

# Applications of activated carbons in environmental catalysis

## Aplicaciones de los carbones activados en catálisis ambiental

Juan J. Rodriguez

*Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid*  
 juanjo.rodriguez@uam.es

### Abstract

Activated carbons have recognized properties which make them frankly interesting materials in heterogeneous catalysis. However, their potential application in environmental engineering has been so far restricted, except as adsorbents. However, along more or less the last three decades there has been a growing interest on exploring these materials for the abatement of gas and water pollutants by catalytic emerging technologies. In the field of water treatment particular attention has been paid to advanced oxidation processes (AOPs) addressed to the removal of hazardous species of recalcitrant character. Catalytic wet air and peroxide oxidation (CWAO and CWPO) are representative approaches where the potential application of activated carbons and other carbon materials is being investigated. Hydrotreatment using carbon-supported catalysts represents an emerging technology focused on the detoxification of aqueous streams contaminated by organohalogenated and nitrogen-bearing species. Nitrate reduction is a particularly interesting case in that respect. This technology has been also studied for gas effluents. Some results on these potential solutions are presented in this paper

### Resumen

Los carbones activados constituyen un tipo de materiales cuyas bien conocidas propiedades físicas y químicas avalan su potencial aplicación en el campo de la catálisis heterogénea. Sin embargo, hasta la fecha lo cierto es que sus posibilidades han sido explotadas muy por debajo de las expectativas, especialmente en el ámbito de la ingeniería ambiental, donde se han utilizado casi exclusivamente como adsorbentes. Sin embargo, durante las aproximadamente tres últimas décadas se ha podido observar un creciente interés por estudiar el empleo de estos materiales para la eliminación de contaminantes en aguas y gases mediante tecnologías emergentes basadas en el uso de catalizadores. En el tratamiento de aguas se viene dedicando particular atención a los procesos avanzados de oxidación (PAOs), orientados hacia la degradación de contaminantes peligrosos de carácter recalcitrante. La oxidación húmeda con aire y con peróxido de hidrógeno (CWAO y CWPO, en sus siglas inglesas) constituyen casos representativos de procesos en los que el empleo del carbón activo y otros materiales carbonosos está siendo investigado. El tratamiento con hidrógeno mediante catalizadores soportados en materiales de base carbono representa una tecnología emergente orientada a la detoxificación de aguas contaminadas por compuestos orgánicos halogenados y especies

nitrogenadas. La reducción catalítica de nitrato constituye un caso particularmente interesante en este sentido. Esta tecnología se estudia también para el tratamiento de efluentes gaseosos. En este artículo se muestran algunos resultados en relación con estas posibles soluciones.

### Introducción

Resulta bien conocida la trascendental importancia de la catálisis en el desarrollo de los procesos químicos. En el campo de la Ingeniería Ambiental se ha limitado hasta ahora casi exclusivamente al ámbito de las tecnologías para la depuración de efluentes gaseosos, muy en partículas gases de combustión, tanto en fuentes móviles como fijas, que absorbe un volumen muy importante del mercado actual de catalizadores. Sin embargo, la aplicación de procesos catalíticos en el tratamiento de aguas contaminadas, tiene, de momento, una presencia poco más que testimonial en la práctica, por otra parte, con una participación relativa mayoritariamente orientada hacia la catálisis homogénea, con el proceso Fenton como exponente más destacado, junto con distintas versiones de la oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) en menor medida. En este ámbito de la contaminación hídrica, la preocupación creciente por los contaminantes de carácter peligroso, en general de naturaleza recalcitrante, marcará a corto y medio plazo la reconversión tecnológica del sector, con una penetración cada vez mayor de sistemas avanzados de tratamiento, donde la catálisis verá, a buen seguro, un horizonte más abierto. La investigación en las dos últimas décadas apunta claramente en esa dirección, con un interés creciente en la bibliografía científica y de patentes hacia el empleo de catalizadores para el desarrollo de nuevos procesos avanzados de oxidación (PAOs, AOPs en sus siglas inglesas) y de tratamiento con hidrógeno, estos últimos, en particular, para la detoxificación de aguas contaminadas con especies orgánicas halogenadas y para la reducción de nitrato. En relación con la catálisis heterogénea, los carbones activados configuran un grupo de materiales, con un gran potencial como soportes y como catalizadores en sí mismos, por sus propiedades texturales y su química superficial, así como por su estabilidad química a temperaturas moderadas, situación habitual en el tratamiento de aguas y que se da también en algunos procesos de depuración de gases. En el presente artículo se presentan algunos resultados derivados de las investigaciones del grupo de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid, en relación con el empleo de catalizadores soportados en carbones activados en distintos procesos de interés ambiental.

## Procesos catalíticos de oxidación para el tratamiento de aguas

Dentro de este bloque se encuadran tanto los procesos de oxidación húmeda, con aire, como los de oxidación avanzada, que responden a una amplia diversidad y utilizan otros agentes como reactivos primarios, siendo los más comunes el peróxido de hidrógeno y el ozono e incluyendo procesos fotoasistidos. En la práctica, la química de estos procesos presenta grandes similitudes, siendo las especies oxidantes radicales, esencialmente hidroxilo, hidroperóxido y superóxido. En la formación de estos radicales a partir de los reactivos primarios juega un papel importante la propia superficie del carbón activo, complementando la acción de la fase activa depositada sobre el mismo.

En la bibliografía pueden encontrarse referencias a distintos catalizadores compuestos por materiales de carbono de diversa índole con una amplia gama de especies metálicas, que incluyen desde metales de transición hasta nobles o preciosos, que se han ensayado con distinto éxito en procesos de oxidación de contaminantes en agua. Nuestro grupo ha obtenido muy buenos resultados con un sistema catalítico sencillo y económico, preparado en nuestro laboratorio, consistente en Fe (2-4 %, mayoritariamente en forma de óxido) sobre carbón activado (Fe/AC). Este catalizador permite operar en la oxidación húmeda con aire (CWAO, catalytic wet air oxidation en la denominación inglesa) por debajo de 130 °C [1,2], lo que supone presiones de trabajo no superiores a unas 25 atm si se emplea aire o 5 atm si se utiliza oxígeno. La figura 1 muestra resultados obtenidos con fenol como compuesto modelo, a 1 g/L de concentración, en reactor de lecho fijo operando en condiciones de goteo (trickle bed), en las que operan en la práctica industrial muchos sistemas trifásicos. Como puede verse, el catalizador empleado consigue, en unas condiciones realmente suaves para oxidación húmeda, conversión completa de fenol, con alrededor de un 80 % de mineralización (oxidación completa a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). Las especies remanentes consisten en distintos ácidos orgánicos de cadena corta, sin repercusión significativa en términos de ecotoxicidad. Cabe destacar la práctica ausencia, entre dichos ácidos, de oxálico, que se mineraliza casi por completo en el proceso, con el consiguiente beneficio para la estabilidad del catalizador. En efecto, una de las causas de desactivación del mismo es la pérdida de Fe por lixiviación, en la que el ácido oxálico juega un papel determinante. Es importante señalar que la eliminación de los intermedios de oxidación aromáticos (en particular hidroquinona y p-benzoquinona) a niveles compatibles con una baja ecotoxicidad del efluente exige trabajar a tiempos espaciales relativamente altos, que suponen una relación de volumen de lecho a caudal de influente en torno a media hora.

La estabilidad constituye en general un factor decisivo de cara a la aplicación de un catalizador a escala industrial. En el tratamiento de aguas se trata

de una consideración esencial dada la economía de las operaciones en este campo. El catalizador de Fe/AC ha demostrado un comportamiento muy estable en experimentos de larga duración, en los que se mantuvieron prácticamente inalterados los niveles de conversión de fenol y mineralización a lo largo de 10 días en servicio [1]. Durante ese tiempo de observaron ciertos cambios en el catalizador, con un descenso de algo más de un 30 % del área BET y un aumento del contenido de oxígeno superficial a prácticamente el doble del inicial, lo que se atribuye a la deposición de productos de condensación, muy comunes en procesos de oxidación de fenol y, en general, compuestos fenólicos y a la oxidación de la superficie del carbón activo consecuente con la naturaleza del propio proceso de CWAO. Dichas alteraciones no afectaron al comportamiento del catalizador durante los 10 días de operación en continuo. Demás, en ensayos a distintos tiempos se observó un acusado descenso inicial del área BET, que se redujo a menos de la mitad en las primeras 30 horas, con una paulatina recuperación posterior, muy probablemente producto de la oxidación de los compuestos de condensación al cabo de un cierto tiempo de operación.

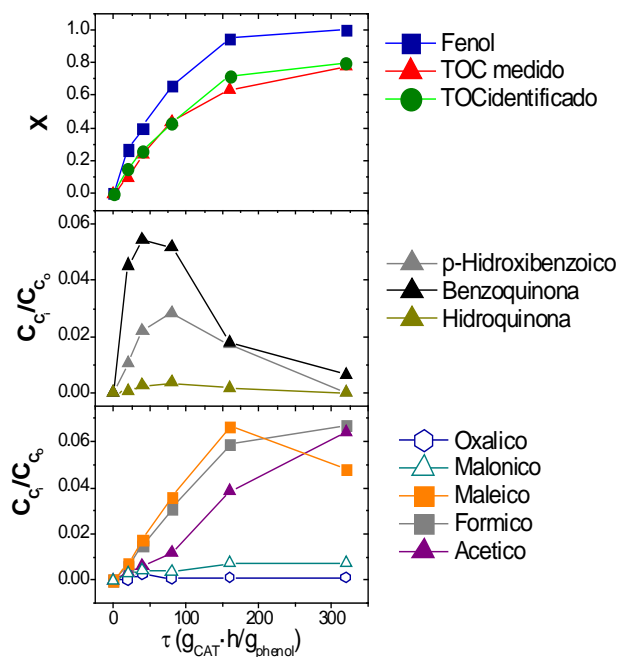


Figura 1.- CWAO de fenol con catalizador de Fe/AC (2,5 % Fe), a 127 °C y 8 atm, con O<sub>2</sub>

Figure 1.- CWAO of phenol as target compound with Fe/AC (2.5 % Fe) as catalyst, at 127 °C and 8 atm, with O<sub>2</sub>

Entre los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOs), el sistema Fenton constituye la tecnología de mayor implantación. Dicho sistema se basa en el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como reactivo primario y Fe<sup>2+</sup> como catalizador capaz de promover, a temperatura ambiente, su descomposición, para dar, en primera instancia, radicales hidroxilo, con formación ulterior de otras especies radicalarias. Se trata de un proceso catalítico homogéneo, en el que, como tal

el catalizador, disuelto en el medio, de pierde con el efluente, con el añadido de que en la necesaria neutralización previa al vertido, el Fe precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , lo que obliga a la separación y adecuada gestión de los lodos, con la consiguiente repercusión económica. Como alternativa se plantea la inmovilización del Fe u otra fase activa metálica sobre un soporte adecuado, lo que constituye la versión heterogénea del proceso Fenton, conocida como oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO en sus siglas inglesas). Esta potencial solución se ha venido investigando con creciente interés en las dos últimas décadas, siendo el Fe, seguido del Cu, las fases metálicas más utilizadas, con soportes mayoritariamente inorgánicos (sílice, alúmina, zeolitas y arcillas pilareadas) y, en menor proporción (menos de un 15 %), carbón activado y otros materiales de carbono.

En nuestro grupo hemos investigado las posibilidades del catalizador de Fe/CA en el proceso CWPO. La formulación del catalizador se corrigió hacia una mayor proporción de Fe (4 %) con objeto de mitigar la descomposición ineficaz del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , promovida por el propio carbón activo. Ensayos en discontinuo, con fenol a 100 mg/L, 0,5 g/L de catalizador y 50 °C, arrojaron conversión completa de fenol, con casi 80 % de mineralización, en 2 h de tiempo de reacción [3], resultados que mejoran sensiblemente los recogidos en la bibliografía para otros catalizadores de Fe soportados sobre materiales inorgánicos. Sin embargo, ensayos en continuo, en reactor de mezcla completa con el catalizador en suspensión (slurry), mostraron una rápida desactivación del mismo, con una pérdida de Fe por lixiviación superior a la mitad del contenido inicial del mismo en menos de 30 h. Se comprobó que este hecho va asociado a la presencia de oxálico en el medio, que resulta ahora refractario en las condiciones de operación empleadas en los ensayos de CWPO, en particular, una temperatura de trabajo muy inferior a la utilizada en los experimentos de CWAO. Esta baja estabilidad del catalizador constituye una tónica general en la bibliografía sobre CWPO y representa la principal limitación de cara a la aplicación potencial del proceso y, por tanto, el reto a superar. En nuestro grupo hemos sintetizado un catalizador preparado por activación de lignina con  $\text{FeCl}_3$  [4] que ha mostrado una alta resistencia a la lixiviación en presencia de ácido oxálico a altas concentraciones. Por el mismo procedimiento, pero partiendo de lodos de depuradora, hemos sintetizado también catalizadores con buena estabilidad [5].

### Procesos de tratamiento con hidrógeno

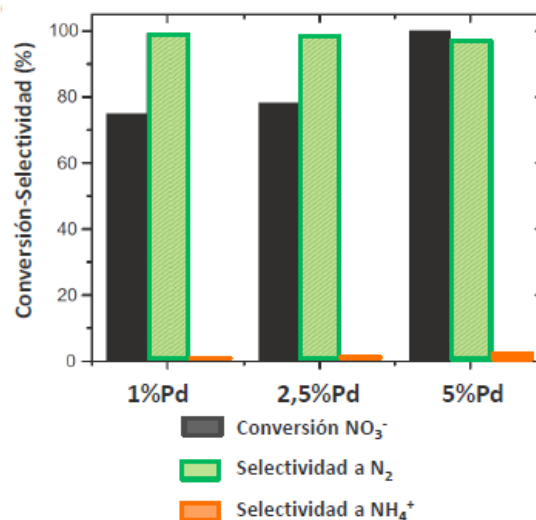
Se resumen en este apartado algunos resultados obtenidos en la eliminación de nitrato del agua vía reducción catalítica con hidrógeno y en la hidrodechloración de compuestos orgánicos clorados tanto en aguas como en efluentes gaseosos, siempre con catalizadores soportados sobre carbón activado.

#### Reducción catalítica de nitrato

La contaminación de los recursos hídricos por nitrato

constituye una preocupación creciente que demanda soluciones eficaces a corto plazo. La desnitrificación biológica constituye la vía comúnmente empleada para las aguas residuales, pero en el caso de las aguas para uso potable se requieren otro tipo de soluciones, basadas en procesos físicos o químicos, como la ósmosis inversa, el intercambio iónico o la reducción. Para esta última se viene estudiando con creciente interés el empleo de hidrógeno con catalizadores adecuados, que permitan operar en condiciones ambientales. Aunque se han estudiado distintos metales como fase activa, los catalizadores bimetalicos basados en el par Pd-Cu son los que ofrecen mejores perspectivas. En cuanto al soporte, la bibliografía recoge el empleo de diversos materiales, tanto inorgánicos como de carbono, particularmente carbones activados con diferentes características.

En nuestro grupo se han obtenido resultados muy prometedores, en términos tanto de actividad como de selectividad, con catalizadores de Pd-Cu sobre carbones activados con ácido fosfórico partiendo de diferentes materiales. En los de la Figura 2 el sustrato de partida es semilla de uva [6]. En dicha figura se observa selectividad a amonio prácticamente despreciable, a pesar de los altos niveles de conversión de nitrato y sin que se detectara la presencia de nitrito. La selectividad constituye el caballo de batalla en la reducción catalítica de nitrato, donde el reto consiste en conseguir la reducción del mismo a  $\text{N}_2$ , evitando la presencia de nitrito en el efluente final, por su alta toxicidad, y minimizando la formación de amonio, cuyo límite aceptado para agua potable se mueve siempre dentro de valores muy bajos.



**Figura 2.-** Resultados obtenidos en la reducción de nitrato, a 30 °C, con catalizadores de Pd(1-5 %)-Cu(2,5 %) sobre carbón activado obtenido a partir de semillas de uva con  $\text{H}_3\text{PO}_4$

**Figure 2.-** Results on nitrate reduction at 30 °C, with Pd(1-5 %)-Cu(2,5 %) catalysts supported on  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -activated grape seeds.

#### Hidrodechloración catalítica

El tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado constituye una vía potencial para la eliminación de cloro de contaminantes que

lo contienen, tanto en aguas como en corrientes gaseosas, con la consiguiente reducción de la peligrosidad de las mismas. Para el tratamiento de gases quedan todavía serios interrogantes por resolver de cara a sus posibilidades de aplicación con corrientes que incluyan la presencia de oxígeno, situación común en la práctica. Sin embargo, en base a la experiencia acumulada, puede considerarse en la actualidad como una tecnología emergente para la detoxificación de aguas, donde ha demostrado su eficacia a temperatura y presión ambientales. La Figura 4 muestra resultados obtenidos con p-clorofenol, a 30 °C y presión atmosférica, empleando un catalizador de Pd (0,5 %) sobre carbón activo (Pd/CA) preparado en el laboratorio [7]. El ensayo, realizado en continuo, en reactor tipo tanque

agitado (slurry) muestran un comportamiento muy estable del catalizador incluso a la alta conversión (decoloración) alcanzada, lo que indica la resistencia del mismo al envenenamiento por cloruro, una de las principales causas de desactivación reconocidas en la bibliografía. Cabe destacar la buena dispersión de la fase metálica en el catalizador, con tamaños de partícula de Pd dentro de un estrecho intervalo centrado en torno a 2-3 nm, como puede verse en la Figura 5. Con moléculas más complejas, como 2,4-D and MCPA, dos conocidos herbicidas clorados, este mismo catalizador mostró un peor comportamiento [8], con una desactivación parcial a corto plazo, imputable a la adsorción de especies participantes en la reacción. Un tratamiento térmico a menos de 150 °C permite la regeneración del mismo.

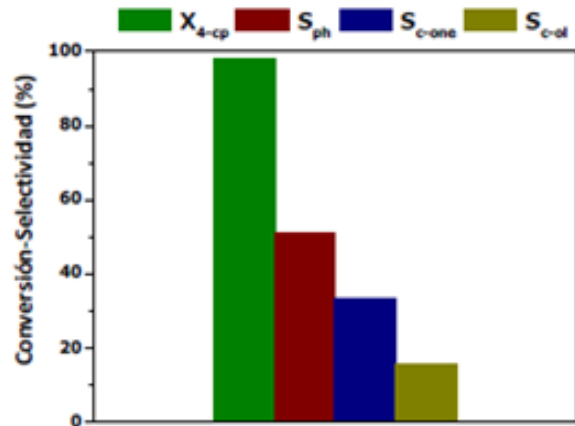
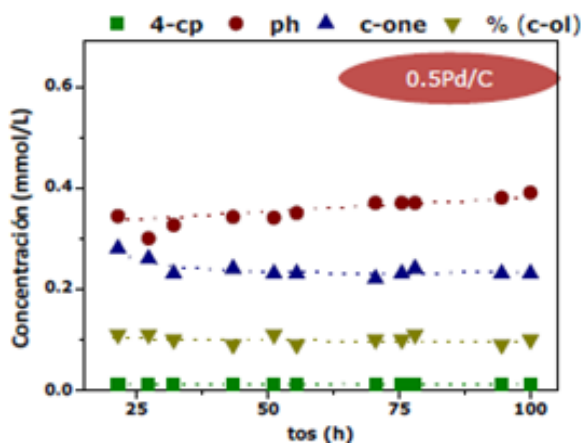
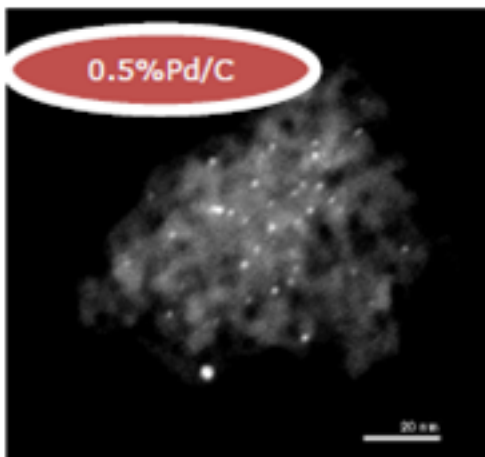


Figura 3.- HDC de p-clorofenol con Pd(0,5 %)/CA: 30 °C; 1 atm;  $\tau$ : 21,6 kg cat.h/mol

Figure 3.- HDC of p-chlorophenol with Pd(0,5 %)/CA: 30 °C; 1 atm;  $\tau$ : 21,6 kg cat.h/mol



$d_p$ : 3.4 nm

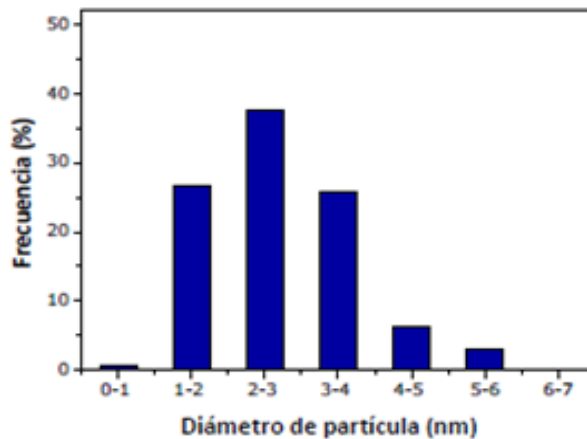


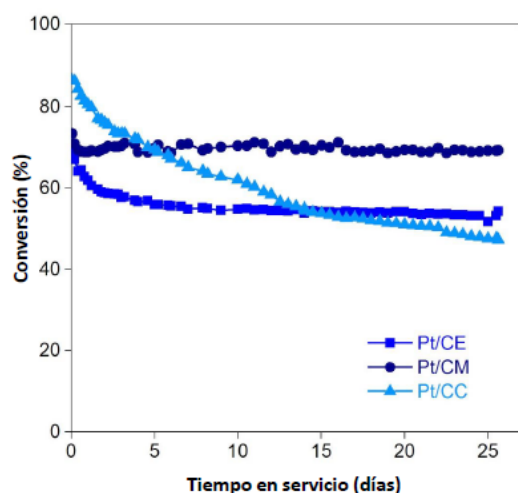
Figura 4.- Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula de la fase metálica del catalizador de Pd(0,5 %)/CA

Figure 4.- TEM image and metal particle size distribution of the Pd(0,5 %)/CA catalyst

### Hidrodechloración en fase gas

Se han ensayado catalizadores basados en metales preciosos (0,5-1 %), soportados sobre carbones activos de distintas características, en la hidrodecoloración de clorometanos, a temperaturas entre 150 y 250 °C y 1 atm de presión, siempre en corriente de  $N_2$ . La actividad sigue el orden Pd>Pt>Rh>Ru, pero, en cuanto a la estabilidad, el

Pd mostró el mejor comportamiento [9]. Empleando como soporte carbón activo de baja acidez superficial se consiguió un catalizador que se mantuvo estable durante casi un mes de operación en continuo, como puede verse en la Figura 5, en la que se comparan los resultados obtenidos con tres catalizadores de Pt (1 %) sobre carbones activos de distinta acidez, observándose el efecto desfavorable de la misma.



**Figura 5.-** Estabilidad de catalizadores de Pt (1 %) sobre carbones activos de distinta acidez (CM<CE<CC), en la hidrodecloración de diclorometano. T: 250 °C; P: 1 atm;  $\tau$ : 0,8 kg cat.h/mol

**Figure 5.-** Stability of Pt (1 %) catalysts supported on activated carbons of different surface acidity (CM<CE<CC) in the hydrodechlorination of dichloromethane. T: 250 °C; P: 1 atm;  $\tau$ : 0,8 kg cat.h/mol

#### Agradecimientos:

El autor agradece a todos los compañeros de la Sección Departamental de Ingeniería Química de la UAM su colaboración en los trabajos relacionados con el artículo, así como a las entidades que han financiado las correspondientes investigaciones (MICINN, CAM, UE)

#### Bibliografía:

- [1] Quintanilla A, Casas JA, Zazo JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. *Appl Catal B Environ* 2006; 62: 115-120
- [2] Quintanilla A, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst. *Appl Catal B Environ* 2006; 67:206-216
- [3] Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl Catal B Environ* 2006; 65:261-268
- [4] Zazo JA, Bedia J, Fierro CM, Pliego G, Casas JA, Rodríguez JJ. Highly stable Fe on activated carbon catalyst for CWPO upon  $\text{FeCl}_3$  activation of lignin from black liquors. *Catal Today* (2012); 187:115-121
- [5] Bedia J, Monsalvo VM, Rodríguez JJ, Mohedano AF. Iron catalysts by chemical activation of sewage sludge with  $\text{FeCl}_3$  for CWPO. *Chem Eng J* 2017; 318:224-230
- [6] Al Bahri M, Calvo L, Gilarranz MA, Rodríguez JJ, Epron F. Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards  $\text{N}_2$ . *Appl Catal B Environ*. 2013; 138-139:141-148
- [7] Díaz E, Mohedano AF, Casas JA, Calvo L, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination. *Appl Catal B Environ* 2011; 106:469-475

[8] Díaz E, Mohedano AF, Casas JA, Calvo L, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. Deactivation of Pd/AC catalysts in the hydrodechlorination of chlorinated herbicides. *Catal Today* 2015; 241:86-91

[9] Alvarez-Montero A, Gomez-Sainero LM, Mayoral A, Diaz L, Baker RT, Rodriguez JJ. Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst. *J Catal* 2011; 279, 389-396