, mientras que la actividad del mismo se mantiene tras el experimento con pH básico.

En la siguiente tabla se exponen las constantes cinéticas de primer orden para la HDC de TCE obtenidas para los 3 experimentos comentados, así como los coeficientes de regresión.

Tabla 7.5. Constantes cinéticas ($l\ g^{-1}\ s^{-1}$) y sus coeficientes de regresión para la HDC de TCE sobre Pd/zeolita a diferentes valores de pH

<i>EXPERIMENTO</i>	<i>k_w (20°C)</i>	<i>R^2</i>
<i>pH = 7 de partida</i>	$7,61 \cdot 10^{-5}$	0,99
<i>pH = 3</i>	$3,08 \cdot 10^{-5}$	0,96
<i>pH = 7 tras pH = 3</i>	$3,05 \cdot 10^{-5}$	0,99
<i>pH = 7 de partida</i>	$7,26 \cdot 10^{-5}$	0,95
<i>pH = 4</i>	$4,13 \cdot 10^{-5}$	0,96
<i>pH = 7 tras pH = 4</i>	$3,95 \cdot 10^{-5}$	0,94
<i>pH = 7 de partida</i>	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,98
<i>pH = 9</i>	$7,09 \cdot 10^{-5}$	0,97
<i>pH = 7 tras pH = 9</i>	$7,37 \cdot 10^{-5}$	0,91

En esta tabla se observa que aunque el catalizador pierda actividad debido al pH de la disolución, su comportamiento sigue ajustándose a una cinética de pseudo-primer orden, aunque con una constante cinética menor. Además, para pH = 3 la constante cinética es menor que para pH = 4. Los resultados también confirman que, tras una pérdida de actividad con pH ácido, el catalizador no recupera dicha actividad al someterse de nuevo a pH neutro. Luego, el tratamiento con disolución de TCE a pH = 7 no es un método efectivo de regeneración del catalizador.

7.5.4 Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/zeolita Y con el tiempo a distintos valores del pH

Condiciones de operación: se ha empleado el equipo continuo detallado en la Metodología Experimental (Apartado 3.3.6). Se han empleado 2,85 g de Pd/zeolita Y con un tamaño de partícula de 1,6 – 2 mm. La concentración inicial de TCE fue de 3,5 – 5 ppm. El caudal empleado fue de 8 ml/min que corresponde a una conversión del 80% cuando el catalizador no está desactivado. La presión de H₂ fue 2 bar. Se realizó el estudio con pH = 3, 5 y 7. Todos los experimentos tuvieron una duración de 12 h.

En este caso, se sigue la conversión de TCE con el tiempo para un caudal constante, es decir, para un tiempo de residencia constante, $Z = 0,39 \text{ kg min}^{-1}$ a $\text{pH} = 3, 5 \text{ y } 7$, comprobando si mantiene la conversión inicial con el paso del tiempo.

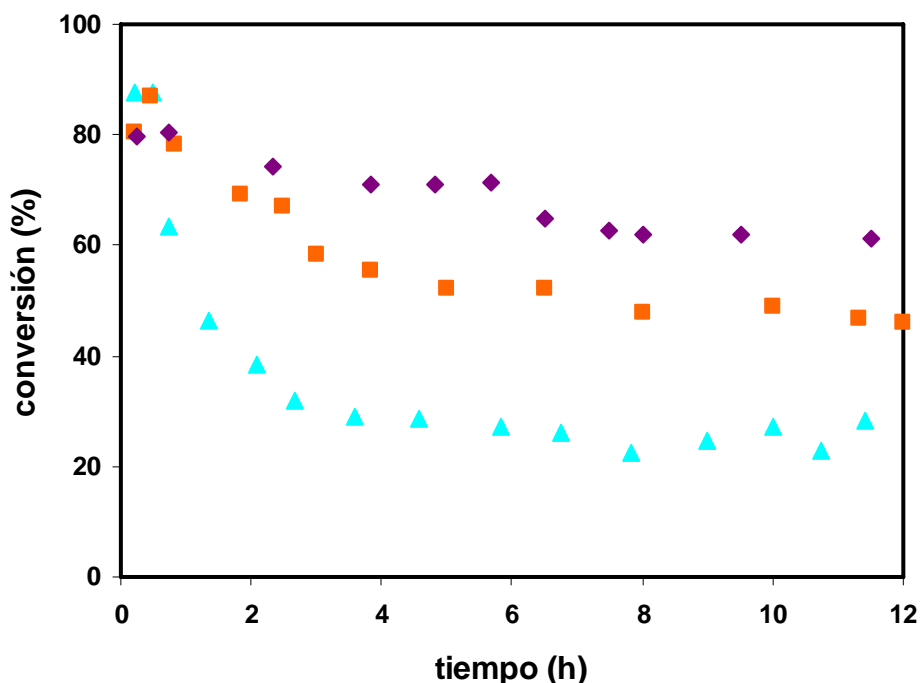


Figura 7.12. Estabilidad del catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd) en el reactor continuo para distintos valores del pH. pH = 7 (◆); pH = 5 (■); pH = 3 (▲)

El primer punto experimental, para todos los experimentos, corresponde a $\text{pH} = 7$, lo que, como se muestra en la gráfica, corresponde a una conversión aproximada del 80%. Para $\text{pH} = 7$, se produce una pérdida de actividad con el tiempo, descendiendo la conversión del 80% al 70% al cabo de 4 h, y más tarde hasta el 61%, valor en el que se estabiliza. Para $\text{pH} = 5$, la pérdida de actividad es más continuada y paulatina, descendiendo la conversión hasta el 70% al cabo de 1,8 horas, hasta el 58% al cabo de 3 h y finalmente estabilizándose en un valor en torno al 46%. El descenso más importante se produce para $\text{pH} = 3$, donde al cabo de 1 h la conversión ya ha descendido hasta el 60%, hasta el 38% para un tiempo de 2 h y finalmente se estabiliza en torno al 25%. Por tanto, la desactivación se produce de una manera más severa cuando el pH del medio es más ácido.

Para el primer experimento realizado, con $\text{pH} = 3$, se ha analizado también la disolución de salida del reactor para observar su contenido en Pd, comprobándose de esta manera la existencia o no de lixiviación en la HDC. El catalizador original contaba con 11,4 mg de Pd. En el experimento se midió, por absorción atómica, el Pd disuelto en todo el volumen de disolución acuosa recogido a la salida del reactor, detectándose en total una cantidad de 0,073 mg de Pd solubilizado en el agua. Esta cantidad de Pd lixiviado representa sólo el 0,64% del Pd inicial en el catalizador. Por tanto, se puede afirmar que la desactivación del catalizador no se produce por un efecto de lixiviación del Pd en el flujo de agua contaminada con TCE que sufre la HDC.

7.5.5 Resultados experimentales: experimentos en discontinuo sobre Pd/zeolita Y para distintos tiempos de reacción a $\text{pH} = 3$

Con la finalidad de confirmar que no existe una pérdida significativa de Pd en la estructura del catalizador por lixiviación, se realizaron estos experimentos en discontinuo, en los que se investigó la variación de la actividad del catalizador sometido a $\text{pH} = 3$ durante distintos tiempos de reacción. Las muestras de catalizador en forma de polvo fino se analizaron posteriormente por TEM.

En la primera parte de este apartado, se llevaron a cabo 6 experimentos de HDC de TCE en un reactor discontinuo (Apartado 3.3.5). Se empleó 1 g de catalizador de Pd/zeolita Y para cada experimento. Por un lado, se tiene un experimento a $\text{pH} = 7$ durante 300 min, que va a servir de referencia. Por otro lado, se realizaron 5 experimentos a $\text{pH} = 3$, que fueron detenidos a distintos tiempos: 5, 10, 30, 100 y 300 min. Pasado el tiempo de la reacción, los catalizadores se filtraron, lavaron con agua desionizada, y se secaron a 70°C . Una parte de los mismos se llevó a analizar (TEM), mientras que con 10 mg de cada uno se realizaron los ensayos que se indican en la segunda parte del apartado. La concentración inicial de TCE fue de 3 ppm, la velocidad de agitación 900 r.p.m. y el agua se saturó con H_2 a P y T ambiente.

En una segunda parte de la experimentación, se llevaron a cabo 6 ensayos cinéticos de la HDC de TCE, con los 6 catalizadores obtenidos de la experiencia anterior (10 mg), todos ellos a $\text{pH} = 7$ y con 100 ml de disolución de TCE en agua desionizada (concentración entre 1,7 – 3 ppm) durante tiempos de reacción entre 100 – 150 min. La finalidad de esta parte fue

comprobar cómo se había modificado la cinética de la HDC de TCE tras las condiciones a las que habían sido sometidos los catalizadores en los experimentos anteriores.

Durante el transcurso de la HDC, se realizó un seguimiento de la concentración de TCE, etano y eteno a diferentes tiempos de la reacción, así como de los posibles subproductos de la HDC de TCE, todo ello con el GC/FID. Por otro lado, se controló también que el H_2 disuelto en la disolución fuese 0,8 mM con el GC/TCD. La reacción que se produce y los productos obtenidos son análogos a lo ya comentado en el Apartado 7.4.3. Se exponen en la siguiente gráfica los datos obtenidos de conversión de TCE con el tiempo. Los puntos son los datos experimentales y las líneas los ajustes a cinética de pseudo-primer orden para el TCE:

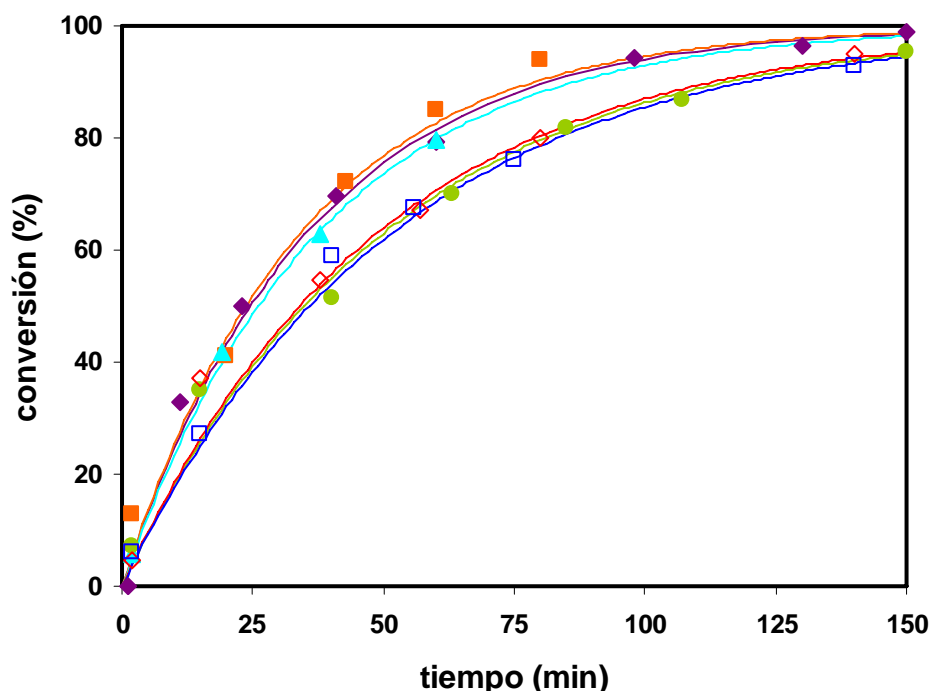


Figura 7.13. Cinética de la HDC de TCE sobre Pd/zeolita (0,4% Pd) en discontinuo para pH = 7 tras haber sometido al catalizador durante distintos tiempos a pH = 3. Referencia a pH = 7 (◆); pH = 3: t = 5 min (■); t = 10 min (▲); t = 30 min (●); t = 100 min (◇); t = 300 min (□);

Se puede observar, tomando como referencia el experimento a pH = 7, que existe una pérdida de actividad del catalizador tras verse sometido a pH = 3. Esta desactivación comienza a ser notable a partir de tiempos superiores a 30 minutos, puesto que para 5 y 10 min, no existe apenas variación de la cinética de la HDC. Esto mismo puede observarse en los valores de k_w dados en la Tabla 7.6. Por otro lado, para 30, 100 y 300 min, el comportamiento de los catalizadores es muy similar.

Tabla 7.6. Constantes cinéticas ($l\ g^{-1}\ s^{-1}$) y sus coeficientes de regresión para la HDC de TCE sobre Pd/zeolita Y a pH = 7 tras distintos tiempos a pH = 3

<i>EXPERIMENTO</i>	k_w (20°C)	R^2
<i>pH = 7</i>	$4,70 \cdot 10^{-3}$	0,99
<i>pH = 3, t = 5 min</i>	$4,87 \cdot 10^{-3}$	0,99
<i>pH = 3, t = 10 min</i>	$4,43 \cdot 10^{-3}$	0,99
<i>pH = 3, t = 30 min</i>	$3,32 \cdot 10^{-3}$	0,99
<i>pH = 3, t = 100 min</i>	$3,40 \cdot 10^{-3}$	0,99
<i>pH = 3, t = 300 min</i>	$3,22 \cdot 10^{-3}$	0,98

7.5.6 Resultados experimentales del TEM tras los experimentos en discontinuo sobre Pd/zeolita Y para distintos tiempos de reacción a pH = 3

Debido a la dificultad experimental del análisis de muestras mediante TEM, se han analizado dos muestras del catalizador del Apartado 7.5.5, correspondientes al catalizador fresco y al catalizador sometido a pH = 3 durante 300 min.

El catalizador de Pd/zeolita Y (200) posee características hidrofóbicas debido a la relación Si/Al = 200 en la zeolita. Este catalizador cuenta con una estructura microporosa capaz de excluir los iones del medio (tales como venenos para el catalizador: por ejemplo, los aniones sulfuro), pero que es suficientemente grande para una rápida difusividad de las moléculas hidrofóbicas, como los organoclorados, hasta el interior del catalizador. Las mayores partículas de Pd se encuentran en su superficie externa [Schüth y cols., 2000].

En el TEM (Figura 7.14) se ve que el soporte de zeolita Y (fabricado por la empresa suministradora), cuenta con dos estructuras diferenciadas: una de ellas posee una ordenación hexagonal con estructura cristalina (zeolita Y propiamente dicha) y la otra no tiene estructura definida (aglomerante). El aglomerante (amorfo) representa aproximadamente el 70% del total del soporte y en su interior no hay microporos. Por el contrario, en la zeolita sí hay microporos con un tamaño de 0,74 nm. Por tanto, el Pd se encuentra, por un lado, depositado sobre la superficie del aglomerante y, por otro lado, existen partículas de Pd “encajadas” a lo

largo de la longitud de los microporos de la zeolita. Las partículas de Pd tienen un tamaño medio de 10 nm, por ello han de situarse a lo largo de la longitud de los poros. Schüth y cols. [2000] argumentan que, para este catalizador, las partículas de Pd podrían haber roto localmente la estructura de la zeolita para “encajarse”, ya que otros autores afirman que las partículas de metales nobles pueden crecer más allá del tamaño de poro.

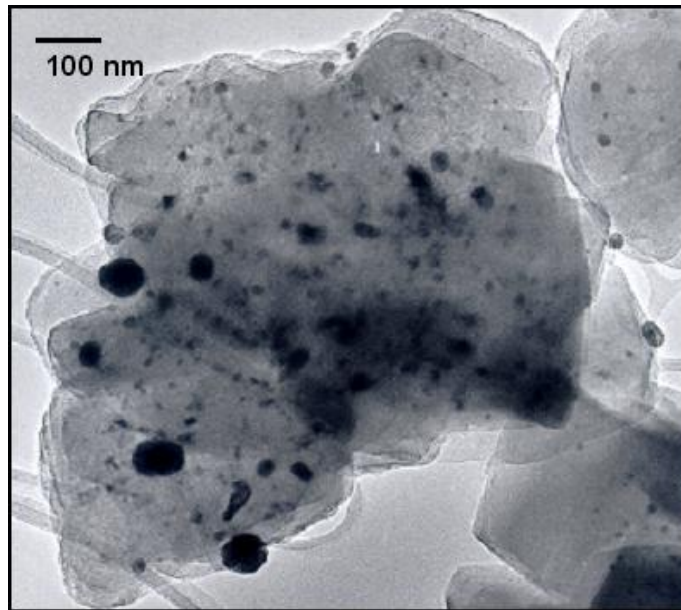


Figura 7.14. Imagen TEM: catalizador de Pd/zeolita Y (1% Pd) [Schüth y cols., 2000]

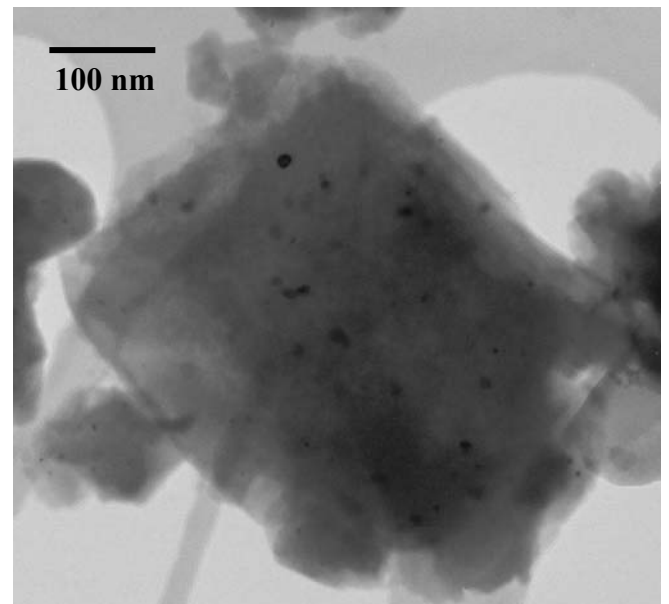
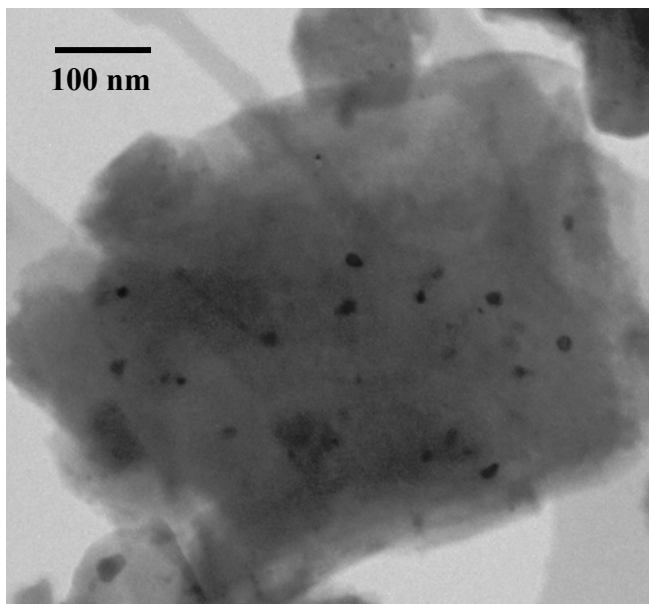


Figura 7.15. Imagen TEM: catalizador de Pd/zeolita Y (0,4% Pd). Izquierda: catalizador fresco (45000 aumentos). Derecha: catalizador tras 300 min a pH = 3 (100 000 aumentos)

Como se observa en la Figura 7.15, no existe una diferencia apreciable entre las dos muestras observadas, es decir, la cantidad de cristalitas de Pd sobre el soporte de zeolita es aproximadamente la misma en ambos catalizadores (puntos más oscuros de la imagen) y tampoco existe diferencia en la morfología de las partículas de Pd. Además, se ha calculado el diámetro medio de cristalita de Pd, D_n , para las dos muestras expuestas. Para ello, se ha realizado un procedimiento análogo al expuesto en el Apartado 3.3.9.2, midiendo el diámetro de cristalita característico, D_i , para 20 cristalitas distintas en cada muestra. Los diámetros medios de cristalita de Pd calculados son muy similares:

$$D_n = 15,6 \text{ nm (catalizador fresco); } D_n = 12,7 \text{ nm (catalizador usado)}$$

Por tanto, el fenómeno de desactivación observado a $\text{pH} = 3$ es probable que se deba a la presencia de cloruros en un medio ácido, ya que la cantidad total de Pd presente en el catalizador no se reduce al someterse el catalizador a pH ácido, ni se reduce el tamaño de partícula, comprobándose así la ausencia de lixiviación bajo nuestras condiciones de operación.

7.5.7 Resultados experimentales: estabilidad del catalizador de Pd/Al₂O₃ con el tiempo a distintos valores del pH

Condiciones de operación: se ha empleado el equipo continuo detallado en la Metodología Experimental (Apartado 3.3.6). Se han empleado 1,47 g de Pd/Al₂O₃ con un tamaño de partícula de 3,5 – 4,5 mm. La concentración inicial de TCE fue de 3,5 – 5 ppm. El caudal empleado fue de 1,7 ml/min que corresponde a una conversión del 80% cuando el catalizador no está desactivado. La presión de H₂ fue 2 bar. Se realizó el estudio con $\text{pH} = 3, 5$ y 7. Todos los experimentos tuvieron una duración de 12 h.

En estos experimentos se siguió la conversión de TCE con el tiempo para un caudal constante (es decir, para un tiempo de residencia constante: $Z = 0,80 \text{ kg min l}^{-1}$) a 3 valores de pH , comprobándose si se mantiene la conversión con el tiempo.

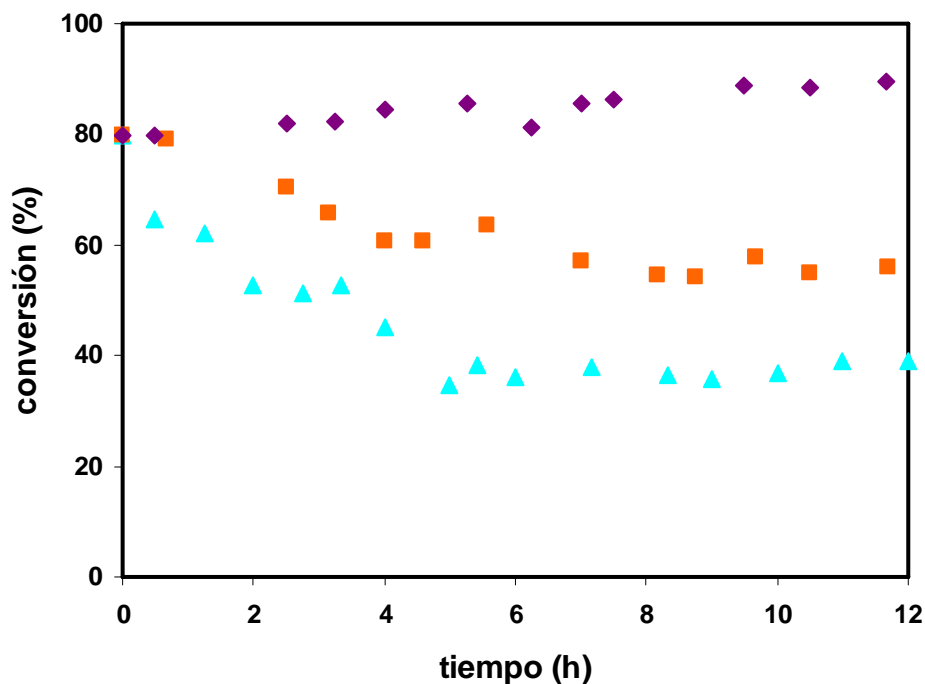


Figura 7.16. Estabilidad del catalizador de Pd/Al₂O₃ (0,5% Pd) en el reactor de lecho fijo para distintos valores del pH. pH = 7 (◆); pH = 5 (■); pH = 3 (▲)

Como se muestra en la Figura 7.16, se parte en los tres casos de una conversión aproximada al 80%. Para pH = 7, no se produce una pérdida de actividad con el tiempo, manteniéndose constante la conversión incluso al cabo de 12 h. Para pH = 5, se pierde actividad de una manera lenta y continua, descendiendo la conversión hasta el 70% al cabo de 2,5 horas, hasta el 60% al cabo de 4 h y finalmente estabilizándose en un valor en torno al 55%. El descenso más importante se produce para pH = 3. A este pH la conversión desciende hasta el 62% al cabo de 1,2 h, hasta el 53% para un tiempo de 2 h y finalmente se estabiliza en torno al 37%. Por tanto, el catalizador de Pd sobre alúmina sufre desactivación debido al pH ácido del medio, que induce la inhibición del Pd por los cloruros presentes, siendo mayor la desactivación cuanto menor es el valor del pH.

7.5.8 Comparación de la estabilidad de los dos catalizadores estudiados

Para la comparación de resultados, hay que tener en cuenta que se parte de la misma conversión de TCE para ambos catalizadores al inicio del experimento y el contenido en Pd de ambos catalizadores es aproximadamente el mismo. Las curvas de desactivación de ambos catalizadores (para los 3 valores de pH estudiados) serían comparables si, partiendo de la

misma conversión de TCE al inicio con los dos catalizadores, las limitaciones difusionales fueran despreciables. Sin embargo, esta hipótesis se ha visto que no es cierta y, por tanto, bajo nuestras condiciones de operación, no puedo obtener conclusiones sobre qué catalizador es más estable.

Si se comparan la Figura 7.12 y la Figura 7.16, suponiendo que las limitaciones por transferencia de materia les afectan en un grado semejante, se observa que los catalizadores de Pd/zeolita y Pd/alúmina tienen patrones de desactivación muy parecidos en función del pH. En ambos casos, cuando el pH es ácido, el catalizador tiene una actividad catalítica residual constante, y no se llega a la completa desactivación del mismo. Sin embargo, el catalizador soportado sobre alúmina parece ser más estable que el de zeolita, manteniéndose con el de alúmina la actividad inicial tras 12 horas de operación con una disolución a pH neutro, mientras que con el de zeolita se pierde un 20% de conversión de TCE tras este tiempo.

En estos experimentos, dado que la HDC se realiza a bajas concentraciones de TCE (máximo de 5 ppm), la concentración máxima de HCl que se alcanzaría en el medio de reacción para conversión total sería muy baja: 4,4 ppm. Además, al tratarse de un proceso continuo, la disolución hidrodeclorada podría arrastrar parte del HCl formado. Por tanto, cuando la HDC se produce a pH neutro de la alimentación, el pH final apenas cambia debido al HCl formado. Bajo estas condiciones, se comprueba que el catalizador de Pd/alúmina no pierde actividad. Sin embargo, la pequeña pérdida de actividad del catalizador de Pd/zeolita podría explicarse por su carácter hidrofóbico, que impide que la disolución acuosa penetre en su interior y arrastre el HCl que estaría inhibiendo el Pd del catalizador.

En cuanto al comportamiento experimentado en medio ácido, el pH bajo en la alimentación se ha conseguido gracias a la adición de HCl a la disolución acuosa de partida. Por tanto, se tendrá un efecto combinado de los cloruros añadidos a la alimentación (más que de los generados durante la HDC) y el medio ácido. Esta combinación, como ya se ha comentado en el Capítulo 6, puede producir la desactivación del Pd por los cloruros, ya que el Pd puede ser oxidado por los protones presentes en el medio ácido y este Pd (II) formar complejos clorados estables, como PdCl_2 . Cuanto menor es el pH, más concentración de HCl se ha añadido a la disolución y mayor es este fenómeno de desactivación. De nuevo, la menor desactivación obtenida con el catalizador de Pd/alúmina se explicaría desde el punto de vista de arrastre de los cloruros de su superficie por la disolución acuosa, al tratarse de una

superficie hidrofílica, mientras que esto no ocurre en la misma medida para el caso de la zeolita, que es hidrofóbica. Además, en el caso de Pd/alúmina, como se ha expuesto en el Capítulo 6, una parte de los cloruros son adsorbidos por la alúmina, evitando así la inhibición que producirían sobre el Pd.

En la bibliografía (Tabla 7.2) se ha comprobado la resistencia del catalizador de Pd/zeolita (1% Pd) en la HDC de TCE frente a los sulfitos con agua subterránea real durante 10 días. Además, se ha comprobado que este catalizador es resistente para operar con agua subterránea real durante un periodo de 2 años, tiempo durante el cual el único veneno a considerar fueron las especies sulfuradas. En este caso, la concentración de los cloruros generados era inferior a 5 ppm, como en nuestros experimentos. Estos resultados son concordantes con nuestras conclusiones.

Por otro lado, durante la HDC de TCE en continuo con un catalizador de Pd/alúmina (1% Pd) durante 60 días [Lowry y Reinhard, 2000], se comprobó que la mayor desactivación provenía de las especies sulfuradas, no encontrándose inhibición por los cloruros del medio (su concentración en el medio era inferior a 4 ppm). Asimismo, se observó una pérdida del 50% de conversión en la HDC de TCE con Pd/alúmina (1% Pd) al cabo de 50 horas de trabajo en continuo con agua subterránea real, atribuyéndose este fenómeno a venenos presentes en el agua tratada [McNab y Ruiz, 1998]. Estudios con agua subterránea real durante 1 año para la HDC de TCE con Pd/alúmina (1% Pd) mostraron una pérdida del 15% de la eficacia de degradación tras 30 días de operación, sin ser atribuida una causa para esta desactivación. La mejora en la estabilidad del catalizador respecto al trabajo anteriormente comentado, se consiguió gracias a un tratamiento de regeneración periódico del mismo: cada día se realizó un lavado del catalizador con agua subterránea sin hidrógeno y tras esto se secó. Además, el catalizador se lavó cada semana con agua desionizada y después se secó [McNab y cols., 2000]. En ninguno de estos trabajos el pH de la disolución era ácido, ya que las cantidades de HCl generadas eran realmente pequeñas, pudiendo ser neutralizadas por el HCO_3^- presente en aguas naturales.

7.6 Protección de los catalizadores ante su desactivación con el pH del medio

7.6.1 Consideraciones previas

La capa de aceite de silicona es un polímero de PDMS que, como puede observarse en la Figura 7.7, actúa como protector de los catalizadores gracias a la capa que forma alrededor de la estructura original del catalizador y también es capaz de penetrar en los poros. De manera que, tras el proceso al que se somete el catalizador con n-hexano y con aceite de silicona (Apartado 3.3.2), se espera que la estructura del catalizador original haya sido reforzada y sea más difícil la desactivación de las partículas de Pd.

7.6.2 Condiciones de operación

El estudio de la estabilidad del catalizador de Pd/zeolita/silicona se ha realizado con un tamaño de partícula entre 1,6 – 2 mm y 2,88 g de catalizador. La concentración inicial de TCE fue 3,5 – 5 ppm. El flujo empleado, constante, fue 1,7 ml/min que corresponde a una conversión del 80% cuando el catalizador no está desactivado. La presión empleada fue 2 bar de H₂. Se realizó el estudio con pH = 3, 5 y 7. Todos los experimentos tuvieron una duración entre 10 – 12 h.

Para Pd/Al₂O₃/silicona se ha empleado un tamaño de partícula de 3,5 – 4,5 mm y una carga de catalizador de 2,89 g. La concentración inicial de TCE fue 3,5 – 5 ppm y el caudal constante de 1,5 ml/min, que corresponde a una conversión del 80% cuando el catalizador no está desactivado. La presión empleada fue de 1,7 bar de H₂. Se realizó el estudio con pH = 3, 5 y 7. Todos los experimentos tuvieron una duración entre 10 – 12 h.

7.6.3 Resultados experimentales: catalizador de Pd/zeolita/silicona

Se sigue la conversión de TCE para un tiempo espacial constante, en este caso, $Z = 1,35 \text{ kg min l}^{-1}$, comprobándose la evolución de la conversión con el paso del tiempo. Como se puede observar en la Figura 7.17, para el catalizador con la capa de aceite de silicona, las conversiones para los tres valores de pH experimentados durante todo el tiempo de prueba están en torno al 80%, es decir, no pierde actividad. Comparando con los datos para

el catalizador sin silicona, se observa el gran aumento de estabilidad conseguido tras la protección del catalizador, sobre todo para pH = 3.

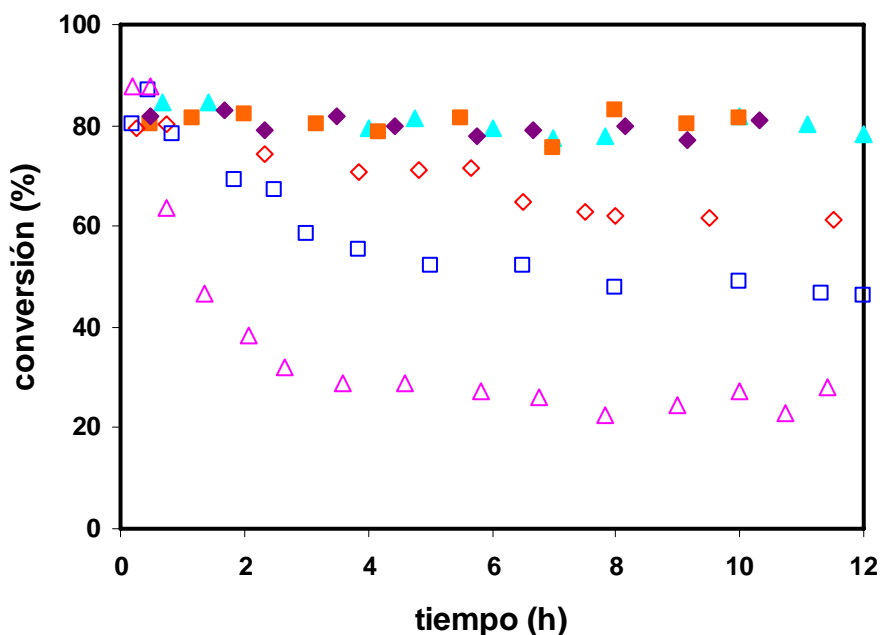


Figura 7.17. Comparación de la estabilidad del catalizador de Pd/zeolita (0,4% Pd) con y sin silicona en el reactor de lecho fijo. Pd/zeolita/silicona: pH = 7 (◆); pH = 5 (■); pH = 3 (▲)
Pd/zeolita: pH = 7 (◇); pH = 5 (□); pH = 3 (△)

7.6.4 Resultados experimentales: catalizador de Pd/Al₂O₃/silicona

Se sigue la conversión de TCE para un tiempo espacial constante, en este caso, $Z = 3,96 \text{ kg min}^{-1}$. Así se puede observar la estabilidad del catalizador para pH = 3, 5 y 7. Los resultados experimentales se exponen en la Figura 7.18.

Al igual que en el caso anterior, el catalizador de Pd soportado sobre alúmina una vez protegido con la capa de aceite de silicona, no experimenta desactivación durante las 12 h de experimento, ni para pH neutro ni para pH ácido. De la misma manera que para la zeolita, se observa en la Figura 7.18 el aumento de estabilidad conseguido cuando el catalizador se protege con una capa de aceite de silicona, siendo este hecho tanto más notable cuanto menor es el pH.

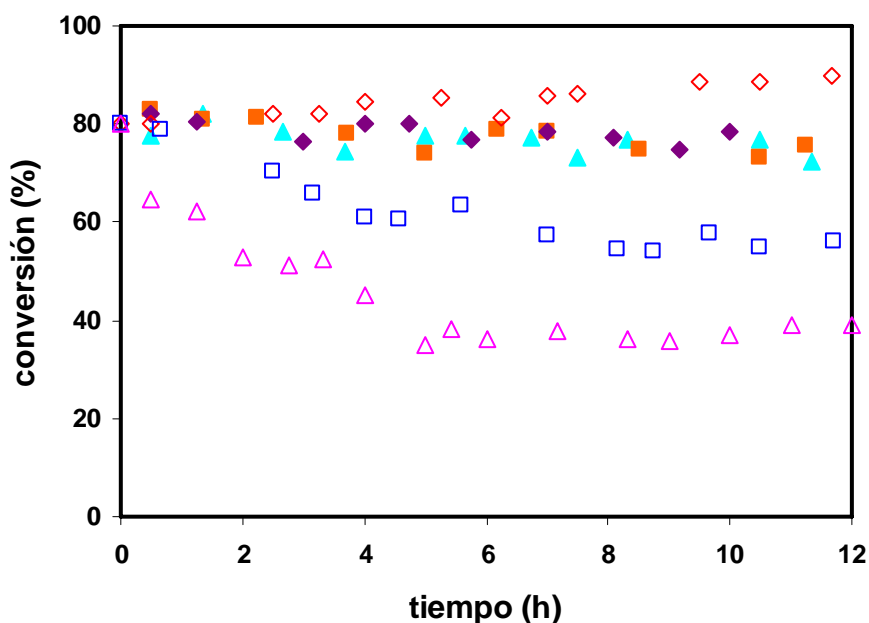


Figura 7.18. Comparación de la estabilidad del catalizador de Pd/alúmina (0,5% Pd) con y sin sílice en el reactor de lecho fijo. Pd/alúmina/silicona: pH = 7 (◆); pH = 5 (■); pH = 3 (▲)
Pd/alúmina: pH = 7 (◇); pH = 5 (□); pH = 3 (△)

7.6.5 Comparación y discusión de los resultados antes y después de la protección

Existe una clara diferencia entre el comportamiento de los catalizadores en su estado original y el de los mismos tras ser protegidos con una capa de aceite de sílice. Tanto para el catalizador de Pd soportado sobre zeolita Y, como para el soportado sobre alúmina, se observa que se pasa de una desactivación importante cuando el pH de la alimentación es ácido (provocado por HCl añadido a la disolución), hacia una actividad estable con el paso del tiempo cuando están protegidos con la capa de aceite de sílice.

Este fenómeno se explica desde el principio de acción protectora de la capa de sílice. Así, la gran hidrofobicidad de la capa de aceite de sílice impide el paso de las sustancias iónicas desde la disolución que rodea al catalizador hacia su interior (ver Figura 7.7). De esta manera, se dificulta la difusión hacia el interior de la partícula de los protones y cloruros presentes en el medio ácido, que son los que producen la fuerte desactivación del catalizador cuando a la disolución se ha añadido HCl externo. Una vez que se evita la

introducción de los protones y cloruros del medio, desaparece completamente la inhibición de los cloruros sobre el Pd.

Por otro lado, existirá una pequeña cantidad producida de HCl, debido a la HDC del organoclorado, sobre la superficie del catalizador quedando en el interior de la capa de silicona que limita la partícula. Este compuesto, al encontrarse en ausencia total de agua, estará en forma de gas y no iónica, y por ello, es capaz de difundir a través de la capa de silicona hacia el exterior. Una vez en contacto con el agua que rodea a las partículas de catalizador, el HCl se disocia en protones y cloruros, que no pueden entrar de nuevo en la partícula, como se ha expuesto. De esta manera, ningún cloruro o protón del HCl generado durante la HDC entrará en contacto con las partículas de Pd.

Esta acción protectora de la capa de PDMS ha sido observada también por otros autores en la HDC de clorobenceno en fase acuosa [Fritsch y cols., 2003]. En este estudio, se ha trabajado con una membrana activa catalíticamente compuesta de una película de PDMS cargada con nanopartículas de Pd, llegándose a la conclusión de que el HCl formado durante la HDC difunde a través de la membrana en forma de gas, y se asegura que los protones y cloruros formados por disociación del HCl una vez fuera de la membrana y en contacto con el agua de la disolución, no pueden penetrar de nuevo hacia el interior.

El aspecto de las partículas de Pd/Al₂O₃ al protegerlas con la capa de aceite de silicona experimenta el cambio que se observa en la Figura 7.19.

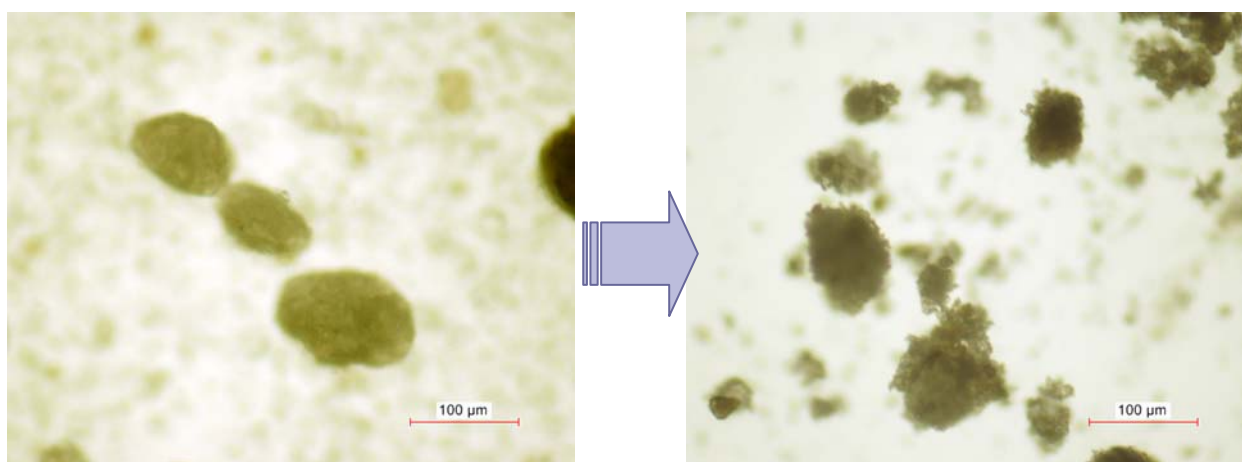


Figura 7.19. Partículas de Pd/Al₂O₃ antes (imagen izquierda) y después (imagen derecha) de haberse impregnado el aceite de silicona [cedidas por Kopinke y Köhler, 2007]

Se realizó el análisis de dos muestras de cada catalizador, con y sin capa de silicona respectivamente, mediante TEM – EDX, con la finalidad de observar hasta dónde penetra la capa de silicona en el catalizador y cómo está distribuida. Las imágenes del TEM no muestran la capa de silicona, probablemente porque esta capa se evaporó debido al alto vacío del equipo. Además, mediante el análisis químico de las superficies (EDX), para el caso de Pd/zeolita no es posible distinguir si los elementos químicos detectados provienen del soporte: zeolita ($M \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$) o de la silicona $(C_2H_6OSi)_n$, ya que cuentan básicamente con los mismos elementos. Sin embargo, en las muestras del catalizador de Pd/ Al_2O_3 con y sin silicona, sí se aprecia la presencia de Si, lo que demuestra que existen restos de silicona en la muestra, aunque en las imágenes, como se expone a continuación, no se puede diferenciar.

La Figura 7.20 muestra las imágenes TEM de los catalizadores con la capa de silicona.

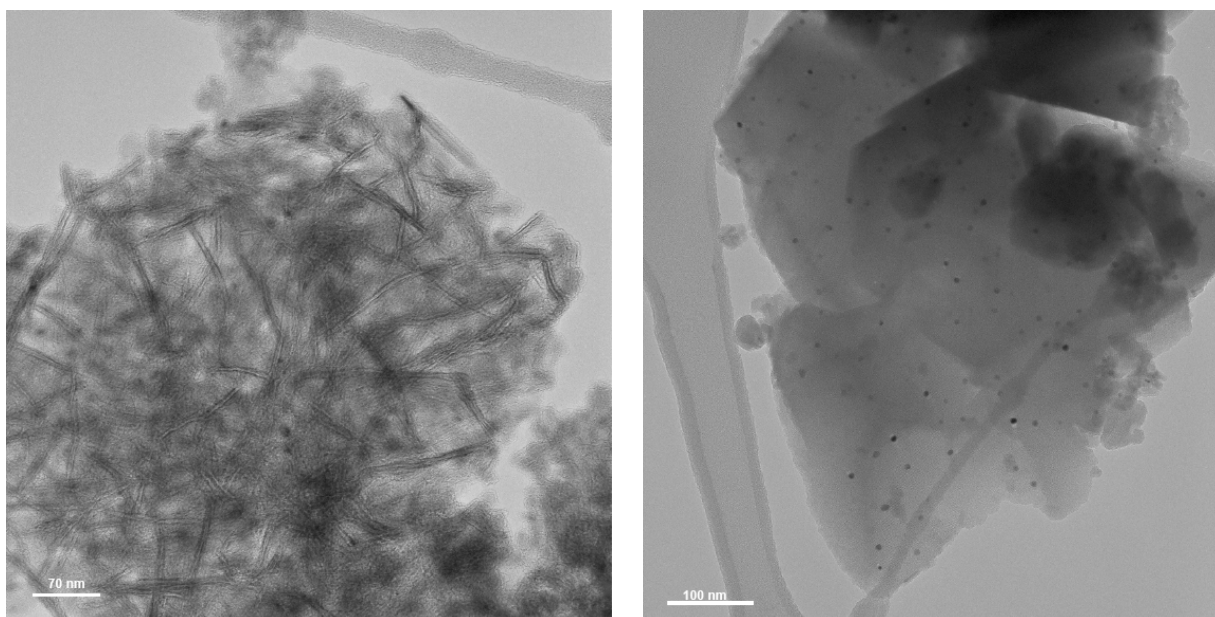


Figura 7.20. Imágenes TEM. Izquierda: Pd/ Al_2O_3 /silicona (160 000 aumentos).

Derecha: Pd/zeolita/silicona (100 000 aumentos)

El soporte de zeolita está formado por la estructura cristalina de la propia zeolita y por la estructura amorfa del aglomerante. Ya que la capa de silicona tiene también una estructura amorfa, en caso de que ésta se observase, no podría diferenciarse del aglomerante de la zeolita. En cambio, la alúmina cuenta solamente con su estructura cristalina, sin aglomerantes, lo que implica que si la silicona permaneciese en las muestras observadas al microscopio, deberían diferenciarse ambas, pero esto no se observa.

8 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos acerca de la HDC en fase acuosa de compuestos organoclorados, simples y en mezcla, simulando las concentraciones típicas de los efluentes residuales industriales, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1.1. Las reacciones de HDC en fase acuosa de TCM, TCE, TTCE y PCP con catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo, conducen a la formación de hidrocarburos no clorados (metano, etano y ciclohexanol). Estos compuestos son degradados con conversiones superiores al 99% para tiempos inferiores a 2 horas de reacción y cargas inferiores a $7,7 \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Por el contrario, el DCA presenta un comportamiento refractario frente a la HDC bajo las condiciones experimentales estudiadas.

1.2. La cinética de las reacciones de HDC de los compuestos individuales estudiados se ajustan bien a cinéticas de pseudo-primer orden. La variación de las constantes de pseudo-primer orden y la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius, con energías de activación en el intervalo 25 – 35 kJ/mol para todos los compuestos estudiados.

1.3. El orden de reactividad de los compuestos estudiados bajo las condiciones de operación de la HDC de los compuestos simples ha sido: PCP > TTCE > TCM > TCE.

1.4. Para la cinética de las mezclas de TCM, TCE, TTCE y DCA, se observa que solamente el TCM posee un efecto inhibitorio sobre la HDC del resto de compuestos. Modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando la adsorción del TCM, ajustan satisfactoriamente la cinética de la HDC de las mezclas.

1.5. El estudio de la transferencia de materia para las reacciones de HDC de estos compuestos en un reactor discontinuo agitado en suspensión, en las condiciones de operación correspondientes a estos ensayos cinéticos, indica que los fenómenos de transferencia de materia en la capa límite L-S pueden influir en la cinética observada durante los primeros minutos de la reacción, siendo este efecto más destacado para el caso del PCP.

Las conclusiones extraídas de los ensayos de desactivación de catalizadores simulando las concentraciones típicas de los efluentes residuales industriales, se resumen a continuación:

2.1. La desactivación del catalizador de paladio sobre carbón activo se debe a la acción combinada del medio ácido y los cloruros producidos a partir del ácido clorhídrico generado en la HDC. Esto podría explicarse por la formación de complejos clorurados a partir de los cloruros presentes en el medio, que inhiben a las partículas de paladio, impidiendo al metal su actividad catalítica.

2.2. La desactivación del catalizador de paladio sobre carbón activo se contrarresta en gran parte mediante la presencia de alcalinidad en el medio de reacción. Esta alcalinidad es capaz de neutralizar la acción del ácido clorhídrico y mantener el metal en su estado reducido, limitando las interacciones de los iones cloruro. Sin embargo, si se añade al medio una base fuerte, se produce la desactivación del catalizador. Esto podría ser debido a la formación de hidróxidos de paladio.

2.3. El catalizador de paladio soportado sobre alúmina presenta mayor estabilidad que el catalizador de paladio sobre carbón activo cuando la HDC se realiza en un reactor de lecho fijo continuo. Sin embargo, en los ensayos en un reactor de tanque agitado discontinuo, se produce la rápida desactivación del catalizador soportado sobre alúmina, debido al efecto combinado del pH ácido que se alcanza en el medio por la HDC producida y los cloruros presentes. En continuo, este catalizador mejora su estabilidad ya que los protones y los cloruros son arrastrados por la corriente acuosa a tratar.

2.4. El catalizador de paladio soportado sobre zeolita presenta una importante desactivación al operar en discontinuo, hecho que podría explicarse por el pH ácido y los cloruros producidos por la HDC.

2.5. La regeneración del catalizador de paladio sobre carbón activo es posible mediante un lavado durante 15 horas con agua destilada. El catalizador recupera prácticamente su actividad inicial.

A partir de los resultados obtenidos sobre la HDC de TCE y de los ensayos de desactivación simulando las concentraciones típicas de las aguas subterráneas contaminadas, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

3.1. Las reacciones de HDC en fase acuosa de TCE con catalizadores de paladio soportado sobre zeolita Y (200) y sobre alúmina, conducen a la formación de etano, produciéndose eteno en un porcentaje inferior al 1%.

3.2. Las cinéticas de las reacciones de HDC de TCE con estos catalizadores se ajustan bien a cinéticas de pseudo-primer orden, aunque en los experimentos realizados en continuo en un reactor de lecho fijo, la cinética de la reacción está influenciada por fenómenos de transferencia de materia.

3.3. Al añadir ácido clorhídrico al medio de reacción, se produce el envenenamiento de los catalizadores debido a la acción combinada del medio ácido y los cloruros. Los cloruros presentes en el medio inhiben la actividad catalítica ya que se podrían formar complejos clorurados con el Pd.

3.4. La vida útil de los dos catalizadores estudiados, paladio sobre zeolita y paladio sobre alúmina, disminuye al aumentar la acidez del medio, provocada mediante la adición de ácido clorhídrico. Sin embargo, cuando no se añade al medio ningún agente externo, los catalizadores mantienen su actividad catalítica durante 12 horas de operación.

3.5. Los catalizadores de paladio soportado sobre zeolita y sobre alúmina pueden protegerse de la desactivación mediante su impregnación con una capa de aceite de silicona. Esta capa es altamente hidrofóbica y no permite el paso de especies iónicas hacia el interior del catalizador, protegiendo así de la desactivación por cloruros y protones presentes en el medio. El ácido clorhídrico generado por la HDC estará en forma de gas, ya que no existe agua en la partícula de catalizador, y es expulsado a través de la capa de silicona, sin que inhiba al Pd.

9 BIBLIOGRAFÍA

1. Alejandre A., Medina F., Rodríguez X., Salagre P., Cesteros Y., Sueiras J. E. (2000). *Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions*. Appl. Catal. B. 30:195-207
2. Alexander M., Rosentreter J. (2008). *Photocatalytic oxidation of aqueous trichloroethylene using dye sensitized buoyant photocatalyst monitored via micro-headspace solid-phase microextraction gas chromatography/electron capture detection and mass spectrometry*. Microchemical J. 88:38-44
3. Ali M., Sreekrishnan T. R. (2001). *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*. Advances in Environ. Research. 5:175-196
4. Allen D. T., Shonnard D. R. (2002). *Green Engineering*. Ed. Prentice Hall PTR. New Jersey
5. Anderson J. R., Boudart M. (1987). *Catalysis, science and technology (Vol. 8)*. Ed. Springer-Verlag
6. Ángel G., Benitez J. L. (2001). *Effect of HCl acid on the hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium supported catalysts*. J. Molec. Catal. A: Chem. 165:9-13
7. Aramendía M. A., Boráu V., García I. M., Jiménez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F. J. (1999). *Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: activity and deactivation*. Journal of Catalysis. 187:392-399
8. Aramendía M. A., Burch R., García I. M., Marinas A., Marinas J. M., Southward B. W., Urbano F. (2001). *The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts*. Appl. Catal. B: Environ. 31:163-171
9. Aramendía M. A., Boráu V., García I., Jiménez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F. (2002). *Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts. Influence of HCl formation and NaOH addition*. J. Molecular Catal. A: Chemical. 184:237-245
10. Araujo J. (1993). *Naturaleza y ecología en España. La muerte silenciosa*. Ed. Círculo de Lectores
11. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995). *Toxicological Profile for Hexachlorobutadiene*. EEUU
12. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). *ToxFAQsTM*. EEUU
13. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007). *Hidracina, 1,1-dimetilhidracina y 1,2-dimetilhidracina (ToxFAQsTM)*. EEUU (www.atsdr.cdc.gov/es/)

14. Bartholomew C. H. (2001). *Mechanisms of catalyst deactivation*. Appl. Catal. B: Gen. 212:17-60
15. Bird A. J., Thompson D. T. (1980). *Catalysis and organic synthesis*. Academic Press
16. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. (1992). *Fenómenos de transporte*. Ed. Reverté. Barcelona
17. Borden R. (2007). *Concurrent bioremediation of perchlorate and 1,1,1-trichloroethane in an emulsified oil barrier*. Journal of Contaminant Hydrology. 94:13-33
18. Brauer H. (1985). *Biotechnology Fundamentals of Biochemical Engineering*. Vol. 2.
19. Buitrón G., González A., López-Martín L. M. (1998). *Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria*. Water Science and Technology. 37:371-378
20. Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernández J. (1983). *Química analítica cualitativa*. Ed. Paraninfo. Madrid
21. Calvo L., Mohedano A. F., Casas J. A., Gilarranz M. A., Rodríguez J. J. (2004). *Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts*. Carbon. 42:1377-1381
22. Calvo L., Gilarranz M. A., Casas J. A., Mohedano A. F., Rodríguez J. J. (2005). *Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions*. Ind. Eng. Chem. Res. 44:6661-6667
23. Calvo L., Gilarranz M. A., Casas J. A., Mohedano A. F., Rodríguez J. J. (2006). *Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports*. Appl. Catal. B: Environ. 67:68-76
24. Concibido N. C., Okuda T., Nakano Y., Nishijima W., Okada M. (2005). *Enhancement of the catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene in methanol at mild conditions by water addition*. Tetrahedron Letters. 46:3613-3617
25. Concibido N., Okuda T., Nishijima W., Okada M. (2007). *Deactivation and reactivation of Pd/C catalyst used in repeated batch hydrodechlorination of PCE*. Appl. Catal. B: Environ. 71:64-69
26. Connor W. C., Panjok G. M., Teichner S. J. (1986). *Spillover in sorbed species*. Adv. Catal. 34:1-79
27. Converti A., Zilli M., De Faveri D. M., Ferraiolo G. (1991). *Hydrogenolysis of organochlorinated pollutants: Kinetics and thermodynamics*. J. Hazard. Mat. 27:127-135

28. Coq B., Figueras F. (2001). *Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance*. Journal of Molecular Catal. A: Chemical. 173:117-134
29. Cuevas M. A. (1998). *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. Valencia
30. Cutright T., Meza L. (2007). *Evaluation of the aerobic biodegradation of trichloroethylene via response surface methodology*. Environ. International. 33:338-345
31. Cybulski, Trawczynski J. (2004). *Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts*. Appl. Catal. B. 47:1-13
32. Cyr P. J., Paraskewich M. R., Suri R. P. S. (1999). *Sonochemical destruction of trichloroethylene in water*. Water Science and Technology. 40: 131-136
33. Dabrio M. V. (1971). *Cromatografía de gases I*. Ed. Alhambra. Madrid
34. Dabrio M. V. (1973). *Cromatografía de gases II*. Ed. Alhambra. Madrid
35. Das S., Banthia A., Adhikari B. (2006). *Removal of chlorinated volatile organic contaminants from water by pervaporation using a novel polyurethane urea-poly (methyl methacrylate) interpenetrating network membrane*. Chem. Eng. Sci. 61:6454-6467
36. Debellefontaine H., Foussard J. (1999). *Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe*. Waste management. 20:15
37. Drijvers D., Baets R., Visscher A., Langenhove H. (1996). *Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates*. Ultrasonics Sonochemistry. 3: 83-90
38. ECSA (Asociación Europea de Disolventes Clorados) (1994). *Los disolventes clorados: reciclado y emisiones*. Ingeniería Química. Noviembre, 101-105
39. Energy Research Group (2003). Centre for Ecological Sciences, Bangalore, India.
40. EPA (1998). *The inventory sources of chlorinated pollutants in the United States (EPA/600/P-98/002Aa)*.
41. EPA (1999). *Integrated Risk Information System on 1,2,4-Trichlorobenzene*.
42. EPA (2003). *Groundwater premier, EPA region 5 and Agricultural & Biological Engineering*. Purdue University.

43. Euro Chlor (2002). *Marine Risk Assessments; Chloroform in the environment* (www.eurochlor.org)
44. Felis V., Bellefon C., Fouilloux P., Schweich D. (1999). *Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions*. Appl. Catal. B: Environ. 20:91-100
45. Fogler H. S. (2006). *Elements of chemical reaction engineering. Fourth Edition*. Ed. Prentice Hall PTR. New Jersey
46. Fortuny A., Bengoa C., Font J., Castells F., Fabregat A. (1999). *Water pollution abatement by catalytic wet air oxidation in a trickle bed reactor*. Catalysis Today. 53:107-114
47. Francony A., Petrier C. (1996). *Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz*. Ultrasonics Sonochemistry. 3: 77-82
48. Frascari D., Pinelli D., Nocentini M., Zannoni A., Fedi S., Baleani E., Zannoni D., Farneti A., Battistelli A. (2006). *Long-term aerobic cometabolism of a chlorinated solvent mixture by vinyl chloride-, methane- and propane-utilizing biomasses*. J. Hazard. Mat. B138:29-39
49. Fritsch D., Kuhr K., Mackenzie K., Kopinke F-D. (2003). *Hydrodechlorination of chloroorganic compounds in ground water by palladium catalysts. Part 1. Development of polymer-based catalysts and membrane reactor tests*. Catal. Today. 82:105-118
50. García Ara L. J. (2002). *Actuaciones para la minimización del impacto del vertido de sustancias peligrosas en la industria química* (www.eic.es)
51. Gioia F. (1991). *Detoxification of organic waste liquids by catalytic hydrogenation*. J. Hazard. Mat. 26:243-260
52. Girgis M. J. (1988). *Reaction networks, kinetics and inhibition in the hydroprocessing of simulated heavy coal liquids*. Tesis Doctoral. Universidad de Delaware.
53. Glaze W., Kenneke J., Ferry J. (1993). *Chlorinated by-products from the TiO₂-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water*. Environ. Sci. Technol. 27:177-184
54. Gómez-Sainero L. M., Seoane X. L., Tijero E., Arcoya A. (2002a). *Hydrodechlorination of carbon tetrachloride to chloroform in the liquid phase with Pd/carbon catalyst. Study of the mass transfer steps*. Chemical Engineering Science. 57:3565-3574

55. Gómez-Sainero L. M., Seoane X. L., Fierro J. L., Arcoya A. (2002b). *Liquid-phase hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/Carbon catalysts: nature and role of Pd active species.* Journal of Catalysis. 209:279-288
56. Gonze E., Gonthier Y., Boldo P., Bernis A. (1997). *Standing waves in a high frequency sonoreactor: Visualization and effects.* Chemical Engineering Science. 53: 523-532
57. Grisafi F., Brucato A., Rizzuti L. (1998). *Solid-liquid mass transfer coefficients in gas-solid-liquid agitated vessels.* The Canadian Journal of Chem. Engineering. 76:446-455
58. Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. (2001). *Spillover and mobility of species on solid surfaces.* Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 138
59. Hao H., Chen Y., Wu M., Wang H., Yin Y., Lü Z. (2004). *Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound.* Ultrasonics Sonochem. 11: 43-46
60. Hirano K., Nitta H., Sawada K. (2005). *Effect of sonication on the photo-catalytic mineralization of some chlorinated organic compounds.* Ultrasonics Sonochemistry. 12:271-276
61. Hoffer B. W., Schoenmakers P. H. J., Mooijman P. R. M., Hamminga G. M., Berger R. J., Langeveld A. D., Moulijn J. A. (2004). *Mass transfer and kinetics of the three-phase hydrogenation of a dinitrile over a Raney-type nickel catalyst.* Chemical Engineering Science. 59:259-269
62. Hoke J. B., Gramiccioni G. A., Balko E. N. (1992). *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols.* Appl. Catal. B: Environ. 1:285-296
63. Janssen D. B., Oppentocht J. E., Poelarends G. J. (2001). *Microbial dehalogenation.* Environmental Biotechnology. 12:254-258
64. Jechorek M., Wendlandt K. D., Beck M. (2003). *Cometabolic degradation of chlorinated aromatic compounds.* Journal of Biotechnology. 102:93-98
65. Jiang Y., Pétrier C., Waite T. D. (2002). *Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions.* Ultrasonics Sonochemistry. 9: 317-323
66. Jiang Y., Pétrier C., Waite T. D. (2006). *Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency.* Ultrasonics Sonochemistry. 13:415-422
67. Keil F. J., Swamy K. M. (1999). *Reactors for sonochemical engineering- present status.* Reviews in Chemical Engineering. Vol. 15, No. 2.

68. Kopinke F-D., Mackenzie K., Köhler R. (2003). *Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/ γ -Al₂O₃*. Applied Catalysis B: Environmental. 1349:1-10
69. Kopinke F-D., Mackenzie K., Köhler R., Georgi A. (2004). *Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts*. Applied Catalysis A: General. 271:119-128
70. Kovenklioglu S., Cao Z., Farrauto R. J., Balko E. N. (1992). *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. AIChE J. 38:1003-1012
71. Krüger O., Schulze T. L., Peters D. (1999). *Sonochemical treatment of natural groundwater at different high frequencies: preliminary results*. Ultrasonics Sonochemistry. 6:123-128
72. Lee C., Liu W. (2006). *The effect of salinity conditions on kinetics of trichloroethylene biodegradation by toluene-oxidizing cultures*. J. Hazardous Materials. B137:541-549
73. Levenspiel O. (1986). *El omnilibro de los reactores químicos*. Ed. Reverté
74. Levenspiel O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas. 3ª Edición*. Ed. Reverté
75. Li N., Descorme C., Besson M. (2007a). *Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts*. J. Hazardous Materials. 146:602-609
76. Li N., Descorme C., Besson M. (2007b). *Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over Ru loaded Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions*. Appl. Catal. B: Environ. 76:92-100
77. Lim M., Kim S., Kim Y., Khim J. (2007). *Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution*. Ultrasonics Sonochemistry. 14:93-98
78. Lin S. S., Chen C. L., Chang D. J., Chen C. & C. (2001). *Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts*. Water research. 36:3009-3014
79. Lomnicki S., Lichtenberger J., Xu Z., Waters M., Kosman J., Amiridis M. D. (2003). *Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts*. Appl. Catal. B: Environ. 46:105-119
80. López Martínez E. (2004). *Comportamiento de mezclas complejas y efecto de moléculas con heteroátomos en las reacciones de hidrodechloración sobre Pd/Al₂O₃*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.
81. López E., Ordóñez S., Sastre H., Díez F. V. (2003). *Kinetic study of the gas-phase hydrogenation of aromatic and aliphatic organochlorinated compounds using a Pd/Al₂O₃ catalyst*. Journal of Hazardous Materials B. 97:281-294

82. López E., Ordóñez S., Díez F. V. (2005). *Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride.* Appl. Catal. B: Environ. 62:57-65
83. Lowry G. V., Reinhard M. (1999). *Hydrodehalogenation of 1- to 3- carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas.* Environ. Sci. Technol. 33:1905-1910
84. Lowry G. V., Reinhard M. (2000). *Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control and oxidative catalyst regeneration.* Environ. Sci. Technology. 34:3217-3223
85. Mackenzie K., Frenzel H., Kopinke F-D. (2006). *Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition.* Appl. Catal. B: Environ. 63: 161-167
86. Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. (2002). *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview.* Appl. Catal. B: Environ. 37:1-15
87. Malato S., Gálvez J., Maldonado M. I., Fernández P., Gernjak W., Oller I. (2005). *Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant.* Chemosphere. 58:391-398
88. Maldonado M. I., Passarinho P., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J., Malato S. (2007). *Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant.* J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 185:354-363
89. Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (1998). *Catalytic abatement of water pollutants.* Ind. Eng. Chem. Res. 37:309-326
90. Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (2000). *Catalytic regeneration of chloroorganics-saturated activated carbon using hydrodechlorination.* Ind. Eng. Chem. Res. 39:18-23
91. Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (2002). *Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants.* Catalysis Today. 75:63-67
92. McCabe W. L., Smith J. C., Harriott P. (1998). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química. 4ª edición.* Ed. McGraw-Hill
93. McNab W. W., Ruiz R. (1998). *Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatics using electrolytically-generated hydrogen.* Chemosphere. 37:925-936

94. McNab W. W., Ruiz R., M. Reinhard (2000). *In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: testing and operational experiences*. Environ. Sci. Technol. 34:149-153
95. Mears D. E. (1971). *Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 10:541-547
96. Miranda B., Ordóñez S., Díez F. V. (2002). *Metodología para la cuantificación de emisiones de gases de efecto invernadero*. Revista Técnica de Medio Ambiente (RETEMA). 89:8-19
97. Moulijn J. A., Leeuwen P. W. N. M., Santen R. A. (1993). *Catalysis. An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*. Ed. Elsevier. Amsterdam
98. Muftikian R., Fernando Q., Korte N. (1995). *A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water*. Water Research. 29:2434-2439
99. Murena F., Gioia F. (2004). *Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures*. Appl. Catal. A: General. 271:145-151
100. Nanzai B, Okitsu K., Takenaka N., Bandow H., Maeda Y. (2008, *in press*). *Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates*. Ultrasonics Sonochemistry
101. Narui K., Yata H., Furuta K., Nishida A., Kohtoku Y., Matsuzaki T. (1999). *Effects of addition of Pt to PdO/Al₂O₃ catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles*. Applied Catal. A: General. 179:165-173
102. Novella E. C. (1984). *Ingeniería química 2. Fenómenos de transporte. 1ª Edición*. Ed. Alhambra
103. Nutt M. O., Heck K. N., Alvarez P., Wong M. S. (2006). *Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination*. Appl. Catal. B: Environ. 69:115-125
104. Ordóñez García S. (1999). *Hidrodechloración de compuestos organohalogenados alifáticos sobre catalizadores desechables y de metal precioso soportado*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo
105. Ordóñez S., Díez F. V., Sastre H. (2001). *Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts*. Appl. Catal. B: Environ. 31:113-122

106. Ordóñez S., Díez F. V., Sastre H. (2002). *Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a Pd/Al₂O₃ catalyst: kinetics and inhibition phenomena*. Ind. Eng. Chem. Res. 41:505-511
107. Ordóñez S., Sastre H., Díez F. V. (2003). *Hydrodechlorination of tetrachloroethene over Pd/Al₂O₃: influence of process conditions on catalyst performance and stability*. Applied Catal. B: Environmental. 40:119-130
108. Pangarkar V. G., Yawalkar A. A., Sharma M. M., Beenackers A. A. (2002). *Particle liquid mass transfer coefficient in two-/three-phase stirred tank reactors*. Ind. Eng. Chem. Res. 41:4141-4167
109. Papadaki M., Emery R. J., Abu-Hassan M. A., Díaz-Bustos A., Metcalfe I. S., Mantzavinos D. (2004). *Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents*. Separation and Purification Technology. 34: 35-42
110. Peres, J. A., Beltrán de Heredia J. (2004). *Integrated Fenton's reagent coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters*. Journal of Hazardous Materials. 107:115-121
111. Perrone L., Prati L., Rossi M. (1998). *Removal of chlorinated organic compounds from water by catalytic dehydrohalogenation*. Applied Catal. B: Environ. 15:241-246
112. Perry R. H. (1998). *Manual del Ingeniero Químico. 6ª Edición*. Ed. McGraw-Hill
113. Petrier C., Francony A. (1997). *Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment*. Water Science and Technology. 35:175-180
114. Pirkanniemi K., Sillanpää M. (2002). *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review*. Chemosphere. 48:1047-1060
115. Portela J. R., Bernal J. L., Sanz E. N., Martínez de la Ossa E. (1997). *Kinetics of wet air oxidation of phenol*. Chem. Eng. J. 67:115-121
116. Pozan G. S., Boz I. (2006). *Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts*. Journal of Hazardous Materials. B136:917-921
117. Reunión del Comité Intergubernamental Negociador sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, quinta reunión (2000). Sudáfrica
118. Ritter K., Odziemkowski M., Simpgraga R., Gillham R., Irish D. (2003). *An in situ study of the effect of nitrate on the reduction of trichloroethylene by granular iron*. Journal of Contaminant Hydrology. 65:121-136

119. Rivas F. J., Kolaczowski S. T., Beltrán F. J., McLurgh D. (1998). *Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism.* Chemical Engineering Science. 53:2575-2586
120. Roy H. D., Wai C. M., Yuan T., Kim J., Marshall W. D. (2004). *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions.* Appl. Catal. A: General. 271:137-143
121. Rubinson K. A., Rubinson J. F. (2000). *Análisis Instrumental.* Ed. Prentice Hall. Madrid
122. Satterfield C. N. (1980). *Heterogeneous catalysis in industrial practice.* Ed. McGraw-Hill. New York
123. Schmidt L. M., Delfino J. J., Preston J. F., St. Laurent G. (1999). *Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol (PCP) contaminated groundwater.* Chemosphere. 38:2897
124. Schreier C., Reinhard M. (1995). *Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water.* Chemosphere. 31:3475-3487
125. Schüth C., Reinhard M. (1998). *Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water.* Appl. Catal. B: Environ. 18:215-221
126. Schüth C., Disser S., Schüth F., Reinhard M. (2000). *Tailoring catalysts for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater.* Appl. Catal. B: Environ. 28:147-152
127. Schüth C., Kummer N., Weidenthaler C., Schad H. (2004). *Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater.* Appl. Catal. B: Environ. 52:197-203
128. Shindler Y., Matatov-Meytal Y., Sheintuch M. (2001). *Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth.* Ind. Eng. Chem. Res. 40: 3301-3308
129. Silva J. W., Bruns R. E., Cobo A. J. G. (2007). *Study of the reaction conditions for the hydrodechlorination of pentachlorophenol on palladium catalysts.* Chem. Eng. Journal. 131:59-64
130. Song H., Carraway E. R. (2007). *Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron.* Appl. Catal. B: Environ. 78:53-60
131. Stavarache C., Yim B., Vinatoru M., Maeda Y. (2002). *Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems.* Ultrasonics Sonochemistry. 9: 291-296

132. Sweeny K. H. (1981). *The reductive treatment of industrial wastewaters*. AICHE Symp.Series. 77:67-78
133. Taralunga M., Mijoin J., Magnoux P. (2005). *Catalytic destruction of chlorinated POPs. Catalytic oxidation of chlorobenzene over PtHFAU catalysts*. Appl. Catal. B: Environ. 60:163-171
134. Torrades F., Pérez M., Mansilla H. D., Peral J. (2003). *Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents*. Chemosphere. 53:1211-1220
135. Trabuco E., Ford P.C. (1999). *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane by rhodium catalysts under water gas shift reaction conditions*. J. Molec. Catal. A: Chem. 148:1-7
136. Urbano F. J., Marinas J. M. (2001). *Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts*. J. Molec. Catalysis A: Chemical. 173:329-345
137. Vaidya P. D., Mahajani V. V. (2004). *Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst*. Appl. Catal. B. 51: 21-31
138. Vivas B. P., Díez F. V., Ordóñez S. (2005). *Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados*. Ingeniería del Agua. 12(4):361-375
139. Wang R., Chen C., Gratzl J. (2005). *Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes*. Bioresource Tech. 96(8):897-906
140. Westerterp K. R., Van Swaaij W. P. M., Beenackers A. A. C. M. (1984). *Chemical reaction design and operation*. 2nd edition. Ed. Page Bros. Norwich
141. Wu W., Xu J., Ohnishi R. (2005). *Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions*. Appl. Catal. B: Environ. 60:129-137
142. www.ercros.es (página web del grupo industrial Ercros)
143. www.eper.ec.europa.eu/eper/ (página web de la European Environment Agency)
144. www.epa.gov/ (página web de la Environmental Protection Agency of EEUU)
145. www.mma.es (página web del Ministerio de Medio Ambiente, España)
146. Xia C., Xu J., Wu W., Liang X. (2004). *Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure*. Catal. Communications. 5:383-386

147. Xu X., Zhou M., He P., Hao Z. (2005). *Catalytic reduction of chlorinated and recalcitrant compounds in contaminated water*. J. Hazardous Materials. B123:89-93
148. Young K., Daniel J., Lewis S. (2002). *Kinetic and inhibition studies for the aerobic cometabolism of 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethylene and 1,1-dichloroethane by a butane-grown mixed culture*. Biotechnology and Bioengineering. 80:498-508
149. Yuan G., Keane M.A. (2003a). *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations*. Chemical Engineering Science. 58:257-267
150. Yuan G., Keane M. A. (2003b). *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K*. Catalysis Communications. 4:195-201
151. Yuan G., Keane M.A. (2003c). *Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support*. Catalysis Today. 88:27-36
152. Yuan G., Keane M. A. (2004a). *Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects*. Appl. Catal. B: Environ. 52:301-314
153. Yuan G., Keane M. A. (2004b). *Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C*. J. Catalysis. 225:510-522
154. Zhang W., Quan X., Zhang Z. (2007). *Catalytic reductive dechlorination of p-chlorophenol in water using Ni/Fe nanoscale particles*. J. Environ. Sciences. 19:362-366

APÉNDICE 1. DATOS GLOBALES SOBRE EMISIONES DE COMPUESTOS ORGANOHALOGENADOS EN EUROPA Y EEUU

Por un lado, se presentan los datos obtenidos del Registro Europeo de Emisiones Contaminantes, en inglés European Pollutant Emission Register (EPER) [página web de European Environmental Agency], y por otro lado, del Inventario de Vertidos Tóxicos de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente en los EEUU (EPA, Toxics Release Inventory) [página web de la EPA].

EPER

- Emisión total de compuestos organohalogenados en España (2001): 407 toneladas, de las cuales 46,6 toneladas fueron emitidas en Asturias.
- Emisión total de compuestos organohalogenados en España directa o indirectamente al agua (2004): 221 toneladas.

En la siguiente figura se expone una distribución de las emisiones totales de organohalogenados en Asturias, donde faltarían por incluir las emisiones de pequeñas instalaciones industriales, tintorerías, etc.

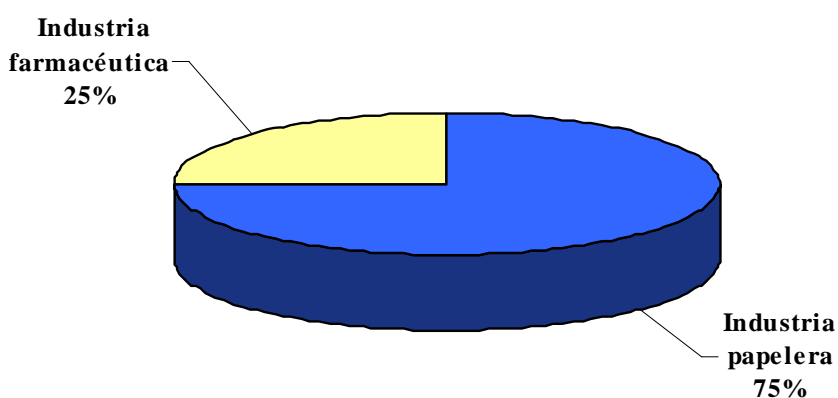


Figura AP.1. Distribución de emisiones de compuestos organohalogenados en Asturias en función del tipo de industria [EPER, 2001]

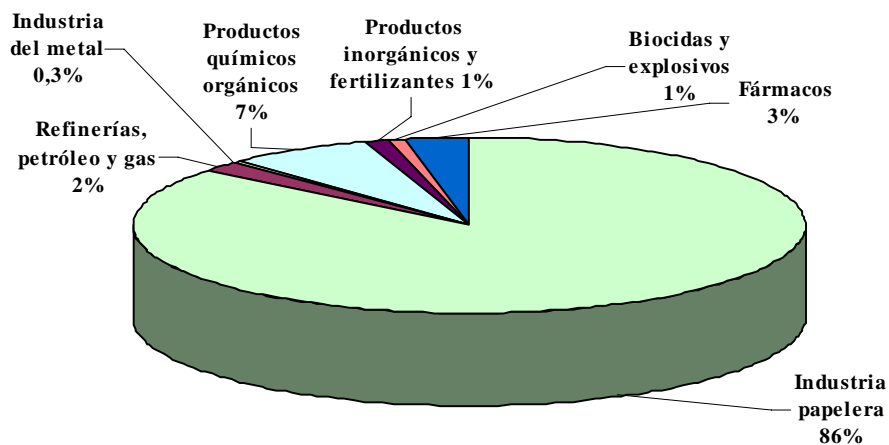


Figura AP.2. Distribución de emisiones de compuestos organohalogenados en España en función del tipo de industria [EPER, 2001]

- Emisión total de TCE al aire en Europa (2004): 1938 toneladas; España: 0,95%
- Emisión total de TTCE al aire en Europa (2004): 1169 toneladas; España: 4,86%

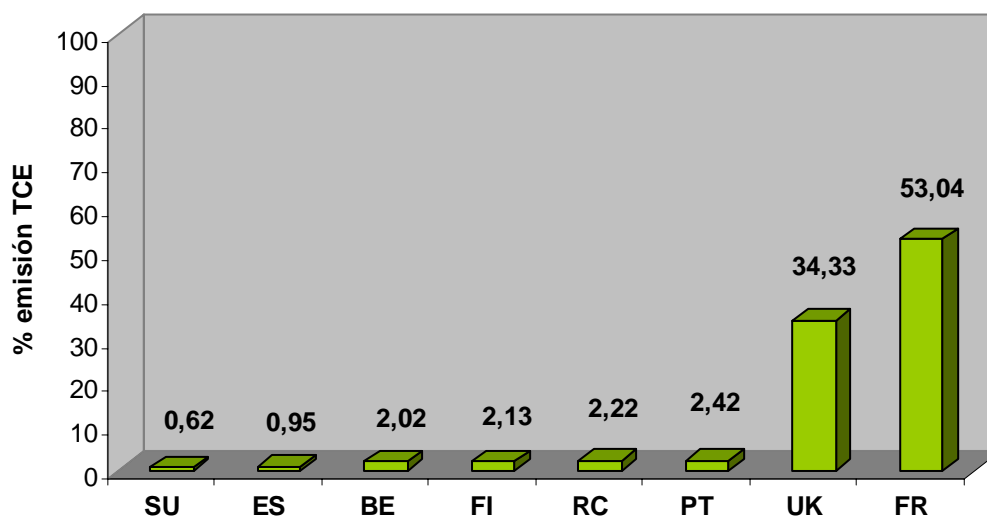


Figura AP.3. Porcentaje de emisión de TCE al aire (SU: Suecia, ES: España, BE: Bélgica, FI: Finlandia, RC: República Checa, PT: Portugal, UK: Reino Unido, FR: Francia) [EPER, 2004]

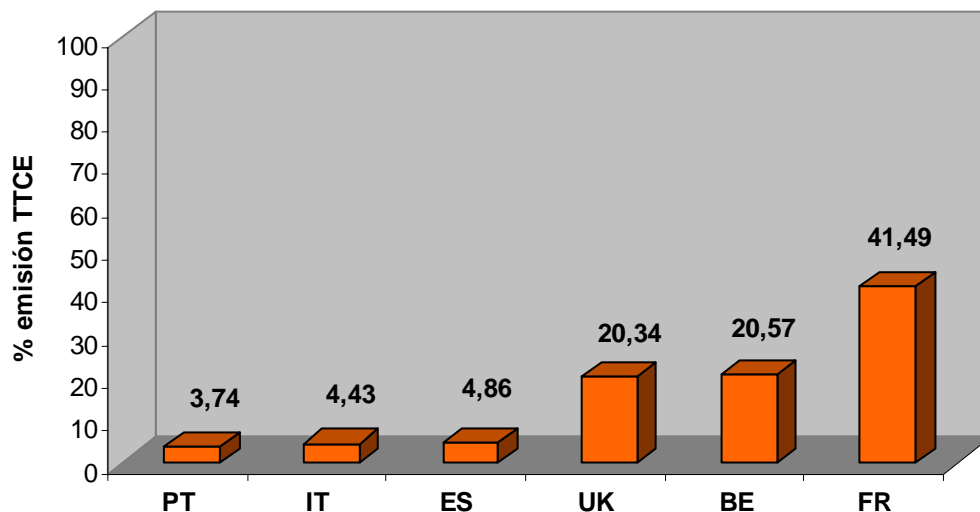


Figura AP.4. Porcentaje de emisión de TTCE al aire para diferentes países (PT: Portugal, IT: Italia, ES: España, UK: Reino Unido, BE: Bélgica, FR: Francia) [EPER, 2004]

EPA-Toxics Release Inventory

- Emisión total de compuestos organoclorados en EEUU (2001): 33 452 toneladas

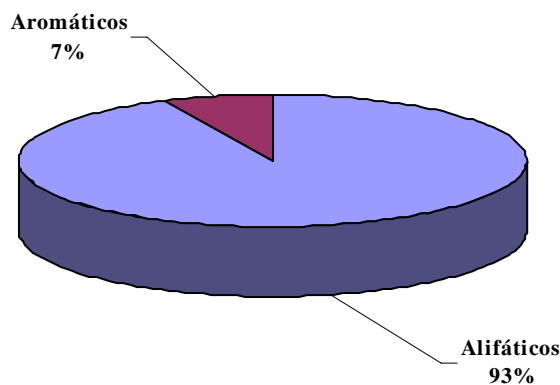


Figura AP.5. Distribución de emisiones de compuestos organoclorados en función de su naturaleza química [EPA-TRI, 2001]

Los compuestos alifáticos son hidrocarburos no aromáticos, como alcanos, alquenos o alquinos. Dentro de las emisiones de compuestos organoclorados alifáticos en EEUU (2001) se tiene: 32% diclorometano; 12% TCE; 4% TTCE; 52% otros.

- Cantidad total reciclada de TCE en las industrias de EEUU (2005): 63 361 toneladas
- Cantidad total reciclada de TTCE en las industrias de EEUU (2005): 8 878 toneladas
- Cantidad total reciclada de DCA en las industrias de EEUU (2005): 139 501 toneladas

APÉNDICE 2. MÉTODO DE CÁLCULO EMPLEADO PARA EL AJUSTE DE ECUACIONES CINÉTICAS

Los datos cinéticos obtenidos en los experimentos realizados se ajustan a una ecuación diferencial ordinaria, en el caso de los compuestos simples, y a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, para el caso de mezclas de compuestos. En los ajustes realizados tiene influencia tanto el algoritmo de ajuste que el programa utiliza como el método que emplea para la integración numérica de las ecuaciones diferenciales. Es necesario disponer de un método numérico de integración que transforme el sistema de ecuaciones diferenciales en un sistema de ecuaciones algebraicas, al que se le podrán aplicar los algoritmos de ajuste que serán descritos a continuación. A la complejidad de las ecuaciones cinéticas con las que se trabaja, se suma el hecho de que en los experimentos las concentraciones iniciales varían.

El EPISODE es un paquete implementado en el programa comercial Scientist que permite realizar la integración numérica de las ecuaciones diferenciales, solucionando el problema que supone trabajar con variables dependientes (conversión) cuyas derivadas respecto de la variable independiente (tiempo) son muy distintas entre sí (fenómeno conocido como rigidez). La bondad y convergencia de los ajustes están fuertemente influenciadas por los valores iniciales que se dan a los parámetros. La estimación de estos parámetros se ha realizado utilizando el método de mínimos cuadrados para la minimización del error en el cálculo de las conversiones. El programa utiliza el algoritmo de minimización de Powell, que se considera el más adecuado cuando se trata de sistemas no lineales, como es nuestro caso.

Para el diseño de programas de ajuste se ha empleado el programa Scientist versión 2.0 (MicroMath, Inc.). En primer lugar, se lista el programa utilizado para el ajuste de los datos obtenidos en la HDC de la mezcla cuaternaria TCM-TCE-TTCE-DCA suponiendo inhibición por parte de todos los compuestos. En este caso, el tiempo de la reacción es la variable independiente, dado que los experimentos se han llevado a cabo a temperatura constante, y la conversión de cada uno de los compuestos actúa como variable dependiente. Se han agrupado los parámetros j' y K' que aparecen en el numerador de la ecuación (5.13) y su producto es denominado L para operar con el programa. Esto se hace así ya que normalmente el producto de dos parámetros provoca problemas de convergencia. Las líneas que empiezan por “//” indican un comentario dentro del programa.

```

// TCM + TCE + TTCE + DCA

// LHA, etapa limitante reacción entre compuestos QS, H2 QS disociativa
// t en segundos, x es la conversión en tanto por uno de cada compuesto
IndVars: t
DepVars: x1, x2, x3, x4
Params: L1, K1, L2, K2, L3, K3, L4, K4
// L es el producto de la constante cinética intrínseca modificada (j' en unidades de mmol/s/g
catalizador) por la constante de adsorción modificada (K' en l/mmol)
// K es la constante de adsorción modificada (K' en la teoría del Capítulo 5) en l/mmol
W = 0.02
// W es la masa utilizada de catalizador en gramos
C01 = 0.2
// C01 es la concentración inicial de TCM en mmol/l
C02 = 0.4
// C02 es la concentración inicial de TCE en mmol/l
C03 = 0.6
// C03 es la concentración inicial de TTCE en mmol/l
C04 = 1.6
// C04 es la concentración inicial de DCA en mmol/l
V = 0.5
// V es el volumen de disolución empleado en la reacción en litros
// x1' es dx1/dt y sigue la expresión de la ecuación (5.13) del Capítulo 5
x1' = (W/V)*(L1*(1-x1))/(1+K1*C01*(1-x1)+K2*C02*(1-x2)+K3*C03*(1-x3)+K4*C04*(1-x4))^2
x2' = (W/V)*(L2*(1-x2))/(1+K1*C01*(1-x1)+K2*C02*(1-x2)+K3*C03*(1-x3)+K4*C04*(1-x4))^2
x3' = (W/V)*(L3*(1-x3))/(1+K1*C01*(1-x1)+K2*C02*(1-x2)+K3*C03*(1-x3)+K4*C04*(1-x4))^2
x4' = (W/V)*(L4*(1-x4))/(1+K1*C01*(1-x1)+K2*C02*(1-x2)+K3*C03*(1-x3)+K4*C04*(1-x4))^2
// condiciones iniciales con t distinto de cero por problemas de convergencia
t = 0.0001
x1 = 0.0
x2 = 0.0
x3 = 0.0
x4 = 0.0
***

```

Se expone a continuación el programa utilizado para el ajuste de los datos obtenidos en la HDC de la mezcla terciaria TCM-TCE-TTCE suponiendo solamente la inhibición por parte de TCM. De nuevo, se han agrupado los parámetros j' y K' que aparecen en el numerador de la ecuación (5.13) y su producto es denominado L para operar con el programa.

```
// TCM + TCE + TTCE (solamente inhibe el TCM)
// LHA, etapa limitante reacción entre compuestos QS, H2 QS disociativa
// t en segundos, x es la conversión en tanto por uno de cada compuesto
IndVars: t
DepVars: x1, x2, x3
Params: L1, K1, L2, L3,
// L es el producto de la constante cinética intrínseca modificada ( $j'$  en unidades de mmol/s/g
catalizador) por la constante de adsorción modificada ( $K'$  en l/mmol)
// K1 es la constante de adsorción modificada del TCM en l/mmol
W = 0.02
// W es la masa utilizada de catalizador en gramos
C01 = 0.222
// C01 es la concentración inicial de TCM en mmol/l
C02 = 0.419
// C02 es la concentración inicial de TCE en mmol/l
C03 = 0.7
// C03 es la concentración inicial de TTCE en mmol/l
V = 0.5
// V es el volumen de disolución empleado en la reacción en litros
//  $x1'$  es  $dx1/dt$  y sigue la expresión de la ecuación (5.13) del Capítulo 5
 $x1' = (W/V)*(L1*(1-x1))/(1+K1*C01*(1-x1))^2$ 
 $x2' = (W/V)*(L2*(1-x2))/(1+K1*C01*(1-x1))^2$ 
 $x3' = (W/V)*(L3*(1-x3))/(1+K1*C01*(1-x1))^2$ 
// condiciones iniciales con t distinto de cero por problemas de convergencia
t = 0.0001
x1 = 0.0
x2 = 0.0
x3 = 0.0
***
```

Se expone a continuación el programa utilizado para el ajuste de los datos obtenidos en la HDC de la mezcla binaria TCE-TTCE suponiendo solamente la inhibición por parte de TCM. De nuevo, se han agrupado los parámetros j' y K' que aparecen en el numerador de la ecuación (5.13) y su producto es denominado L para operar con el programa.

```
// TCE + TTCE (solamente inhibe el TCM)
// LHA, etapa limitante reacción entre compuestos QS, H2 QS disociativa
// t en segundos, x es la conversión en tanto por uno de cada compuesto
IndVars: t
DepVars: x2, x3
Params: L2, L3
// L es el producto de la constante cinética intrínseca modificada ( $j'$  en unidades de mmol/s/g
catalizador) por la constante de adsorción modificada ( $K'$  en l/mmol)
W = 0.02
// W es la masa utilizada de catalizador en gramos
C02 = 0.472
// C02 es la concentración inicial de TCE en mmol/l
C03 = 0.663
// C03 es la concentración inicial de TTCE en mmol/l
V = 0.5
// V es el volumen de disolución empleado en la reacción en litros
x2' = (W/V)*(L2*(1-x2))
x3' = (W/V)*(L3*(1-x3))
// condiciones iniciales con t distinto de cero por problemas de convergencia
t = 0.0001
x2 = 0.0
x3 = 0.0
***
```


LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Actividad del catalizador (adimensional)
a_b	Área característica de la interfase G-L (m^{-1})
a_c	Área característica de las partículas de catalizador, interfase L-S (m^2/kg)
a'	Área superficial externa por unidad de volumen de partícula de catalizador (m^{-1})
A	Equivale al hidrógeno en los estudios de transferencia de materia
B	Equivale al tricloroetileno en los estudios de transferencia de materia
Bi	Número de Biot (adimensional)
Ca	Número de Carberry (adimensional)
$C_{A,i}$	Concentración de H_2 en la capa límite G-L del lado del líquido (mmol/l)
$C_{A,G}$	Concentración de H_2 en la fase gas (mmol/l)
$C_{A,Gi}$	Concentración de H_2 en la interfase G-L (mmol/l)
$C_{A,L}$	Concentración de H_2 en el seno del líquido (mmol/l)
$C_{A,S}$	Concentración de H_2 en la superficie del catalizador (mmol/l)
$C_{A,P}$	Concentración de H_2 en el interior del catalizador (mmol/l)
$C_{B,e}$	Concentración de organoclorado a la entrada del reactor de flujo de pistón (mmol/l)
$C_{B,f}$	Concentración de organoclorado al final de la reacción (mmol/l)
$C_{B,s}$	Concentración de organoclorado a la salida del reactor de flujo de pistón (mmol/l)
$C_{B,\infty}$	Concentración de organoclorado para un tiempo muy largo de reacción (mmol/l)
$C_{B,L}$	Concentración de organoclorado en el seno del líquido (mmol/l)
$C_{B,P}$	Concentración de organoclorado en el interior del catalizador (mmol/l)
$C_{B,S}$	Concentración de organoclorado en la superficie del catalizador (mmol/l)
$(C_{B,L})_0 = C_{B,0}$	Concentración de organoclorado al inicio de la reacción (mmol/l)
$(C_{B,L})_t$	Concentración de organoclorado para un tiempo t de la reacción (mmol/l)
C_H	Concentración de hidrógeno disuelto en el medio para LH (mmol/l)
C_i	Concentración del compuesto i en el medio para los modelos cinéticos de LH (mmol/l)
$C_{i,0}$	Concentración inicial del compuesto i para los modelos cinéticos de LH (mmol/l)
C_p	Calor específico del agua ($cal\ g^{-1}\ ^\circ C^{-1}$)
d_a	Diámetro del agitador (m)
d_p	Diámetro de partícula del catalizador (m)
d_r	Diámetro del reactor de lecho fijo (m)
d_t	Diámetro del reactor Autoclave (m)
Da	Número de Damköhler (adimensional)
$D_{A,L}$	Difusividad del H_2 en una solución diluida (m^2/s)
$D_{B,L}$	Difusividad del TCE en una solución diluida (m^2/s)
D_{ef}	Difusividad efectiva a través de los poros del catalizador (m^2/s)
$D_{ef,PDMS}$	Difusividad efectiva a través de la capa de aceite de silicona (m^2/s)

D_i	Diámetro de cristalita característico (nm)
$D_{i,L}$	Difusividad del compuesto i (A o B) en una solución diluida (m^2/s)
D_n	Diámetro medio de cristalita para una muestra de catalizador (nm)
E	Distancia entre el fondo del reactor y el agitador (m)
E^0	Potencial formal de un sistema redox (V)
E_a	Energía de activación de la reacción química (kJ/mol)
$E_{a,d}$	Energía de activación para la constante de desactivación (kJ/mol)
F_B	Caudal molar del clorado alimentado al reactor de flujo de pistón (mmol/s)
$F_{B,e}$	Caudal molar del clorado a la entrada del reactor de flujo de pistón (mmol/s)
g	Aceleración de la gravedad (m/s^2)
G	Caudal másico de la disolución en el reactor de lecho fijo (kg/s)
H	Constante de la ley de Henry ($atm \cdot mol \text{ disolución} \cdot mol^{-1} H_2$)
I	Intensidad consumida por el motor eléctrico del agitador del Autoclave (A)
j_D	Factor de transferencia de materia (Chilton-Colburn) (adimensional)
j_i	Constante cinética intrínseca de la reacción en el modelo LH ($mmol g^{-1} s^{-1}$)
j_i'	Parámetro dentro del modelo de LH ($mmol g^{-1} s^{-1}$)
k_d	Constante de desactivación de los catalizadores (s^{-1})
$k_{d,Pd}$	Constante de desactivación definida en función de la masa de Pd ($1 g Pd^{-1} s^{-1}$)
k_{ef}	Conductividad térmica del sólido
k_{global}	Constante cinética global del proceso de reacción (s^{-1})
k_V	Constante cinética intrínseca definida en función del volumen de reacción (s^{-1})
k_W	Constante cinética intrínseca definida en función de la masa de catalizador ($1 g^{-1} s^{-1}$)
$k_{W,0}$	Factor preexponencial de la ley de Arrhenius ($1 g^{-1} s^{-1}$)
$k_{W,Pd}$	Constante cinética definida en función de la masa de Pd ($1 g Pd^{-1} s^{-1}$)
K	Constante de equilibrio de adsorción (l/mmol)
K_b	Coefficiente de transferencia de materia para la interfase G-L (m/s)
$K_{C,A}$	Coefficiente de transferencia de materia para la interfase L-S definido para el H_2 (m/s)
$K_{C,B}$	Coefficiente de transferencia de materia para la interfase L-S para el TCE (m/s)
K_H	Constante de equilibrio de adsorción para el hidrógeno en el modelo de LH (l/mmol)
K_i	Constante de equilibrio de adsorción para el organoclorado en el modelo LH (l/mmol)
K_i'	Parámetro dentro del modelo de LH (l/mmol)
K_{OW}	Coefficiente de partición octanol-agua (ml/g)
L	Longitud del lecho catalítico (m)
L_i	Producto de j_i' por K_i' en el modelo LH ($1 g^{-1} s^{-1}$)
m	Cantidad de catalizador en el sistema por volumen de líquido (kg/m^3)
m_C	Masa de catalizador presente en el sistema (kg)
M_S	Peso molecular del agua (g/mol)
n	Parámetro dentro del modelo de LH (sin unidades)

N	Velocidad del agitador (r.p.s.)
N_B	Moles de organoclorado que reaccionan
N_C	Velocidad crítica del agitador para suspensión completa (r.p.s.)
N_i	Número de cristalitas con un diámetro característico D_i
P	Presión parcial de H_2 en el gas (atm)
Pot	Potencia que proporciona el agitador al líquido (W)
Pot _C	Potencia suministrada por el motor a plena carga (W)
Pot _V	Potencia suministrada por el motor en vacío (W)
Q	Caudal total de la fase fluida en el reactor de flujo de pistón (l/s)
$-r_A$	Velocidad de reacción definida según el consumo de H_2 ($mol\ m^{-3}\ s^{-1}$)
$-r_B$	Velocidad de reacción definida según el consumo de organoclorado ($mol\ g^{-1}\ s^{-1}$)
$-r_i$	Velocidad de reacción para el compuesto organoclorado i ($mmol\ g^{-1}\ s^{-1}$)
R	Constante de los gases ideales ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
R_1	Resistencia a la cinética global de la HDC por transporte en la interfase G-L
R_2	Resistencia a la cinética global de la HDC por transporte en la interfase L-S
R_3	Resistencia debida a la difusión en poros y a la cinética química intrínseca
Re	Número de Reynolds (adimensional)
Re _ε	Número de Reynolds definido para la energía específica disipada (adimensional)
Re _p	Número de Reynolds definido en función de las partículas en el lecho fijo (adimens)
Re _t	Número de Reynolds definido para la velocidad terminal de una partícula (adimens.)
R_{global}	Suma de las 3 resistencias estudiadas para la transferencia de materia: $R_1 + R_2 + R_3$
R_p	Radio de la partícula esférica de catalizador (m)
S	Equivale al agua en los estudios de transferencia de materia
S_{GL}	Superficie de contacto G-L (m^2)
S_{LS}	Superficie de contacto L-S (m^2)
Sc	Número de Schmidt (adimensional)
Sh	Número de Sherwood (adimensional)
t	Tiempo (s)
$t_{1/2}$	Tiempo de vida medio del compuesto organoclorado en la reacción (min)
T	Temperatura
u_t	Velocidad terminal de sedimentación de una partícula cayendo en un fluido estanco (m/s)
v	Velocidad superficial del fluido por el interior del reactor de lecho fijo (m/s)
V	Volumen de líquido que reacciona (l)
V	Apartado 4.5. Voltaje de trabajo del motor eléctrico del agitador para el Autoclave (V)
V_B	Volumen molar de TCE a su temperatura de ebullición (cm^3/mol)
W	Masa de catalizador empleada en la reacción (g)
x	Fracción molar de H_2 en el líquido en contacto con el gas ($mol\ H_2\ mol^{-1}$ disolución)
x_i	Conversión del compuesto i en el modelo cinético LH (en tanto por uno)
X	Conversión del organoclorado para una reacción (%)

Z	Tiempo espacial másico (kg catalizador min l ⁻¹ de disolución)
$\langle C_{B,L} \rangle$	Concentración media de TCE en el líquido para un intervalo de tiempo dado (mmol/l)
$\Delta C_{B,L}$	Incremento de la concentración de TCE en el líquido para un intervalo de tiempo (mmol/l)
ΔH_f	Entalpía de formación (kJ/mol)
$(-\Delta H_r)$	Entalpía de reacción (kJ/mol)
Δt	Intervalos de tiempo para el cálculo de las limitaciones por transferencia de materia (s)

SÍMBOLOS GRIEGOS

ε	Factor de eficacia (adimensional)
\in	Potencia disipada por unidad de masa (W/kg)
ϕ	Porosidad del lecho catalítico (adimensional)
η	Rendimiento del motor del agitador (tanto por uno)
η_0	Eficacia isotérmica de la transferencia de materia intrapartícula (adimensional)
φ	Módulo de Thiele modificado (adimensional)
μ	Viscosidad del agua (Pa·s)
μ_s	Viscosidad del disolvente para la ecuación de Wilke-Chang (cP)
ν	Viscosidad cinemática de la disolución (m ² /s)
θ	Fracción de centros activos libres
θ_i	Fracción de centros activos ocupados por el compuesto i
θ_H	Fracción de centros activos ocupados por el hidrógeno atómico
ρ	Densidad del agua (kg/m ³)
ρ_{cat}	Densidad del catalizador (kg/m ³)
σ	Tensión superficial del agua (N/m)
τ	Tiempo espacial másico (g catalizador·s/ l de disolución)
Φ	Módulo de Thiele (adimensional)
Φ_p	Número adimensional para el criterio de Weisz-Prater
Φ_s	Factor de asociación del disolvente para la ecuación de Wilke-Chang

ABREVIATURAS

B.E.T.	Método de Brunauer, Emmett y Teller
CER	Catálogo Europeo de Residuos
CFC	Clorofluorocarbonos
CLF	Cloroformo
COP	Contaminantes Orgánicos Persistentes
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
DCA	1,2-dicloroetano
DCB	1,2-diclorobenceno
1,1-DCE	1,1-dicloroetano
c-DCE	<i>cis</i> -1,2-dicloroetano
t-DCE	<i>trans</i> -1,2-dicloroetano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DQO	Demanda Química de Oxígeno
ECD	Detector de Captura de Electrones
EDX	Energy Dispersive X-Ray
EPA	Agencia para la Protección del Medio Ambiente en los Estados Unidos
EPER	Registro Europeo de Emisiones Contaminantes
FID	Detector de Ionización de Llama
G	Gas
HCBD	Hexaclorobutadieno
HCFC	Hidroclorofluorocarbonos
HDC	Hidrodecloración catalítica
HFC	Hidrofluorocarbonos
IARC	Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer
L	Líquido
LH	Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood
LHA	Modelo de Langmuir-Hinshelwood sobre centros activos análogos
LHNA	Modelo de Langmuir-Hinshelwood sobre centros activos no análogos
P	Presión
PCB	Bifenilos Policlorados (polychlorinated byphenils)
PCP	Pentaclorofenol
PCT	Terfenilos Policlorados
PDMS	Polidimetilsiloxano
PFR	Plug Flow Reactor (Reactor de flujo pistón)
POP	Persistent Organic Pollutants
PVC	Policloruro de vinilo

r.p.m.	Revoluciones por minuto
r.p.s.	Revoluciones por segundo
TCB	1,2,4-triclorobenceno
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TCM	Tetraclorometano
TCE	Tricloroetileno
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TTCE	Tetracloroetileno (Percloroetileno)
VC	Cloruro de vinilo