

- <sup>10</sup> T.N. Lambert, C.A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N.S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T.J. Boyle, D.R. Wheeler, D.L. Huber, *J. Phys. Chem. C* 113, 19812-19823, 2009.
- <sup>11</sup> R. Yuan, J. Zheng, R. Guan, Y. Zhao, *Colloid Surface A* 254, 131-136, 2005.
- <sup>12</sup> L.F. Velasco, B. Tsyntarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, J.B. Parra, C.O. Ania, *J. Hazard. Mater.* 184, 843-848, 2010.
- <sup>13</sup> H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Appl. Catal. B-Environ.* 63, 60-67, 2006.
- <sup>14</sup> M. Mohseni, *Chemosphere* 59, 335-342, 2005.
- <sup>15</sup> A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. B-Environ.* 7, 49-63, 1995.
- <sup>16</sup> G. Li Puma, A. Bonob, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard. Mater.* 157, 209-219, 2008.
- <sup>17</sup> T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, *Appl. Catal. B Environ.* 73, 227-235, 2007.
- <sup>18</sup> J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal. B Environ.* 44, 161-172, 2003.
- <sup>19</sup> J. Matos, A. Garcia, T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Ferronato, *Catal. Lett.* 130, 568-574, 2009.
- <sup>20</sup> W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, *Appl. Catal. B-Environ.* 70, 470-478, 2007.
- <sup>21</sup> L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Adsorpt. Sci. Technol.* 28, 727-738, 2010.
- <sup>22</sup> J.M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54, 255-265, 1999.
- <sup>23</sup> L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5254-5258, 2010.
- <sup>24</sup> L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, *Carbon* 2011 (en prensa).
- <sup>25</sup> H.K. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 76, 2105-2146, 2004.
- <sup>26</sup> A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B Environ.* 39, 97-113, 2002.
- <sup>27</sup> B. Tryba, *Int. J. Photoenergy*, Nº 721824, 2008.
- <sup>28</sup> L.F. Velasco, Estudio de la fotodegradación de fenol sobre materiales carbonosos, Trabajo de Investigación, Universidad de Oviedo, Junio 2010.
- <sup>29</sup> X. Quan, Y. Zhang, S. Chen, Y. Zhao, F. Yang, *Molec Catal A: Chem* 263, 216-222, 2007.
- <sup>30</sup> L.F. Velasco, C.O. Ania, *Adsorpt.* 17, 247-254, 2011.

## **Procesos catalíticos basados en el empleo de carbones activados para la eliminación de contaminantes peligrosos**

Juan J. Rodríguez

Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid

*Colocar un peldaño es lo importante y dejar que el esfuerzo del hermano apoye su raíz en nuestra espalda*  
Carlos Álvarez (cantaba por entonces Elisa Serna)

### **1. Introducción**

Sin la solemnidad, no siempre natural, de nuestras publicaciones científicas al uso, pero con el respeto que me merece y el cariño que me inspira este foro del GEC, casa común de colegas y, sin embargo, amigos, trataré de resumir las incursiones de nuestro esforzado grupo de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid en el fértil campo de la catálisis y sus singulares aplicaciones en el escenario, más que nunca actual, del medio ambiente. Se centran nuestras pesquisas en el estudio a tal fin de los carbones activados, intrigantes materiales que a día de hoy han dado más juego que el "western", la novela histórica y el Barça juntos.

Aunque de manera intermitente, ha llovido ya una buena ristra de décadas desde que los carbones activados comenzaron a desplegar sus habilidades para el aseo y limpieza de aguas y gases emponzoñados, con el ánimo de evitar o reducir en la medida de lo posible, las agresiones que a través de esos ladinos vehículos pudiéramos sufrir seres tan indefensos como los humanos, además del medio que nos circunda. Pero lo cierto es que las singularmente atractivas posibilidades de estos materiales se han venido explotando, si no de forma exclusiva sí muy mayoritaria, por su condición de adsorbentes, mientras se descuidaba su potencial interés en el ámbito de la catálisis, prodigioso fenómeno que tantos problemas ha resuelto, aportando soluciones del calibre y la trascendencia de la síntesis independiente del amoníaco, por no extenderme.

Pero más vale tarde que nunca y hoy tengo para mí que el carbón activo se abre paso con voluntad cada vez más firme en el escenario de los procesos catalíticos, con una presencia decididamente creciente, no sólo en el vasto universo de las publicaciones científicas, sino también en el ámbito de las patentes, reflejo, sin duda, de un interés aplicado, que viene a materializarse en el terreno de la innovación. Y en el guión cobra fuerza la trama urdida para la defensa del medio ambiente, impulsada, sin duda, por la importancia de llamarse sostenibilidad. Así las cosas, hoy se estudian y desarrollan con creciente ahínco soluciones para depurar aguas y gases empleando carbones activados como soportes catalíticos o catalizadores en sí mismos, muy especialmente dirigidas a la eliminación de ese tipo de especies que hemos dado en llamar, no sin razón, contaminantes peligrosos. Así, en los últimos diez años, se ha quintuplicado el número de publicaciones relativas al empleo de carbones activados y otros materiales carbonosos en el campo de la catálisis, correspondiendo más de la tercera parte de los trabajos a aplicaciones en procesos de interés ambiental.

### **2. Detoxificación de aguas**

Pues bien, empezando por las aguas, que para algo está el líquido elemento en la base de nuestro origen y sustento, hemos tratado de domeñarlas, en lo que hace a su detoxificación, mediante técnicas que involucran al carbón activo y que van desde la oxidación húmeda hasta la hidrodechloración, pasando

por los afamados procesos de oxidación avanzada, siempre echando mano de la catálisis heterogénea.

### 3. Oxidación húmeda catalítica (CWAO)

Ha dado en llamarse oxidación húmeda una artimaña que se ocupa de la destrucción (duro término éste) de especies orgánicas contenidas en aguas y lodos, haciendo para ello uso del aire, bien de dominio público y rico en el comburente universal, oxígeno. La cosa parece simple, pero las apariencias engañan no pocas veces y, así, esta tecnología presenta, como casi todo en la vida, sus dificultades, que en la práctica han dado en moderar su ímpetu y rebajar sus pretensiones. A nuestro aliado el oxígeno le cuesta reaccionar, prudente actitud que permite a los terrícolas un respiro (nunca mejor dicho). En consecuencia, cuando de él se requieren prestaciones especiales, no queda sino animarle. Y nada mejor para ello que caldear el ambiente y apretar las filas. Así, temperatura y presión fueron los recursos de Zimmermann para presentar en sociedad, hace ya más de media centuria, su genuino proceso, alumbrado, entre otras cosas, precisamente para la regeneración de carbón activo usado. Pero las temperaturas y presiones del proceso, así, a pelo, resultan tales que se impone la necesidad de equipos costosos, quedando, además, restringido el uso de esta práctica a aguas o lodos con carga orgánica lo bastante alta para mantener la operación sin aporte externo de energía calorífica. No es sino la economía, que impone implacable su prosaico credo, con particular celo en materia de residuos.

Entonces, ¿qué hacer con tantas aguas residuales como genera la industria con un sinnúmero de especies en magras proporciones pero tóxicas por su naturaleza, condición que impide el recurso a ese tradicional expediente que representan los tratamientos biológicos? Intentemos rebajar la temperatura necesaria (y concomitantemente la presión) haciendo uso de un catalizador apropiado, entendiendo como tal aquél que, por reunir con salero eficacia y economía, haga viable el arte de lo posible. La bibliografía resulta pródiga en el estudio de combinaciones de soportes y fases activas para la confección de catalizadores para CWAO, con criterios no siempre alineados con la inexorable tozudez de la economía. Atentos a su reclamo, nuestro grupo viene trabajando en la preparación y ensayo de catalizadores a base de hierro (no más de 2-3 %), modesto y popular elemento, soportado sobre carbón activo, tampoco nada del otro mundo. Sin más pretensión que informar, la caracterización del catalizador nos permite afirmar que la fase metálica se encuentra en el mismo mayoritariamente como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con un tamaño medio de partícula en torno a 7 nm [1]. Se trata de un catalizador económico y leal, que ha mostrado muy buen comportamiento, tanto por su actividad, como por su estabilidad. Con él se ha conseguido reducir la temperatura de trabajo hasta unos 125 °C, nivel ciertamente bajo, capaz de garantizar la salvaguarda del carbón activo y posibilitar el empleo efectivo de la oxidación húmeda para un amplio abanico de aguas residuales industriales. Valga como prueba de las virtudes del catalizador una breve alusión a resultados obtenidos con fenol [2-4], compuesto muy utilizado como referente en estudios de oxidación húmeda y avanzada. Operando en continuo, en reactor de lecho fijo, en condiciones de "goteo" (*trickle bed* en la extraña pero funcional jerga del Imperio), a la temperatura antes indicada y 8 atm de presión, se ha conseguido conversión completa del susodicho

(a 1 g/L en la corriente de entrada) y hasta un 80 % de mineralización, con ausencia en el efluente de los intermedios aromáticos de alta toxicidad (catecol, hidroquinona y benzoquinona), correspondiendo el carbono orgánico total (TOC) remanente a ácidos orgánicos ligeros, sin relevancia en términos de ecotoxicidad, indicador, éste, que ha ganado gran predicamento en el ámbito de las aguas residuales industriales. El catalizador ha demostrado su entereza en experiencias de casi diez días de operación sin descanso, en las que no ha dado la menor muestra de flaqueza y al cabo de las cuales la lixiviación de hierro, caballo de batalla de buena parte de los catalizadores metálicos ensayados para oxidación húmeda, no superaba el 3 % de la carga inicial del mismo. Ciertamente es que se observó una significativa disminución de la superficie específica de los catalizadores usados (pasando de casi 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$  a aproximadamente la mitad) sugerente de deposición de oligómeros fenólicos, pero sin efectos negativos que pudieran apreciarse sobre su comportamiento durante el plazo ensayado. A día de hoy, todo indica que nos encontramos ante un material con muy buenas maneras para la lidia, a pesar de su discreto "*glamour*".

### 4. Oxidación avanzada

¿Y si los venenos que emponzoñan las aguas se encontraran en proporciones realmente bajas, y, sin embargo, todavía dañinas, circunstancia vigente en no pocas aguas residuales de la industria? Contar con su calor de reacción resulta, sin duda, ilusorio en tales circunstancias, de modo que conviene arbitrar alguna estrategia que permita actuar en condiciones prácticamente ambientales. Para ello están los procesos de oxidación avanzada (AOPs), cuyo valor se sustenta sobre un oxidante ciertamente enérgico, el radical hidroxilo. El proceso Fenton, basado en la acción combinada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$  para generar la especie señalada, constituye, por su simplicidad y economía, eximio exponente de estos AOPs. Pero no está exento de miserias que entorpecen su salto a la gloria. Siendo, como es, un proceso homogéneo, el catalizador (alimentado como  $\text{Fe}^{2+}$ ) se pierde con la corriente de salida del reactor, obligando, por ende, a su remoción de la misma, con la consiguiente esclavitud de gestionar con la debida cautela y el consiguiente dispendio los lodos resultantes.

Pero la fértil imaginación del hombre (epiceno, por supuesto) da para mucho, tanto más para algo tan simple como disponer la inmovilización del metal sobre un sólido receptivo, pasando así el asunto a la jurisdicción de la catálisis heterogénea. En un alarde de inspiración, esta versión del proceso Fenton ha dado en llamarse Fenton heterogéneo u oxidación húmeda catalítica (como si el primigenio Fenton no lo fuera) con peróxido de hidrógeno (CWPO, en siglas del Imperio). Para soportar el hierro se han ensayado no pocos materiales y nuestro grupo, presa de nuevo del afán ahorrador y, por qué no admitirlo, de la tradición "carbonófila", amén de alguna otra consideración no menor, eligió volcarse en el carbón activo. Como en tantas otras situaciones, la elección tiene sus pros y sus contras, no siendo la menor de éstas la necesidad de domeñar la reconocida pasión de nuestro querido material por descomponer el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , pulsión asaz infértil en las condiciones ambientales en las que cobra sentido el empleo de la oxidación avanzada. Ayuda a frenar su celo el empleo de cargas de Fe en torno a un 4 % (o sea, casi doble

de la señalada para CWAO) y actuar sobre la composición superficial del carbón activo (grupos oxigenados), aunque en esto último el carácter díscolo del material da para no pocas interpretaciones, a las que hemos aportado nuestro grano de arena [5,6].

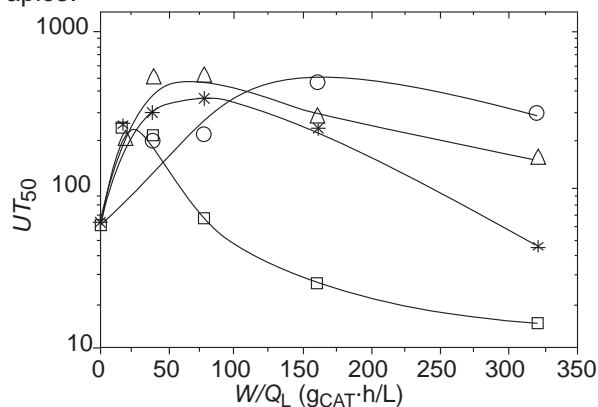
Sea como fuere, nuestros catalizadores de hierro (mayoritariamente como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre carbón activo han mostrado muy buenos resultados en términos de actividad, si bien no siempre acompañados de la necesaria estabilidad [7]. La lixiviación de Fe tiene la culpa, alcanzando en las primeras cincuenta horas de operación en continuo proporciones de hasta casi la mitad de la carga inicial. Tan desgraciada circunstancia aparece muy ligada a la presencia en el medio de ácido oxálico, voraz depredador que constituye uno de los productos finales más significados en la oxidación Fenton de un sinnúmero de especies y que prospera debido a su naturaleza refractaria a la degradación en las condiciones del proceso. En la búsqueda de soluciones, hemos dado con un catalizador harto estable, preparado básicamente por activación directa de lignina con  $\text{FeCl}_3$ , siguiendo un procedimiento sobre el que en la actualidad ultimamos una solicitud de patente, que quiera el destino sea de explotación que no de curso. Justo es señalar que el catalizador muestra una actividad de partida inferior a la del inicialmente ensayado, pero conviene reparar en que la lixiviación de Fe que sufre éste último provoca una taimada contribución homogénea que explica parte de la diferencia. Otrosí digo que la probada estabilidad del neonato permite trabajar a temperatura algo más alta, sin pérdida de Fe y con el salutífero efecto de una mayor mineralización, esto es, reducción de TOC.

Además del consabido fenol y algunas otras hierbas, hemos ensayado el proceso Fenton heterogéneo con aguas residuales industriales. Merecen especial mención las de la industria cosmética, variopinto crisol de "quimiodiversidad" y auténtico reto para la química analítica. Pues bien, he de admitir que estas condenadas aguas se resisten a la acción de nuestro catalizador, en tantas batallas victorioso, por lo que, en este caso, hemos tenido que recurrir a soportar el Fe sobre  $\gamma$ -alúmina, con buenos resultados. La explicación de este triste renuncio del catalizador de Fe/CA parece estar en la comprobada baja capacidad de adsorción del carbón activo para los componentes de estas aguas en concreto, lo que deja una amplia superficie del mismo libre para ensañarse en la estéril descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , proceso que la alúmina no promueve [8].

En términos operativos, cabe significar, en base a nuestras experiencias, la recomendación de gestionar el proceso de CWPO en reactor de mezcla completa, con el catalizador en suspensión (*slurry*, que le dicen), naturalmente con las elementales cautelas para sustraerlo a la común tendencia a dejarse arrastrar por la corriente de líquido cuando se opera en continuo. En reactor de lecho fijo hemos observado en ocasiones problemas fluidodinámicos por la inevitable descomposición parcial del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para dar  $\text{O}_2$ , que puede producirse localmente de forma incontrolada, circunstancia en cuyo mejor conocimiento y control trabajamos, pero que, de momento, ensombrece el escalado de este tipo reactor para el proceso.

Buscando sinergias, hemos estudiado la forma de

combinar oxidación húmeda y avanzada de forma que nos permitiera incluso prescindir del modesto Fe, utilizando carbón activo al desnudo. Hemos ensayado en tal sentido el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como promotor en la oxidación húmeda catalítica con carbón activo sin más aditamentos. La Figura 1 compara los resultados obtenidos por esta vía con fenol (a 1 g/L en la corriente de entrada) con los alcanzados mediante CWAO y la combinación secuencial de CWPO y CWAO en reactores separados dispuestos en serie, con Fe/CA como catalizador en ambos casos [9]. Como puede verse, los resultados se refieren a la evolución de la ecotoxicidad del efluente y se aprecia claramente la superioridad de la solución basada en el empleo de CWAO promovida por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con carbón activo sin más, en la que, por resumirlo brevemente, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con  $\text{O}_2$  quimisorbido sobre la superficie del carbón activo para dar radicales peróxido, acelerando la oxidación del fenol y los intermedios aromáticos. Esta solución opera a la misma temperatura que la oxidación húmeda catalítica con Fe/CA ( $\approx 125^\circ\text{C}$ ), quedando, por tanto, a buen recaudo la integridad del carbón activo, hecho éste comprobado tras casi una semana de operación en continuo, sin que, por otra parte, la actividad de nuestro entrañable material cediera un ápice.



**Figura 1.** Evolución de la ecotoxicidad con el tiempo espacial en diferentes procesos de oxidación:  $\square$  CA+ $\text{O}_2$ +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $127^\circ\text{C}$ , 8 atm);  $\circ$  CA+ $\text{O}_2$  ( $127^\circ\text{C}$ , 8 atm);  $*$  Fe/CA+ $\text{O}_2$  ( $127^\circ\text{C}$ , 8 atm);  $\triangle$  tratamiento secuencial CWPO ( $25^\circ\text{C}$ , 1 atm)-CWAO ( $100^\circ\text{C}$ , 8 atm) con Fe/CA. Condiciones de operación:  $C_{\text{fenol}}^0 = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH}_0 = 3.5$ .

Otra variante, consistente en apoyar la CWPO con Fe/CA mediante radiación UV/VIS intentando emular la luz del astro rey, ha permitido alcanzar mineralización prácticamente completa de fenol, en 4 h de reacción, a  $25^\circ\text{C}$ , esta vez en reactor discontinuo, partiendo de 100 mg/L del mencionado compuesto y empleando una dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspondiente a la aceptada como relación estequiométrica. Cabe aquí aclarar que se produce una cierta contribución homogénea derivada de la lixiviación de Fe observada, que, aunque inferior a la del proceso simple sin radiación, no resulta precisamente despreciable.

Como unas pinceladas de sofisticación tampoco espantan a nadie, desde hace poco más de un año hemos entablado relación científica directa con el oro en nanopartículas, distinguido exponente de la sociedad catalítica de nuestros días; en nuestro caso, y como era de esperar, soportado sobre carbón activo [10]. Orientamos la mirada esencialmente hacia el estudio de las posibilidades de este tipo de catalizador en procesos de síntesis, particularmente en el ámbito de lo que ha dado en llamarse química



fina (se ve que la otra debe ser tosca), pero no hemos podido sustraernos a la tentación de investigar su comportamiento en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno para la eliminación de contaminantes. Debo confesar que resultados similares a los obtenidos pueden conseguirse con el modesto catalizador de Fe/CA, sin necesidad de emplear  $H_2O_2$ , aunque operando a tiempo espacial, temperatura y presión mayores. En todo caso, la experiencia con el oro sobre carbón activo nos han servido para ir entendiendo mejor algunas de las peculiaridades de este sistema catalítico, con la vista puesta en causas futuras más atrayentes.

## 5. Hidrodechloración

Trata esta práctica de canjear por hidrógeno el cloro de moléculas que lo contienen, para, de esta forma, liberarlas de la toxicidad que las estigmatiza, triste lacra asociada esencialmente a la compañía de elemento con tan desafortunada estrella y no siempre justa fama. El trueque conduce a especies más amigables, susceptibles de posterior gestión por métodos convencionales, ya bien instaurados en la nómina de tecnologías para la eliminación de contaminantes, como pueden ser, en el caso de las aguas, los tratamientos biológicos.

La hidrodechloración puede considerarse en la actualidad una tecnología emergente, con buenas perspectivas, en mi opinión de más fácil implantación industrial a corto plazo en el ámbito de las aguas que en el de los efluentes gaseosos, dada la común abundancia en estos últimos de aire, o sea, oxígeno, que obliga a la intermediación de alguna operación que evite su encuentro con el hidrógeno, nada recomendable en las condiciones y con los catalizadores que emplea el proceso.

Hablando de catalizadores, la hidrodechloración se ha estudiado fundamentalmente con metales de los llamados preciosos (bonito nombre, que más parece un mote), frecuentemente soportados sobre carbón activo, sobre todo cuando el proceso se lleva a cabo como reacción gas-sólido catalítica, es decir, para el tratamiento de gases. En el ámbito de las aguas se han estudiado también otros soportes, como alúmina y arcillas pilareadas, y se han ensayado, además de los metales preciosos, algunos otros más de andar por casa, como níquel y cobre. Nuestro grupo ha trabajado con toda esta nómina de metales y soportes para la preparación de catalizadores, que hemos ensayado tanto para tratamiento de aguas como de gases. Me ceñiré a lo que tenga que ver con el carbón activo, por seguir el guión del relato.

## 6. Tratamiento de aguas por hidrodechloración

Con carbón activo como soporte, hemos preparado catalizadores a base de Pd, Rh, Ni y Cu como fases activas, con una atención más focalizada en los dos primeros metales. Los catalizadores se han ensayado frente a compuestos modelo, como clorofenoles, *alacoloro* y *diuron*, y con aguas residuales reales, procedentes del blanqueo con cloro de pastas celulósicas (kraft).

En un trabajo recientemente liberado de los veleidosos avatares de la censura científica [11], los catalizadores de Pd y Rh (0,5 % en ambos casos) preparados en nuestro laboratorio han sido comparados con sendos comerciales (Engelhart), con la agradable sorpresa de que los primeros han respondido significativamente mejor, sobre todo en el caso del Rh. La Figura 2 presenta resultados obtenidos con 4-clorofenol (4-CF), a 100 mg/L en la

corriente de entrada, en ensayos realizados durante más de cien horas de operación en continuo, en reactor de mezcla completa (*slurry*), a 30 °C. Como puede verse, el comportamiento de los catalizadores se mantuvo prácticamente inalterado durante el tiempo ensayado, con una conversión casi completa del 4-CF a especies sin cloro: fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, de ecotoxicidad mucho menor. Cabe destacar la alta selectividad del catalizador de Rh a ciclohexanol, el menos ecotóxico y más fácilmente biodegradable de los productos de reacción. La Figura 3 muestra micrografías de STEM de los catalizadores preparados y la 4 recoge la distribución de tamaños de partícula de la fase metálica. Dicha distribución se presenta en los dos casos centrada dentro del intervalo señalado como óptimo por Keane y colaboradores [12], aunque a partir de resultados obtenidos únicamente con Pd y empleando un soporte diferente ( $\gamma$ -alúmina). En el mismo trabajo [10] hemos podido constatar la sensibilidad de la reacción al tamaño de partícula de la fase metálica, tanto en el caso del Pd, como en el del Rh, siempre sobre carbón activo, con un intervalo óptimo en torno a 2-4 nm para ambos y una comprobada pérdida de actividad por debajo del mismo a pesar de una mayor dispersión.

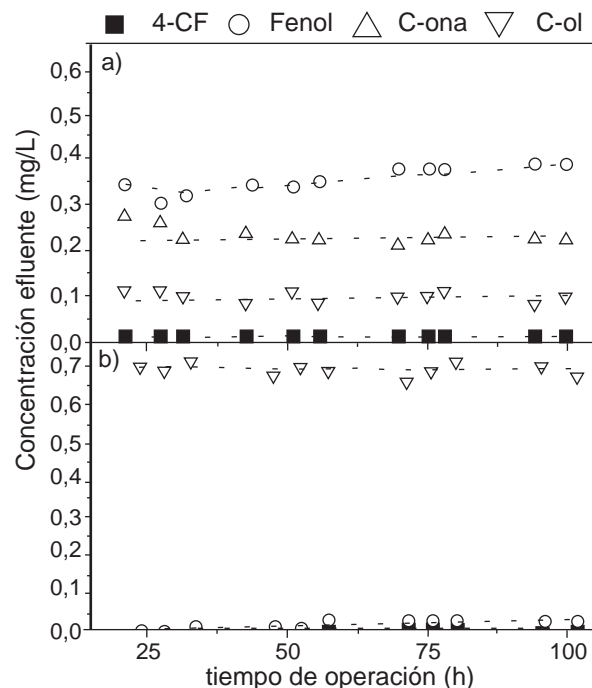


Figura 2. Hidrodechloración de 4-CF con los catalizadores preparados: a) Pd/CA; b) Rh/CA ( T: 30 °C;  $\tau$ : 0,02 kg<sub>cat</sub> • h/mm<sub>ol</sub><sub>4</sub><sub>cp</sub>; C<sub>4-CF0</sub>: 100 mg/L).

Nuestros resultados con Pd han probado que el carbón activo resulta mejor soporte que la  $\gamma$ -alúmina de cara a la estabilidad del catalizador, en particular en lo que hace a la resistencia del mismo al envenenamiento por cloruro [13]. La presencia de grupos oxigenados, en particular carboxilo y lactona, en la superficie del carbón mostró un efecto positivo sobre la actividad y la selectividad a ciclohexanol de los catalizadores ensayados en la hidrodechloración de 4-CF [14, 15].

Además de los catalizadores de Pd hemos estudiado otros a base de Cu (0,5-5 %) y Ni (0,5-10 %) para la eliminación de *diuron* [16] y *alacoloro* [17], dos conocidos herbicidas clorados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas de la UE. Con Pd, a 50°C y 2 atm, en reactor de lecho fijo de goteo (el ya mencionado

*trickle bed*) se ha alcanzado conversión casi completa para ambos herbicidas, partiendo de disoluciones acuosas de 30 y 50 mg/L, respectivamente y, de nuevo, con la agradable sorpresa de un mejor comportamiento por parte de los catalizadores preparados en el laboratorio, frente al ya citado comercial empleado como referencia. Con Cu y Ni hemos obtenido resultados más discretos, aunque con conversiones de *alachloro* próximas al 90 %, con el primero, y superiores al 80 % con el segundo. En ambos casos hemos observado lixiviación de la fase metálica, alcanzando hasta un 12 y un 20 %, respectivamente, de la carga inicial en ensayos de 20 h de operación en continuo. La oxidación previa del carbón activo con ácido nítrico redujo la lixiviación prácticamente a la mitad.

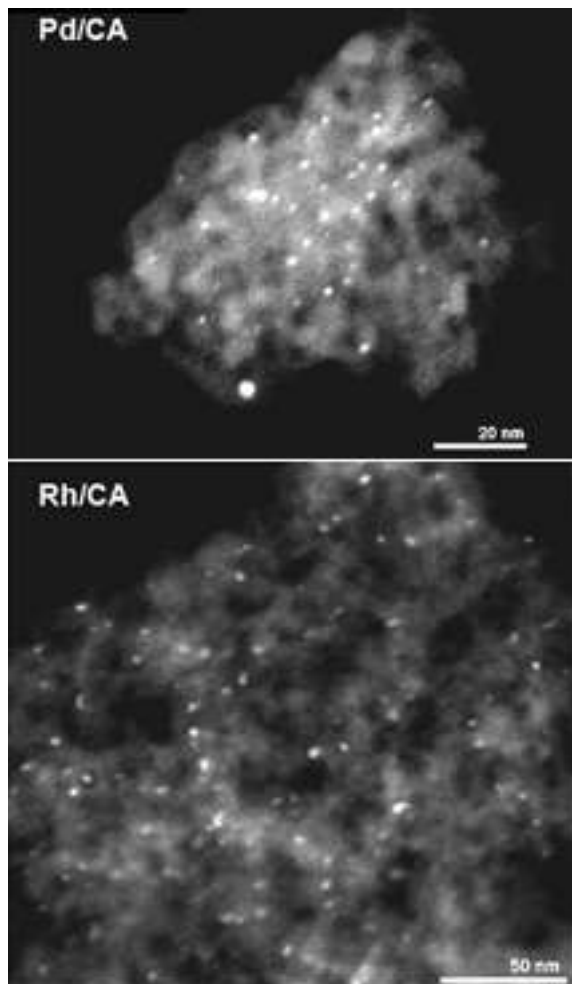


Figura 3. Micrografías de STEM de los catalizadores de HDC preparados (experimentos Fig. 2).

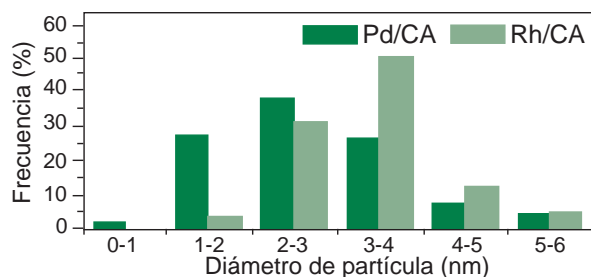


Figura 4. Distribución de tamaños de partículas metálicas de los catalizadores de HDC preparados (experimentos Fig. 2).

El catalizador de Pd lo hemos ensayado frente a efluentes reales procedentes del blanqueo con cloro de pasta *kraft* [18], con excelentes resultados en cuanto a reducción de la ecotoxicidad (hasta en un 98 %), con valores residuales inferiores a 0,5 UT para el efluente tratado, y disminución de casi un

70 % del color, con lo que estas aguas resultan mucho más presentables y aptas para un tratamiento biológico convencional. Así pues, hemos patentado esta aplicación [19].

Además de la hidrodecloración, hemos estudiado la desnitrificación con  $H_2$  y catalizadores de Pd, Rh, Cu y Ni (0,5 %) sobre carbón activo [20]. Con catalizadores bimetálicos, a base de cada uno de los dos metales preciosos y Cu (0,25+ 0,25 %), hemos conseguido conversiones de nitrato en torno al 80 % (partiendo de 100 mg/L), a 25°C, con selectividades a  $N_2$  de hasta un 50 % si se ajusta el pH entre 6 y 7, lo que, además reduce sensiblemente la lixiviación de Cu.

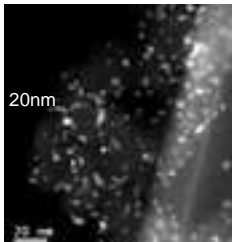
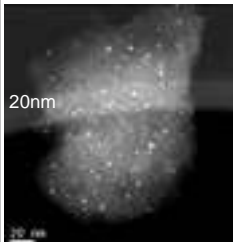
## 7. Hidrodecloración para el tratamiento de gases

Como he señalado con anterioridad, la aplicación directa de esta tecnología a efluentes gaseosos industriales se ve limitada por la presencia de oxígeno en la mayoría de los mismos, lo que impone el empleo de alguna operación previa para impedir que dicho gas y el hidrógeno utilizado como reactivo muestren la efusividad que de ellos se espera, tanto más espoleados por un catalizador capaz de disipar cualquier amago de tibieza. Cabe aquí pensar, por ejemplo, en la adsorción de los compuestos clorados mediante carbón activo y su posterior desorción con un gas inerte o incluso la adsorción y reacción sobre el propio lecho de catalizador, ajustando convenientemente las condiciones en cada ciclo. Ordóñez y colaboradores han aportado interesantes resultados en esta dirección [21].

De momento, nuestro trabajo se ha desarrollado con mezclas gaseosas de clorometanos en corriente de  $N_2$  y hemos estudiado las posibilidades de distintos catalizadores preparados a base de Pd [22-24], Pt [25], Rh y Ru [26] sobre carbón activo (0,5-2 % de metal). Con 1 % de metal y diclorometano (DCM) a 1.000 ppmv en la corriente de entrada hemos alcanzado conversiones de 90-99 %, operando a 250°C, 1 atm y un tiempo espacial de 1,7 kg.h.mol<sup>-1</sup>, con selectividades de hasta el 95 % a compuestos no clorados, de los que el metano fue con mucho el protagonista principal. El orden de actividad inicial observado sigue la secuencia: Rh>Pd>Ru≈Pt, con una desactivación muy rápida para el Ru y, en menor medida, para el Pd y mucho mejor comportamiento del Rh y el Pt en este sentido. En particular, el catalizador de Pt ha resultado una experiencia singularmente gratificante por su estabilidad, mostrándose inasequible al desaliento en ensayos de más de 25 días de operación en continuo con DCM a 1000 ppmv en la corriente de entrada [25]. Tamaña resistencia a la desactivación la atribuimos a una redispersión del Pt durante el proceso, con una comprobada disminución del tamaño de partícula (Figura 5), que pasó, en valores medios, de 5,8 nm en el catalizador nuevo prerreducido a 3,6 nm al cabo del mencionado tiempo de uso. La alta proporción  $Pt^0/Pt^{n+}$ , constituye también un factor importante, ya que inhibe el envenenamiento por especies cloradas. El catalizador en cuestión ha sido ya puntualmente censado en el registro de patentes [27].

Se observó una variación de la actividad de los catalizadores frente a los clorometanos ensayados, concordante con el conocido orden de reactividad de estos compuestos, en relación inversa con el número de átomos de cloro de la molécula. En particular, los resultados obtenidos con monoclorometano (MCM) fueron sensiblemente

inferiores a los conseguidos con DCM y cloroformo. Con este último, se observó un orden de actividad de los catalizadores distinto del antes señalado para el DCM, siendo ahora el más activo el de Pd, seguido de Pt, con el Ru a la cola.

	Cat. sin usar	Cat. usado
$A_{\text{BET}}$	1.191 m <sup>2</sup> /g	1.201 m <sup>2</sup> /g
Dispersión	37%	92%
		

**Figura 5.** Área superficial, dispersión y micrografías de STEM del catalizador de Pt (1%) sobre carbón activo antes y después de usado en la HDC de DCM.

En definitiva, los resultados hasta ahora obtenidos en la HDC en fase gas permiten atisbar un prometedor futuro para esta técnica, que, no obstante, debe recorrer todavía un camino no exento de dificultades.

## 8. Epílogo

Espero, con esto, y contando con la natural sagacidad del lector, haber cubierto el objetivo de transmitir a la distinguida audiencia del GEC una visión de nuestras investigaciones en el campo de la catálisis ambiental asociada al empleo de carbones activados. He tratado de hacerlo *“en román paladino, en cual suele el pueblo hablar con su vecino”*. Del relato responde el autor, pero los hechos que aquí se narran, todos ellos ciertos, han sido posibles gracias al valeroso empeño de las damas y caballeros que a continuación se citan, esforzados baluartes del noble arte de la Ingeniería Química en la Universidad Autónoma de Madrid: J.A. Casas, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, L. Gómez-Sainero, J. Palomar, L. Calvo, J.A. Zazo, A. Quintanilla, A. Bahamonde, P. Bautista, Z. Martínez de Pedro, E. Díaz, V. Monsalvo, J. Bedía, A. Rey, A. Alvarez-Montero, J. Lemús, M. Muñoz, G. Pliego, M. Martín, C. Martínez-Fierro, C. Domínguez, M. Al Bahri, J.A. Baeza y A.F. Fraile.

Nuestros resultados representan una contribución más al esfuerzo común del que participan tantos otros grupos. La aplicación efectiva de los procesos objeto de estudio a efluentes reales de la industria exige, desde luego, seguir en el empeño. Se trata, en definitiva, de aplicar el conocido gerundio del verbo conseguir: Insistiendo. Ha sido un placer

## 9 Agradecimientos

Reciban el MICINN y la Consejería de Educación de la CAM nuestro agradecimiento por sus ayudas en forma de proyectos y becas. Las ayudas recibidas de la empresa BDF-Nivea merecen, así mismo, nuestro reconocimiento.

## 10 Referencias

- 1 A. Quintanilla, N. Menendez, J. Tornero, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2008) 81, 105-114.
- 2 A. Quintanilla, J.A. Casas, J.A. Zazo, A.F. Mohedano, y J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, 62 (2006), 115-120.

Environmental, 62 (2006), 115-120.

- 3 A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2006) 67, 206-216.
- 4 A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2007) 76, 135-145.
- 5 A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2008) 47, 8166-8174.
- 6 A. Rey, M. Faraldos, J. A. Zazo, J. A. Casas, A. Bahamonde, J. J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2009), 86, 69-77.
- 7 J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2006) 65, 261-268.
- 8 P. Bautista, A. F. Mohedano, N. Menendez, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Catalysis Today, (2010) 151, 148-152.
- 9 A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2010) 93, 339-345.
- 10 A. Quintanilla, S. Garcia-Rodríguez, C.M. Domínguez, S. Blasco, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: En revisión en Applied Catalysis B: Environmental.
- 11 E. Díaz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez: Aceptado para publicación en Applied Catalysis B: Environmental.
- 12 S. Gomez-Quero, F. Cardenas-Lizana, M.A. Keane: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2008) 47, 6841-6853.
- 13 Z.M. de Pedro, E. Díaz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2011) 103, 128-135.
- 14 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2005) 44, 6661-6667.
- 15 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2006) 67, 68-76.
- 16 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Chemical Engineering Journal, (2010) 163, 212-218.
- 17 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental (2008) 78, 259-266.
- 18 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Water Research, (2007) 41, 915-923.
- 19 J.A. Casas, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez: Patente Española (Ref: P200601941).
- 20 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2010) 40, 5603-5609.
- 21 A. Elola, E. Díaz, S. Ordoñez: Environmental Science & Technology, (2009) 43, 1999-2004.
- 22 Z.M. de Pedro, L. Gómez-Sainero, E. González-Serrano, J.J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2006) 45, 7760-7766.
- 23 M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, M. Martín-Martínez, F. Heras, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2010), 96, 148-156.



<sup>24</sup> Z.M. de Pedro, J.A. Casas, L.M. Gomez-Sainero, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B. Environmental, (2010) 98, 79-85.

<sup>25</sup> A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, A. Mayoral, L. Diaz, R.T. Baker, J.J. Rodriguez: Journal of Catalysis, (2011) 279, 389-396.

<sup>26</sup> A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, J. Juan-Juan, A. Linares-Solano, J.J. Rodriguez: Chemical Engineering Journal, (2010) 162, 599-608.

<sup>27</sup> A. Alvarez-Montero, J.J. Rodriguez, L.M. Gomez-Sainero, M. Martin: Patente Española (Ref: P200901533).

## Procesos de transformación del Carbón

**M. Carmen Mayoral Gastón**

CSIC - Instituto de Carboquímica (ICB), Zaragoza

### 1. Introducción

Los acontecimientos recientes en Japón han reavivado el debate sobre la dependencia de las distintas fuentes de energía. Entre ellas, la opinión pública contempla la obtención de energía eléctrica de carbón como una opción 'sucias' frente a las opciones renovables, pero no cabe duda que el 40% de la energía eléctrica en los países de la OCDE se produce a partir de carbón. Con los datos del escenario actual, y pese a la tendencia a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, la Oficina Internacional de la Energía (IEA) prevé que el consumo mundial de carbón crecerá significativamente en el futuro próximo, con la vista puesta en 2030 como punto futuro donde los desarrollos de las distintas tecnologías limpias deberían estar en fase de explotación. Los ámbitos de desarrollo transversal considerados en los informes más recientes para todos los procesos de transformación del carbón son tres: mejora de la eficiencia, uso de tecnologías limpias, y captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. A continuación se describen brevemente la situación actual y las perspectivas de evolución en las tecnologías de conversión de carbón.

### 2. Tecnologías limpias para producción eléctrica

La combustión de carbón pulverizado para la obtención de energía eléctrica y los sistemas de control de emisiones (partículas, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) se consideran tecnologías maduras. Las centrales convencionales operan en condiciones subcríticas, donde el límite superior de eficiencia ronda el 38%. El desarrollo de esta tecnología se dirige al aumento de eficiencia, mediante la combustión supercrítica e incluso ultra-supercrítica: vapor de agua a 25-30MPa y 620°C, con eficiencias que rondan el 46%. Existen ejemplos de plantas comerciales que operan en estas condiciones pero el objetivo que se plantea en el horizonte temporal de 2030 es conseguir materiales y diseños que aúnen ciclos ultrasupercríticos (30MPa, 700°C) y captura integrada, con eficiencia total 48%. Estos objetivos parecerían indicar que el desarrollo está en manos de la ingeniería, sin embargo la Química realiza su aportación mediante el diseño y evaluación de materiales con resistencia química y mecánica a la corrosión y a la fatiga en estas condiciones extremas. También el control de emisiones de mercurio supone una importante línea de investigación multidisciplinar. Existen soluciones comerciales como la inyección de carbono activo, poco específico para el Hg y que además interfiere en el aprovechamiento de las cenizas. Por ello se trabaja activamente en el desarrollo de dopantes que mejoren la afinidad del sorbente por el Hg, así como en el diseño de sorbentes regenerables. Esta problemática abre también la posibilidad de optimización de unidades de eliminación multicontaminantes, como unidades de desulfuración SO<sub>2</sub>/Hg o de reducción catalítica selectiva NO<sub>x</sub>/Hg.

Por otra parte, la combustión en lecho fluidizado circulante ha evolucionado desde los años 90, con la construcción de numerosas plantas específicas para combustibles 'difíciles', y su desarrollo se dirige a la combustión de biomasa y residuos, con aumento de capacidad y eficiencia.

El proceso de obtención de combustibles gaseosos a partir de carbón requiere una etapa de gasificación en la que se somete al carbón pulverizado a un tratamiento a alta temperatura en defecto de oxígeno. El proceso es utilizado también para biomasa y residuos, pero su implantación a gran escala es en plantas comerciales de gasificación con ciclo combinado integrado, de alta eficiencia, alcanzándose un alto grado de limpieza de gases. Además, la propia tecnología ofrece la posibilidad de capturar el CO<sub>2</sub> en la corriente a presión previamente a la combustión, actualmente en demostración. La limitación principal para su implantación generalizada es del ámbito económico: son plantas que requieren una inversión inicial elevada, y tienen además más problemas operativos que disminuyen su disponibilidad. Las posibilidades de mejora del proceso se encuentran en las operaciones de separación y limpieza de gases. Por una parte, se considera fundamental encontrar alternativas a la costosa separación de aire, y para ello se plantea el desarrollo de membranas de transporte iónico (ITM). Se busca que en el medio plazo este tipo de membranas permita la integración con turbinas optimizadas de hidrógeno. Asimismo, la investigación se dirige a sistemas de ultralimpieza del gas, que permitiera incluso la integración de la gasificación con sistemas de pilas de combustible.

### 3. Carbón para usos industriales.

La industria de la obtención de hierro y acero es el sector que más carbón consume después de la generación eléctrica. Los procesos en alto horno requieren de coque de carbón de alta calidad que a su vez procede de procesos clásicos de coquería. Esta industria avanza hacia el mayor rendimiento energético con mejoras de eficiencia, con nuevos diseños como son la inyección directa de carbón y la instalación de turbinas de recuperación. Lo mismo sucede con la industria del cemento, en la que se considera prioritaria la instalación de diseños optimizados para reducir el gasto energético. Ambos sectores industriales son grandes emisores de CO<sub>2</sub>, por lo que las medidas de optimización energética se consideran igualmente como medidas indirectas de reducción de emisión de CO<sub>2</sub>.

En el apartado de carbón para usos industriales debe incluirse otra industria, que aunque es minoritaria, la tecnología para su implantación está demostrada y es considerada como una opción de gran proyección en el futuro del carbón como materia prima: la obtención de líquidos combustibles y/o monómeros de polimerización mediante los procesos