

**DESARROLLO DE CATALIZADORES  
DE Pd-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  PARA LA  
ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN  
CORRIENTES ACUOSAS**

***AUTORA: IRENE MICOLAU PINA***

***DIRECTOR: ANTONIO MONZÓN BESCÓS***

**Departamento:** Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Instituto Universitario de investigación en Nanociencia de Aragón

**Ingeniería química  
Septiembre 2011**





*Quisiera expresar mis agradecimientos...*

*...en primer lugar a mis **padres** y a mi **hermana**, por todos los esfuerzos que hacen por mí, por sus ánimos, su apoyo y su paciencia. Este último paso está dedicado a ellos.*

*...a **Antonio Monzón**, director de este proyecto, por la confianza depositada en mí desde el primer momento. Por toda la ayuda que me ha prestado, y por todo lo que me ha enseñado en estos meses.*

*...a **Marian Garrido**, porque sin ella estos meses no hubieran sido lo mismo. Por contar desde el primer momento con, su apoyo, sus consejos, sus enseñanzas y su ayuda, sin esperar nada a cambio. Por su tiempo, su paciencia y por los buenos ratos que hemos pasado.*

*...a los **compañeros del laboratorio** donde se realizaron los ensayos, en especial a **Olga** y **Adelaida**, porque al estar en mi misma situación hemos podido compartir los buenos momentos y apoyarnos en los malos.*

*...a mis “chicos”, Alejandro “**Merrín**”, David “**Sebastion**”, Esteban “**Estebitan**”, Juan “**Juanpo**” y Víctor “**Amu**”, por lo bien que me han cuidado estos años, y los buenos momentos que hemos pasado juntos. Sois lo mejor que me llevo de la universidad.*

*...a todas **esas personas que se preocupan por mí**, y que aunque no nos vemos todo lo que quisiéramos, **siempre están cuando las necesitas**.*

*...en especial a **Esteban**, por creer en mí y darme ánimos cuando los he necesitado.*

**MUCHAS GRACIAS A TODOS**



## DESARROLLO DE CATALIZADORES DE PD-SN/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN CORRIENTES ACUOSAS.

### RESUMEN

El aumento en la contaminación por nitratos y nitritos durante los últimos años en las aguas superficiales y subterráneas, debido principalmente a la industria, la agricultura y la ganadería intensivas, ha hecho necesaria una revisión de la legislación Europea. Se ha abierto las puertas a nuevos procesos de eliminación de estos contaminantes que supongan una alternativa práctica y económica, a los actuales procesos biológicos que existen en las plantas de depuración de aguas residuales. Uno de los procesos con mayor expectativa es la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de Nitratos (*RCSN*), un proceso de hidrogenación en fase acuosa que reduce los nitratos a nitrógeno gaseoso a través de varias etapas. La formación de nitrógeno molecular entra en competencia con la formación de amonio (subproducto indeseable), por lo que se hace necesaria la búsqueda de un catalizador activo, estable en forma acuosa y selectivo a la formación de nitrógeno.

Este Proyecto Fin de Carrera (*PFC*) se centra en el estudio y optimización de la reacción de reducción catalítica selectiva de nitratos (*RCSN*) presentes en corrientes acuosas. El objetivo fundamental de este trabajo como se ha comentado, es desarrollar un catalizador óptimo. En última instancia se pretende obtener un método que sea eficaz y barato respecto a los actualmente vigentes.

Para ello, se han desarrollado una serie de catalizadores bimetalicos de Pd-Sn, con distintas cargas en peso de ambos metales, soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y en nanohíbridos de nanofibras de carbono (*CFNs*)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A lo largo del proyecto se ha procedido a realizar: i) la síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos (Pd-Sn) depositados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y *CFNs*, ii) ensayos catalíticos de la *RCSN* utilizando un reactor semi-continuo trifásico, para la medida de la actividad, selectividad y estabilidad; y iii) el modelado cinético de la *RCSN*, incluyendo las especies más importantes, así como la posible desactivación del catalizador.

Se ha estudiado la influencia de diferentes variables que afectan directamente a la *RCSN* (carga de metales, método de impregnación del catalizador, temperatura de reducción del catalizador, pH, conductividad, soporte).

Las principales conclusiones obtenidas, al analizar los resultados muestran que: i) a la hora de preparar los catalizadores el método más óptimo es impregnar primero el metal no noble (Sn), y posteriormente el metal noble (en este caso con Pd se obtiene mejores resultados que con Pt). ii) El incremento del % de Sn hasta un 1,2% aumenta la selectividad del catalizador hacia la formación de nitrógeno molecular. Por otra parte, el contenido óptimo de Pd está en torno al 1%. iii) Se obtienen los mejores resultados para un soporte de alúmina en comparación con un soporte de SnO<sub>2</sub> o de *CFNs*, debido a su mayor área superficial. iv) Se ha encontrado que para el catalizador de Pd(1%)-Sn(1,2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperatura óptima de reducción está entre 300 y 350 °C. v) El control del pH mediante la adición de CO<sub>2</sub> permite el mantener en niveles bajos la selectividad del catalizador hacia la formación de amonio y vi) La presencia de otros iones en la disolución produce la desactivación por envenenamiento del catalizador, y un aumento de la selectividad a amonio.



## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1</b>	<b>OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROYECTO.....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Objetivos .....</i>	<i>1</i>
1.2	<i>Alcance .....</i>	<i>1</i>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
2.1	<i>Antecedentes y problemática.....</i>	<i>3</i>
2.1.1	Fuentes de contaminación de nitratos .....	3
2.1.2	Efectos de los compuestos nitrogenados sobre el medio ambiente y la salud ..	4
2.1.3	Normativa .....	4
2.1.4	Métodos de eliminación de nitratos en corrientes acuosas .....	5
2.2	<i>Reducción catalítica selectiva de nitratos .....</i>	<i>6</i>
2.2.1	Mecanismo .....	6
2.2.2	Catalizadores .....	8
<b>3</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>9</b>
3.1	<i>Planta de reducción catalítica selectiva de nitratos .....</i>	<i>9</i>
3.1.1	Esquema de la planta .....	9
3.1.2	Método operativo .....	10
3.2	<i>Planta de reducción y calcinación .....</i>	<i>12</i>
3.2.1	Esquema de la planta .....	12
3.2.2	Método operativo .....	13
<b>4</b>	<b>SÍNTESIS DE CATALIZADORES .....</b>	<b>15</b>
4.1	<i>Método.....</i>	<i>15</i>
4.1.1	Catalizadores soportados sobre óxidos convencionales.....	15
4.1.2	Catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. ....	16
4.2	<i>Caracterización.....</i>	<i>17</i>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>21</b>
5.1	<i>Método experimental.....</i>	<i>21</i>
5.1.1	Síntesis del catalizador .....	21
5.1.2	Reducción del catalizador .....	22
5.1.3	Reacción catalítica selectiva de nitratos .....	22
5.2	<i>Optimización de la RCSN para el catalizador Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>23</i>

5.2.1 Influencia del metal noble.....	23
5.2.2 Influencia del método de síntesis del catalizador.....	25
5.2.3 Influencia del % Sn .....	26
5.2.4 Influencia del % Pd .....	28
5.2.5 Influencia Tred.....	30
5.2.6 Influencia del pH.....	31
5.2.7 Influencia por la conductividad del agua .....	33
5.2.8 Influencia del soporte.....	34
5.2.9 Conclusiones de los resultados .....	36
<b>6 ESTUDIO CINÉTICO DE LA RSCN PARA EL CATALIZADOR PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>37</b>
6.1 <i>Mecanismo de reacción</i> .....	37
6.1.1 Métodos analíticos .....	37
<b>7 CONCLUSIONES .....</b>	<b>43</b>
<b>8 BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>45</b>
<b>9 GLOSARIO DE TÉRMINOS.....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXO A. TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN CORRIENTES ACUOSAS.</b>	<b>53</b>
<b>ANEXO B. FOTOS PLANTAS UTILIZADAS.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO C. RECTAS DE CALIBRADO CONTROLADOR DE FLUJO PRyC.....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO D. CÁLCULOS REALIZADOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES POR HUMEDAD INCIPIENTE.....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO E. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS .....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXO F. RESOLUCIÓN ANALÍTICA DEL ESTUDIO CINÉTICO. ....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO G. RESULTADOS ESTUDIO CINÉTICO RCSN. ....</b>	<b>79</b>



# 1 OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROYECTO

## 1.1 *Objetivos*

Este Proyecto Fin de Carrera (*PFC*) se ha realizado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (*INA*), dentro del Grupo de investigación en Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores, y ha sido financiado por el MICIIN y la DGA.

El presente *PFC* se centra en el estudio y optimización de la reacción de reducción catalítica selectiva de nitratos (*RCSN*) presentes en corrientes acuosas.

El objetivo fundamental de este trabajo es desarrollar un catalizador óptimo que sea estable, activo y, sobre todo, selectivo a la formación de nitrógeno molecular en la reacción de *RCSN*.

Para ello, se han seleccionado catalizadores bimetálicos de Pd-Sn, con distintas relaciones de ambos metales, soportados tanto en óxidos convencionales (alúmina y óxido de estaño), como en nanofibras de carbono o nanohíbridos de *CFNs*/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La metodología seguida en este proyecto para alcanzar el objetivo deseado se resume en los siguientes puntos:

- Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos (Pd-Sn) depositados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y *CFNs*.
- Ensayos catalíticos de la *RSCN* utilizando un reactor semi-continuo trifásico, para la medida de la actividad, selectividad y estabilidad.
- Modelado cinético de la *RSCN*, incluyendo las especies más importantes, así como la posible desactivación del catalizador.

## 1.2 *Alcance*

El alcance de este *PFC* se enmarca en el desarrollo de nuevas tecnologías catalíticas para la eliminación de compuestos contaminantes (nitratos) de aguas residuales. En última instancia se pretende obtener un método que sea más eficaz y barato que los actualmente vigentes.

Con el fin de presentar de forma ordenada el trabajo desarrollado en el presente *PFC*, éste se ha dividido en los siguientes apartados:

### Introducción

En este apartado se presentan los antecedentes y la problemática de los nitratos presentes en corrientes acuosas, su origen, la legislación que existe al respecto y los problemas medioambientales y sanitarios que originan. Se definen los distintos métodos existentes para su eliminación presentando sus ventajas e inconvenientes.

### Diseño experimental

Para la realización de los ensayos se han utilizados dos plantas en el laboratorio:

- i) una planta para llevar a cabo las etapas de reducción (activación) y calcinación de los catalizadores preparados

- ii) una planta donde se han hecho los ensayos de reducción catalítica selectiva de nitratos.

En este apartado se presentan ambas plantas, sus esquemas, sus componentes y el método operativo seguido en cada caso.

### Síntesis de catalizadores

Los catalizadores utilizados en los ensayos se han preparado mediante el método de impregnación por humedad incipiente, con impregnaciones por etapas. También se comentan las distintas técnicas de caracterización utilizadas y los resultados obtenidos.

### Resultados

En este apartado se presentan los distintos estudios realizados a la hora de optimizar los catalizadores y las condiciones de operación durante la RCSN. Fundamentalmente se ha estudiado la influencia del método de impregnación, la carga metálicas del catalizador, la temperatura de reducción de catalizador, el pH de la suspensión y la conductividad del agua.

### Estudio cinético de RCSN

A partir del mecanismo de reacción de los nitratos propuesto, se ha desarrollado y aplicado un modelo cinético que incluye las especies más importantes ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $(\text{NO}+\text{N}_2)$ ), así como la posible desactivación del catalizador.

### Conclusiones

Se exponen las conclusiones más relevantes a las que se ha llegado a partir del trabajo realizado. Se proponen también nuevas líneas de investigación futuras.

### Bibliografía

Incluye las principales referencias que se han consultado para la realización de este PFC.

### Anexos

Se incluyen diversos anexos con el fin de aclarar diferentes puntos de esta memoria, que no se han incluido en la memoria principal.

## 2 INTRODUCCIÓN

En este apartado se presenta la situación actual de contaminación por nitratos en corrientes acuosas, los problemas que esta contaminación causa tanto al medio ambiente como a los seres humanos y los métodos de eliminación utilizados hoy en día. Entre estos métodos en este *PFC* se ha seleccionado la reacción de reducción catalítica selectiva de nitratos, se explican los mecanismos propuestos para la *RCSN* y los estudios realizados para la optimización del proceso.

### 2.1 Antecedentes y problemática

#### 2.1.1 Fuentes de contaminación de nitratos

En los últimos años, se ha producido un aumento de la contaminación de nitratos en las aguas naturales a nivel mundial. El origen principal de este incremento en la contaminación, son diversas actividades humanas, que han interferido en el ciclo del nitrógeno sobrecargándolo, cómo se muestra en la figura 1.

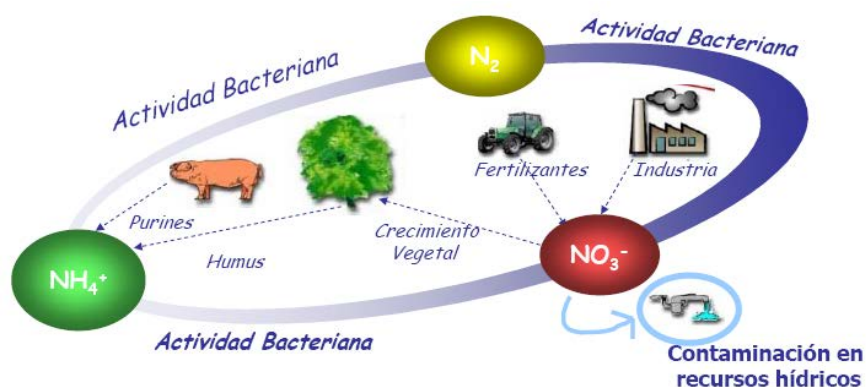


Figura 1. Esquema del ciclo del nitrógeno.

Destacan dentro de las fuentes de contaminación antropogénicas, la actividad industrial, la ganadera y la agrícola. Se ha incrementado la fabricación y uso de fertilizantes nitrogenados, que suponen una fuente de contaminación difusa de nitratos al pasar estos a las aguas superficiales, haciéndose muy difícil su control y su cuantificación. La ganadería intensiva (porcina, avícola) también incrementa el problema, ya que genera gran cantidad de residuos orgánicos con grandes cantidades de sustancias nitrogenadas susceptibles a convertirse en nitratos, forma termodinámicamente estable del nitrógeno combinado en los sistemas acuosos y terrestres oxigenados.

Además de las fuentes antropogénicas, la presencia natural de nitratos y nitritos en el ambiente proviene de fuentes naturales, (figura 1) aunque el aporte que suponen no es tan significativo.

### **2.1.2 Efectos de los compuestos nitrogenados sobre el medio ambiente y la salud**

El exceso de contaminación por compuestos nitrogenados, se manifiesta en una serie de problemas tanto a nivel medioambiental como en la salud de los seres humanos.

El principal problema en las aguas superficiales (ríos, lagos y embalses) es la eutrofización, este fenómeno provocado por un enriquecimiento de nutrientes de las aguas superficiales. Podría parecer que este hecho es positivo para el desarrollo de los seres vivos, sin embargo, puede constituir un problema ya que si existe un exceso de nutrientes se produce un crecimiento masivo de plantas y otros organismos. Cuando se da la proliferación de algas, llega un momento en el que el sistema se colapsa y no quedan nutrientes disponibles para que las algas sigan desarrollándose. A éste hecho hay que unir la proliferación en superficie de las cianofíceas, creando una capa superficial que impide la penetración natural de luz y el intercambio de oxígeno con la atmósfera. De esta forma, estos organismos no pueden seguir viviendo y mueren. El agua se vuelve turbia y verdosa, y aparecen bacterias aerobias que consumen el oxígeno de las aguas para oxidar la materia orgánica, la materia vegetal. Esto conlleva una disminución alarmante de los niveles de oxígeno disuelto en el sistema acuático y por lo tanto, la muerte de otros seres vivos, como los peces, por asfixia. Se llega, por tanto, a condiciones anaerobias y se desarrollan procesos fermentativos en los cuales se origina sulfhídrico y amoníaco, responsables de mal olor en estos sistemas acuáticos.

En cuanto al efecto que tienen los nitratos en la salud humana, se sabe que son perjudiciales para el consumo humano cuando la concentración de los mismos excede los 50 mg/l. Los compuestos de nitrato resultan dañinos para los seres humanos ya que en el organismo el nitrato se reduce en un paso intermedio a nitrito para posteriormente transformarse en amonio. El nitrito, es el causante del síndrome del bebé azul o metahemoglobinemia, una enfermedad potencialmente fatal en los niños menores de seis meses. Los nitritos transforman el hierro ferroso de la sangre en hierro férrico, de esta manera la hemoglobina de la sangre se transforma en metahemoglobina, que es incapaz de transportar el oxígeno en la sangre. Los principales síntomas del síndrome del bebé azul son dolor de cabeza, fatiga, insuficiencia respiratoria, falta de energía, diarreas, vómitos, posible shock, convulsiones y en casos graves la muerte. Un exceso de nitratos en el organismo también afecta especialmente a las mujeres embarazadas, ya que es común que los niveles de metahemoglobina suban del nivel normal (de 0.5% a 2.5%) hasta un 10% en la semana número 30 del embarazo. Por lo tanto, las mujeres embarazadas son particularmente susceptibles a la metahemoglobinemia.

### **2.1.3 Normativa**

Dentro de la legislación española, se encuentra actualmente en vigor el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. Se trata de una trasposición de la Directiva 91/676/CEE. Este RD 261/1996, tiene por objeto establecer las medidas necesarias para prevenir y corregir la contaminación de las aguas, continentales y litorales, causada por los nitratos de origen agrario, donde se identifican las zonas

afectadas y las vulnerables, se definen códigos de buenas prácticas y programas de acción. En el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, tanto si es directo como si es sometido a tratamiento previo. En la tabla 1 se resumen los niveles de concentración máxima admisible para el caso de nitratos, nitritos y amonio en aguas para el consumo humano.

**Tabla 1.** Máximos permitidos de sustancias nitrogenadas en agua de consumo humano.

<b>Compuesto</b>	<b>Máximo permitido (mg/l)</b>
<b>Nitratos</b>	50
<b>Nitritos</b>	0,1
<b>Amonio</b>	0,5

#### 2.1.4 Métodos de eliminación de nitratos en corrientes acuosas

Los tratamientos de eliminación de nitratos en corrientes acuosas se dividen en tres grandes grupos: físico-químicos, biológicos y catalíticos, tal y como se muestra en las tablas 2 y 3. Para mayor información de los tratamientos consultar *Anexo A*.

Los tratamientos físico-químicos se caracterizan por ser rápidos y reversibles, sin embargo, son métodos de separación y no de eliminación, por lo que requieren un tratamiento posterior para eliminar los nitratos. Por otro lado, presentan altos costes de instalación y explotación.

El tratamiento biológico es comprometido desde el punto de vista ambiental, tiene un coste moderado y alto rendimiento de operación. Sin embargo, este método no es el idóneo para el tratamiento de aguas para consumo humano por la alta carga de contaminación bacteriológica y de residuos orgánicos.

El tratamiento catalítico presenta ventajas frente al resto, ya que permiten optimizar la reacción de reducción selectiva catalítica de nitratos, favoreciendo la selectividad a nitrógeno, además de ser un método económicamente viable.

Por todo ello en este *PFC*, se selecciona como tratamiento para la eliminación de nitratos en agua, la reducción catalítica selectiva.

**Tabla 2.** Tratamientos de eliminación de nitratos.

<b>Tratamiento</b>	<b>Tipos</b>
<b>Físico-químico</b>	Intercambio iónico
	Ósmosis inversa
	Electrodialisis
<b>Biológico</b>	Desnitrificación anaerobia
<b>Catalítico</b>	Reducción catalítica selectiva

**Tabla 3.** Comparación entre los distintos tratamientos de eliminación de nitratos.

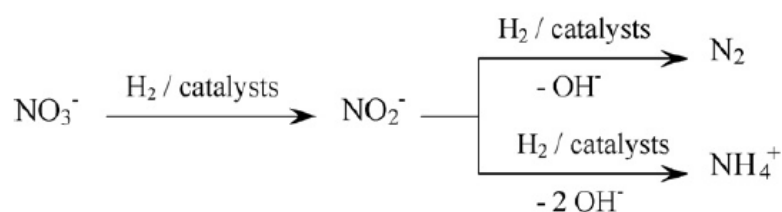
	<b>Intercambio iónico</b>	<b>Ósmosis inversa</b>	<b>Desnitrificación biológica</b>	<b>Reducción catalítica</b>
<b>Nitrato</b>	Absorbidos y concentrados	Concentrados	Transformados en N <sub>2</sub>	Transformados en N <sub>2</sub>
<b>Residuo</b>	Salmuera	Salmuera	Fango bacteriológico	Ninguno
<b>Aditivos químicos</b>	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + base	EtOH + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
<b>% eficiencia en agua purificada</b>	95-98%	75-80%	98%	98-100%
<b>Flexibilidad de operación</b>	Media	Media	Baja	Alta
<b>Consumo de energía</b>	Bajo	Alto	Media	Bajo
<b>Tipo de operación</b>	Regeneración periódica	Continuo	Continuo	Continuo
<b>Sensibilidad a la desactivación</b>	Media	Alta	Alta	Media
<b>Selectividad</b>	Baja	Baja	Alta	Alta
<b>Coste</b>	Medio	Alto	Alto	Bajo

## 2.2 Reducción catalítica selectiva de nitratos

Como ya se ha comentado, uno de los métodos más atractivos en la actualidad para la eliminación de nitratos en medio acuoso es la reducción catalítica selectiva (1) (2).

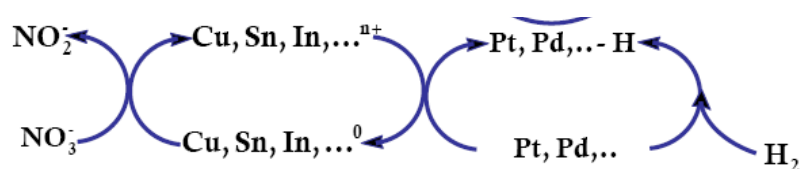
### 2.2.1 Mecanismo

En 1989, Vorlop y cols. (3) publicaron un trabajo pionero describiendo el mecanismo de eliminación de nitratos en agua, indicado en la figura 2. Demostraron que era necesario un catalizador bimetalico para reducir los nitratos, compuesto por un metal noble (Pt ó Pd) y otro metal que actúa como promotor (Cu, Ni, Fe, Sn, In, Ag), cuya función principal es la reducción catalítica de nitratos a nitritos.



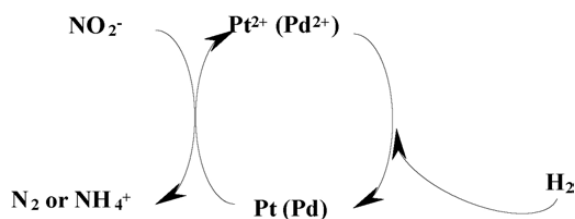
**Figura 2.** Esquema del mecanismo de reacción propuesto por Vorlop en 1989 (3).

La reducción de los nitratos a nitritos tal y como lo proponen Epron y cols (4), tiene lugar mediante un proceso redox en el que el Sn, se oxida. El papel del metal noble en esta etapa es la de mantener reducido al Sn para que pueda darse continuamente la reacción de reducción redox de los nitratos. Así mismo se reduce el Sn a través del hidrógeno que se adsorbe en la superficie de dicho metal noble. Se obtiene así un ciclo que puede esquematizarse de una manera sencilla, como muestra la figura 3.



**Figura 3.** Mecanismo propuesto por Epron y cols (4)

Sin embargo, investigaciones más recientes, indican que la reacción transcurre en dos etapas, la primera corresponde a la propuesta por Epron y cols. Añadiéndose a este la siguiente etapa que proponen Medina y cols. (5).



**Figura 4.** Mecanismo propuesto por Medina y cols.(5).

## 2.2.2 Catalizadores

### Metales

Desde que se demuestra la necesidad de utilizar catalizadores bimetálicos (3), se han ensayado diferentes mezclas metal noble-metal. Como metales nobles se han estudiado Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru e Ir (4) (6). Los mejores resultados se observan para el Pd y el Pt. Como metal promotor se han estudiado Cu, Ni, Sn, In, Co, y Zn (4) (7) (8) (9) (10). Aunque el Cu es el más estudiado de todos, Vorlop afirma (11) que el Sn es más selectivo que este hacia la formación de nitrógeno, aunque por otro lado Pintar (8) asegura que Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menos activo para reducir nitratos que el Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Otro parámetro importante relacionado con los metales presentes en el catalizador, es el ratio metal noble/metal, ya que influye en la actividad y selectividad del catalizador (12). Este comportamiento depende en gran medida del soporte utilizado, por lo que no se puede generalizar para todos los catalizadores (13) (14) (15) (16).

### Soporte

Por otro lado también crucial la elección del soporte, ya que sus propiedades físico-químicas (densidad, tamaño de partícula, porosidad, punto isoeléctrico, superficie específica, acidez, etc.) y su propia naturaleza (composición química) influyen notablemente en el proceso. Normalmente el soporte no es activo, como en el caso de la alúmina o las CFNs, pero actualmente algunos investigadores buscan soportes activos que ya incorporen un metal promotor que ayude al metal noble a la reducción de los nitratos, como es el caso de las hidrotalcitas (17) (18) y de la ceria (19).

Se han utilizado muchos tipos de soportes como sílice (SiO<sub>2</sub>) (20), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (12) (21), dióxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) (22), polímeros (13), pumita (15) dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) (23) (24) y carbón activado (5) (16) aunque el más utilizado es la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (4) (6) (7) (9) (10) (11) (23) (25) (26) (27). Algunos autores señalan la mayor actividad y estabilidad de catalizadores de carbón activo comparados con otros catalizadores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, todavía no tienen la actividad y selectividad necesarias para su uso en la práctica.

### Método de síntesis

Existen distintos métodos de preparación del catalizador. El método de síntesis del catalizador afecta en gran medida su actividad y selectividad siendo los principales métodos de preparación: impregnación por humedad incipiente (5) (9) (16), la impregnación húmeda (11) (17), la deposición-precipitación (11) (20) la reacción superficial controlada (11) (21) y el método sol-gel (22). Pintar (8) indica que para el caso de Pd-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los métodos de impregnación favorecen en mayor medida la formación de amonio frente a los otros.



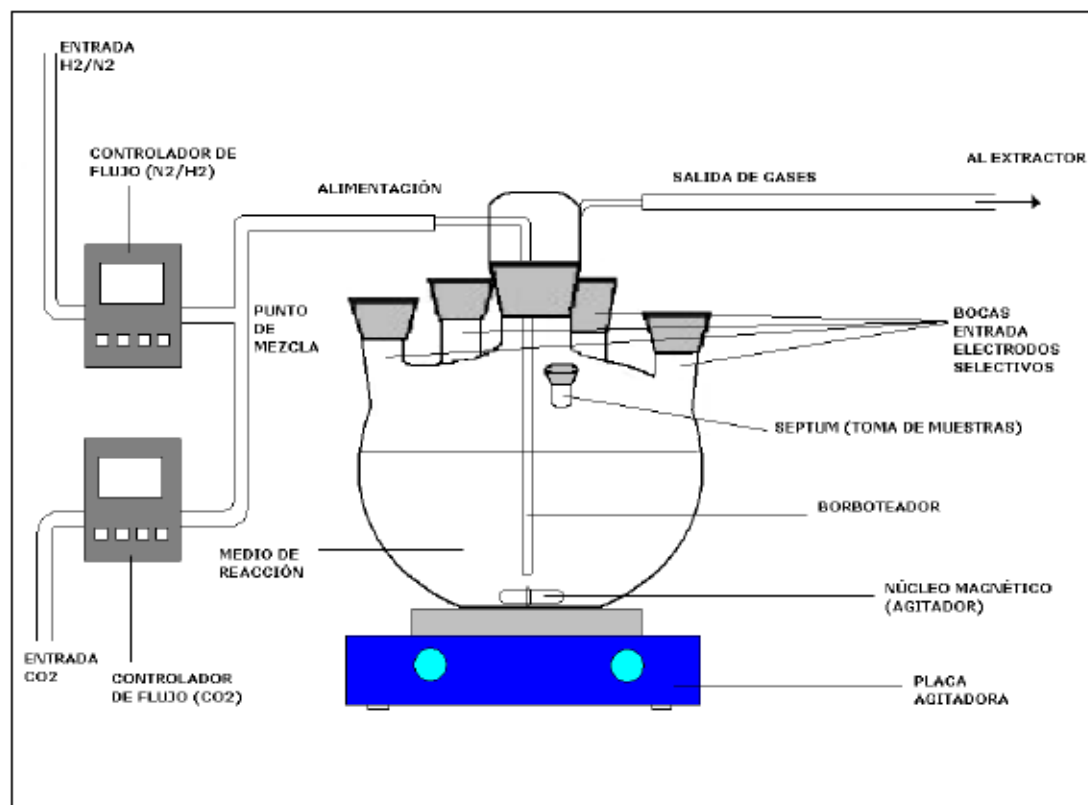
### 3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se describen a continuación las plantas utilizadas en la realización de este PFC: la planta de reducción catalítica selectiva de nitratos (PRCSN), y la planta de reducción y calcinación (PRyC). Se detalla también en método de operación de cada una de ellas.

En el Anexo B, se encuentran fotos reales de ambas planta.

#### 3.1 Planta de reducción catalítica selectiva de nitratos

##### 3.1.1 Esquema de la planta



**Figura 5.** Esquema de la planta de reducción catalítica selectiva de nitratos.

Como se observa en la figura 5, la planta consta principalmente de un reactor, dos controladores, un borboteador, una placa agitadora, electrodos selectivos, medidor en continuo y las uniones necesarias para el montaje y para asegurar que toda la instalación quede completamente hermética. La planta está instalada dentro de una vitrina de trabajo del laboratorio.

Se trata de un reactor de vidrio, con forma esférica, 1 L de capacidad y 5 bocas de entrada para colocar el borboteador, los electrodos para la medida en continuo tanto del pH, como de la concentración de nitratos, el septum, y una rosca para la entrada del catalizador.

En la boca central del reactor se encuentra el borboteador, por medio del cual entran y salen los gases al reactor. Antes de entrar al borboteador se mezclan las dos líneas de

gases en una sola, con una conexión en T. Una de la línea de gases es exclusiva para el dióxido de carbono, y en la otra se puede seleccionar entre nitrógeno e hidrógeno (ya que no se trabaja con ambos a la vez). Para seleccionar los gases se tienen una serie de válvulas. Todas las líneas se instalaron con tubería de nylon de 8 mm de diámetro. Los controladores permiten seleccionar los caudales de gases de trabajo de ambas líneas, con uno de ellos se controlan los flujos de nitrógeno e hidrógeno, y con el otro el flujo de dióxido de carbono. La salida de gases que también es única, está conectada a la campana extractora de la vitrina.

En la boca de menor tamaño se coloca un septum cuya función es poder introducir y sacar las muestras del medio de reacción. Para ellos se utiliza una jeringa. Se elige este método ya que asegura un medio hermético (imprescindible cuando se trabaja con hidrógeno).

Las otras tres bocas del reactor son bocas roscadas. En dos de ellas, y con ayuda de unos tapones agujereados que aseguran el medio hermético, se colocan el electrodo selectivo de nitratos, y el electrodo de pH. Ambos permiten el seguimiento de la evolución de la reacción en continuo mediante un software de almacenamiento de datos (Ión selectivo). Cabe destacar que este seguimiento en continuo se utiliza de forma cualitativa, ya que el funcionamiento de los electrodos no es muy fiable.

En la última boca se coloca un tapón. Por medio de este tapón se introduce el catalizador en el reactor.

El reactor se encuentra colocado sobre una placa agitadora (dentro del reactor se coloca el núcleo magnético correspondiente), y se sujeta por medio de pinzas.

### 3.1.2 Método operativo

1. Se introducen 600 ml de agua destilada en el reactor, junto con el núcleo magnético.
2. Se colocan en las bocas del reactor todo el material necesario.

El borboteador en la posición correcta (la entrada de gases conectada al tubo interno del borboteador). Previamente se ha untado con grasa especial las partes esmeriladas para un mejor ajuste. Se coloca la pinza de sujeción.

El septum.

Los electrodos, utilizando para ello los tapones herméticos correspondientes, y previamente limpiando ambos con agua destilada y secándolos.

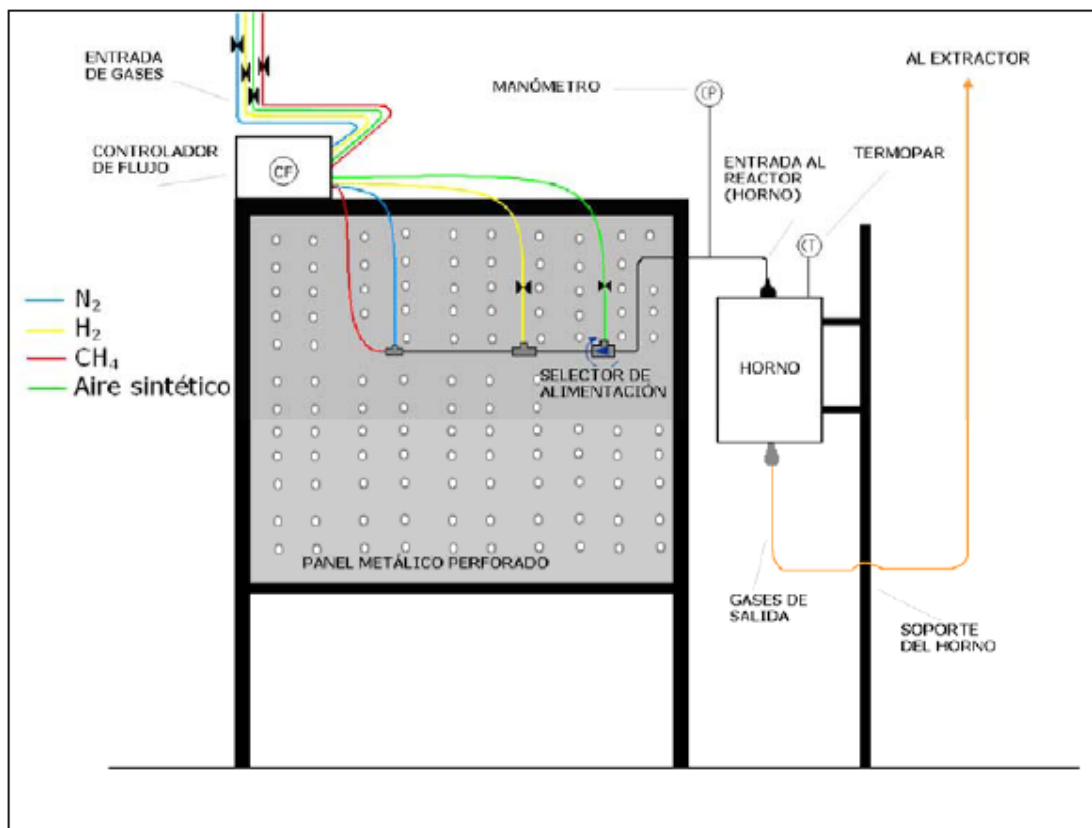
El tapón con rosca en la boca que queda libre.
3. Se conectan las líneas de entrada y salida de gases al borboteador.
4. Se comprueba que ambos controladores están en un caudal nulo.
5. Se abre la línea del nitrógeno. Las válvulas se abren del exterior hacia el reactor. Se selecciona por medio del controlador el caudal volumétrico necesario. Se purga el sistema durante 30 minutos con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente en el agua.
6. Transcurrido el tiempo de purga, se corta la entrada de gas al reactor. Se abre rápidamente el tapón roscado y con ayuda de un embudo de vidrio se introduce el catalizador. Es muy importante que esta parte del método operativo se haga lo más rápido posible, para evitar la entrada de aire al reactor. También es

importante que no queden restos de catalizador pegados en las paredes del reactor (para ello la utilización del embudo).

7. Se abre otra vez la entrada de gas al reactor y se conecta la agitación de la placa. Se deja unos minutos.
8. Se cambia el flujo de nitrógeno por hidrógeno, seleccionando el caudal necesario en el controlador. Se mantiene el flujo de hidrógeno durante una hora manteniendo la agitación hasta el final de la reacción. De esta manera en contacto con el hidrógeno se produce la pre-reducción del catalizador. Se elimina la capa de pasivación creada en la etapa de reducción del mismo, y además se consigue un medio saturado en hidrógeno.
9. Si el ensayo requiere el uso de dióxido de carbono, se abre la línea (comenzando por la válvula más exterior, hacia el reactor) y se selecciona el caudal con el controlador. Se dejan unos minutos para que se estabilice el pH del medio.
10. Se inyectan 25 ml de una disolución de 2500 ppm de nitratos, que equivale a una concentración inicial de reacción de 100 ppm. En el momento que se acaba de inyectar la muestra se pone en marcha el cronómetro para controlar el tiempo de reacción y el software para el seguimiento cualitativo.
11. Se extraen muestras de unos 10 ml del reactor en los tiempos de reacción seleccionados con ayuda de una jeringa. Instantáneamente el volumen de muestra de la jeringa se filtra en un viral.
12. Con las muestras filtradas, se realizan las medidas cuantitativas de nitrato, nitrito y amonio, con ayuda de los kits y del espectrofotómetro.
13. Cuando finaliza la reacción, se cierra la línea del dióxido de carbono. Se cierra la línea de hidrógeno, y se abre un flujo de nitrógeno para purgar nuevamente el sistema, seleccionando el caudal en el controlador. Se deja purgando durante media hora.
14. Tras el tiempo de purga, se cierran el nitrógeno y se apagan los controladores. Se quitan todas las conexiones de la boca del reactor, limpiándolas.
15. Se recupera el catalizador, filtrándolo. Se toma muestra del filtrado y se guarda todo el catalizador que ha quedado en el filtro para posteriores caracterizaciones.

## 3.2 Planta de reducción y calcinación

### 3.2.1 Esquema de la planta



**Figura 6.** Esquema de la planta de reducción y calcinación.

La planta se compone principalmente de un reactor, un horno, y controladores de temperatura y flujo de gases, junto con los materiales necesarios para unirlos y para asegurar que toda la instalación de la planta está libre de fugas (ya que se va a trabajar con hidrógeno en la misma). La planta está montada debajo de una campana de extracción (figura 6).

Las conexiones de los gases en toda la planta, se realizan a través de líneas de 1/8" de acero inoxidable. Se tienen cuatro líneas de gases que llegan al controlador de flujo de gases, (nitrógeno, hidrógeno, metano, aire). Para la reducción y calcinación de los catalizadores, se utilizan únicamente las líneas de nitrógeno e hidrógeno.

En el controlador mediante una serie de válvulas se selecciona el gas de trabajo. Para elegir el flujo se cuenta con rectas de calibrado para cada gas, que relacionan unas ruedas numeradas con flujos volumétricos (ver las rectas de calibrado en el Anexo C).

Del controlador, las líneas van hasta un selector de alimentación (válvula de tres vías) que evita que el aire pueda entrar en las líneas de metano o de hidrógeno produciendo mezclas inflamables residuales cuando se cierran las entradas de gases. Del selector de alimentación sale la línea de entrada al reactor.

El reactor es un lecho fijo y consiste en un tubo de cuarzo de 19 mm de diámetro y 54 cm de largo. Se monta en el interior de un horno. Y el lecho se sustenta con lana de vidrio. En el interior del reactor se coloca un termopar (conectado a su controlador) de tal manera que toque superficialmente la muestra de catalizador.

En la instalación también se encuentra un transductor de presión a la entrada del reactor para controlar la sobrepresión que se produce en el lecho fijo ya que en ocasiones, dependiendo de la pérdida de carga que genere, si es muy alta nos puede dar problemas de operación. Para ello también se evitará trabajar con cargas superiores a 1,5 g de catalizador ya que se ha comprobado que ocasionan problemas de operación por sobrecarga.

### 3.2.2 Método operativo

1. Se introduce la lana de vidrio en el reactor. Encima de la lana colocamos la muestra de catalizador que se quiere reducir.
2. Se cierra el reactor con sus conexiones superiores e inferiores y se sujeta con unas pinzas para poder colocarlo en el interior del horno.
3. Se abre la línea del nitrógeno, desde las válvulas exteriores hacia el reactor, y al llegar al controlador se selecciona un flujo de 100 mL/min que equivale a 75 en la numeración.
4. Se comprueban las fugas de todas las conexiones del reactor. En caso de que existan, se corta el flujo de gas y se vuelven a realizar las conexiones.
5. Se cierra la línea del nitrógeno y se abre la del hidrógeno, seleccionando un caudal de 100 mL/min, que equivale a 120 en la numeración. De esta manera comienza la reducción del catalizador.
6. Se programa el horno para que alcance mediante una rampa de temperatura de una hora la T<sub>red</sub> seleccionada, y para que luego permanezca dos horas a dicha temperatura. Posteriormente el horno se enfría hasta alcanzar unos 30°C.
7. Cuando se alcanza esta temperatura, se cambia el flujo de hidrógeno por nitrógeno manteniéndolo así unas doce horas. De esta manera se mantiene el catalizador en atmósfera inerte. Como los gases no son puros, ya que contienen trazas de oxígeno, se forma sobre la superficie del catalizador una capa de pasivado (óxido) que protege al resto de catalizador de oxidarse. Esta capa se elimina en la etapa número ocho del método operativo de la *PRCSN*.



## 4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

A continuación se describe el método utilizado para la síntesis de los catalizadores utilizados en los estudios de la reacción catalítica selectiva de nitratos. Los catalizadores utilizados son bimetálicos. Se ha utilizado como metal noble el Pd y el metal no noble seleccionado ha sido el Sn. Estos metales se han soportado sobre alúmina, y sobre nanofibras de carbono. También se ha sintetizado un catalizador de Pd soportado sobre el óxido SnO<sub>2</sub>.

### 4.1 Método

#### 4.1.1 Catalizadores soportados sobre óxidos convencionales.

Se han preparado los catalizadores Pd-Sn soportados sobre alúmina. La alúmina utilizada es  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spheralite 505, Procatalyse), con un área BET de 224 m<sup>2</sup>/g y con un tamaño de poro de 5  $\mu$ m.

El método de impregnación utilizado ha sido el método de humedad incipiente, con impregnaciones sucesivas. Este método consiste en disolver la cantidad de metal a impregnar en el mínimo volumen necesario de disolvente. En este caso se utilizó agua como disolvente. El volumen mínimo de poro obtenido experimentalmente es de 0,43 cm<sup>3</sup>/gr.

Cuando se realizan impregnaciones sucesivas, el problema es decidir que metal se impregna en primer lugar. Para comprobar la influencia que tiene el orden de impregnación de los metales se prepararon un gramo de catalizador por cada uno de estos dos métodos:

1. Método A: se impregna primero el metal no noble, Sn, y posteriormente el metal noble, Pd.
2. Método B: se impregna primero el metal noble, Pd, y posteriormente el metal no noble, Sn.

Los resultados de los ensayos realizados con estos dos métodos, que se presentan en el apartado 5.2.1, *Influencia del método de síntesis del catalizador*, concluyen que se dan mejores resultados impregnando primero el metal no noble y luego el noble. En el método B, el Pd queda encapsulado por el Sn, lo que se traduce en que la actividad del catalizador disminuye. Por lo tanto el resto de catalizadores, se han preparado mediante el método A.

El método operativo para realizar las impregnaciones sucesivas por humedad incipiente es el siguiente, (los cálculos necesarios se encuentran en el Anexo D):

1. Se calculan los gramos de sal precursora de estaño, necesarios para obtener un % de metal predeterminado en el catalizador, e.g. 1%.
2. Se pesan y se disuelven en agua hasta un volumen total de 0,645 mL.

3. Se pesa la alúmina necesaria, y se le añade gota a gota, mezclando con una espátula, la disolución anteriormente preparada, hasta que observamos que adquiere aspecto húmedo.
4. Se introduce en la estufa a unos 100°C, durante 2 horas
5. Se calcina en la mufla a 500°C durante 2 horas con una rampa de 10 °C/min.
6. Se realiza el mismo procedimiento de impregnación con la disolución de Pd.
7. Se seca en la estufa durante una hora.
8. Se calcina en la mufla a 500°C durante 2 horas con una rampa de 10 °C/min.
9. Se remueve el catalizador ya preparado con la espátula para dejarlo sin “grumos”, y se guarda en un viral etiquetándolo correctamente.

Con este método se han preparado los catalizadores indicados en la tabla 4.

**Tabla 4.** Catalizadores soportes óxidos, sintetizados durante el desarrollo del PFC.

<i>Fórmula</i>	<i>Método impregnación</i>	<i>Pd ó Pt (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>
<b><i>Pt1Sn0,6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	0,6
<b><i>Pd1Sn0,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	0,2
<b><i>Pd1Sn0,4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	0,4
<b><i>Sn0,4Pd1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	B	1	0,4
<b><i>Pd1Sn0,6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	0,6
<b><i>Pd1Sn0,8/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	0,8
<b><i>Pd1Sn1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	1
<b><i>Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	1,2
<b><i>Pd0,6Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	0,6	1,2
<b><i>Pd2Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	2	1,2
<b><i>Pd4Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	4	1,2
<b><i>Pd1SnO<sub>2</sub></i></b>	A	1	

#### 4.1.2 Catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono.

En primer lugar se realizó la síntesis del catalizador necesario para el crecimiento de las CFNs: 8,5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, partiendo de la sal precursora de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O y con la misma alúmina descrita en el apartado anterior. La síntesis se realizó por el método de humedad incipiente. Una vez sintetizado el catalizador, se secó en la estufa durante 2 horas a 100°C y se calcinó a 500 °C durante 2 horas.

Sobre este catalizador se crecieron las CFNs utilizando una termobalanza (CI Electronics, UK) y siguiendo las siguientes etapas:



1. Calentamiento hasta 550 °C en con QN<sub>2</sub> = 100ml/min, a 10 °C/min.
2. Reducción a 550 °C, 1 hora, con una mezcla H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (1:1); Q<sub>total</sub> = 100ml/min.
3. Calentamiento de 550 °C a 600 °C con QN<sub>2</sub> = 100ml/min, a 10 °C/min.
4. Crecimiento a 600°C con una mezcla C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> (1:1), Q<sub>total</sub> = 100ml/min, 3 horas.
5. Enfriamiento hasta temperatura ambiente con QN<sub>2</sub> = 100 ml/min

Una vez sintetizadas las nanofibras se procedió a la funcionalización de las mismas mediante ataque químico de su superficie para crear grupos funcionales que sirvan de anclaje para los metales (Pd, Sn) que componen la fase activa del catalizador. La funcionalización se realizó con HNO<sub>2</sub> al 65% durante 24 h, en continua agitación. Una vez funcionalizadas se procedió al lavado de las mismas hasta pH neutro. Posteriormente se secaron en la estufa a 100 °C durante 2 horas.

El procedimiento de impregnación de los catalizadores bimetalicos Pd-Sn sobre este soporte fue el mismo que para el caso de los catalizadores de alúmina, con la diferencia que se utilizó como disolvente en el método de humedad incipiente el etanol y la calcinación se realizó en atmósfera inerte (sin O<sub>2</sub>), con una corriente de N<sub>2</sub> de 100 ml/min y 350 °C durante 2 horas.

Los catalizadores sintetizados se muestran en la tabla 5.

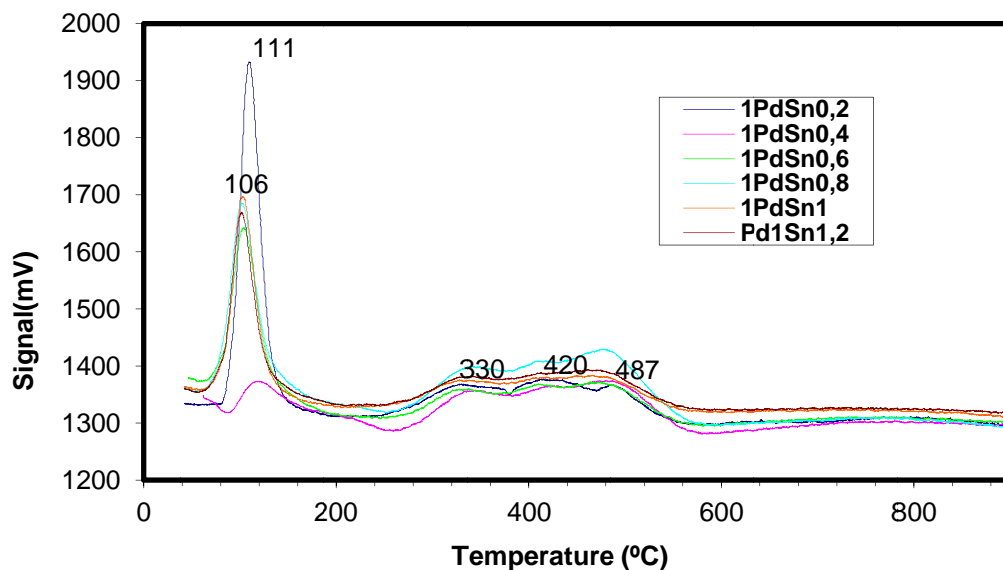
**Tabla 5.** Catalizadores CFNs sintetizados.

<b>Fórmula</b>	<b>Método impregnación</b>	<b>Pd ó Pt (%peso)</b>	<b>Sn (%peso)</b>
<b>Pt1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	A	1	1,2
<b>Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	A	1	1,2

## 4.2 Caracterización

Tanto los catalizadores sintetizados como los recuperados tras la reacción, han sido caracterizados por diferentes técnicas como: SEM-EDS, TEM, TPR, XRD, XPS.

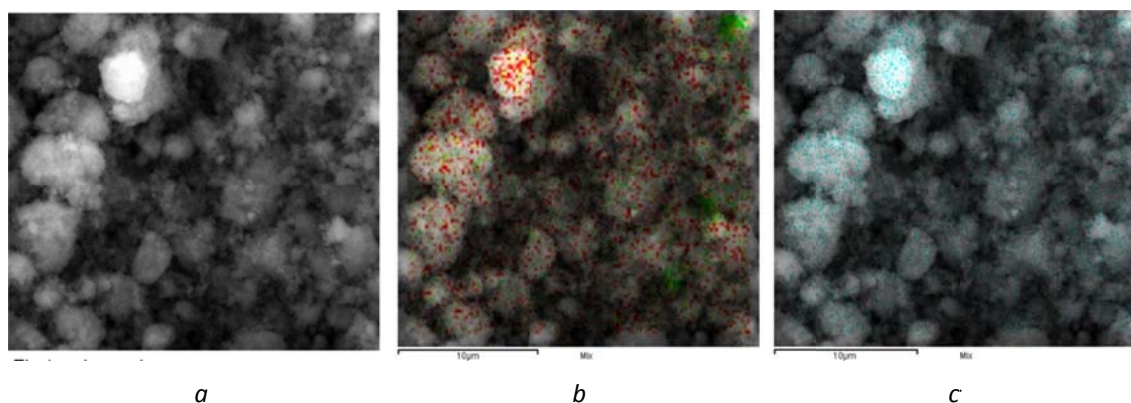
La figura 7 muestra los resultados de caracterización por temperatura programada de reducción (TPR) de distintos catalizadores. Para ello se ha usado el equipo Chem-BET Pulsar (Quanchrome Instruments) con un caudal de H<sub>2</sub>= 2,4 ml/min. El primer pico (106-111 °C) corresponde a la temperatura de reducción del Pd y el segundo (a partir de 330 °C) a la del Sn.



**Figura 7.** Resultados de TPR para distintos catalizadores Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En esta figura se observa como aparecen claramente diferenciados los picos de reducción del Pd (baja temperatura) y de Sn, en el intervalo de 330 a 490 °C. El aumento de la carga de Sn provoca una ligera disminución de la temperatura e reducción de Pt, lo que indica un cierto grado de interacción entre ambos metales. Los tres picos de reducción de Sn se han asignado a las distintas etapas de reducción del Sn<sup>+4</sup> hasta Sn<sup>+2</sup>.

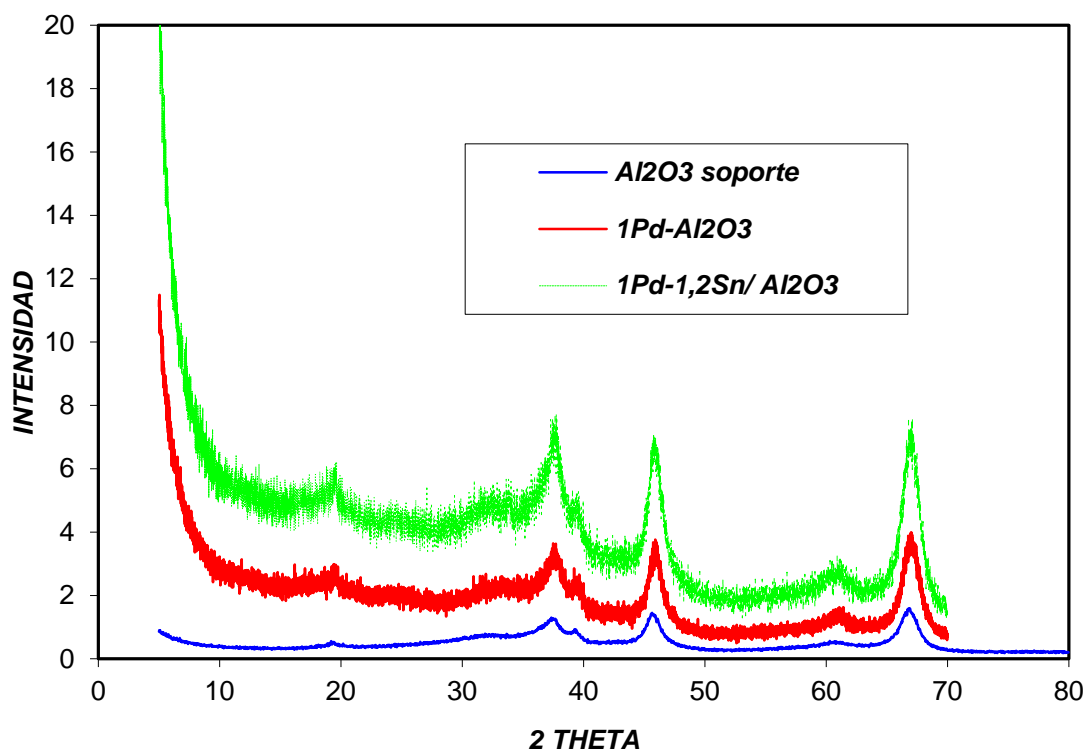
En la figura 8 se muestran las imágenes tomadas con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para el catalizador 1% Pd-0,4% Sn/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando el equipo (modelo FEI FEC F-Inspect). La figura 8.a muestra una imagen SEM del catalizador fresco. Realizando un mapping de la misma mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de energía (EDS), se observa, en la figura 8.b, donde se encuentran los metales: los puntos rojos corresponden al Pd y los verdes al Sn, observándose una gran dispersión de los mismos



**Figura 8.** Imágenes de SEM para el catalizador Pd1Sn0,4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) catalizador fresco, b) dispersión Pd (puntos rojos) y Sn (puntos verdes), c) presencia de cloruro en el catalizador (puntos azules).

Otro elemento presente en el catalizador es el Cl<sup>-</sup> (Figura 8.c), procedente de las sales precursoras de los metales: SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> utilizados en la síntesis. El cloro presente en el catalizador hace disminuir la basicidad del mismo, favoreciendo la selectividad al compuesto deseado (N<sub>2</sub>).

Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado es un "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40 Kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuKα<sub>1,2</sub>. Los datos se han recogido de 2θ de 5° a 80° con pasos de 0.03° t=1s/step y a temperatura ambiente. En la figura 9 se puede observar los resultados de XRD obtenidos para los catalizadores calcinados, donde se aprecian los picos correspondientes a los óxidos de Pd, Sn y Al.

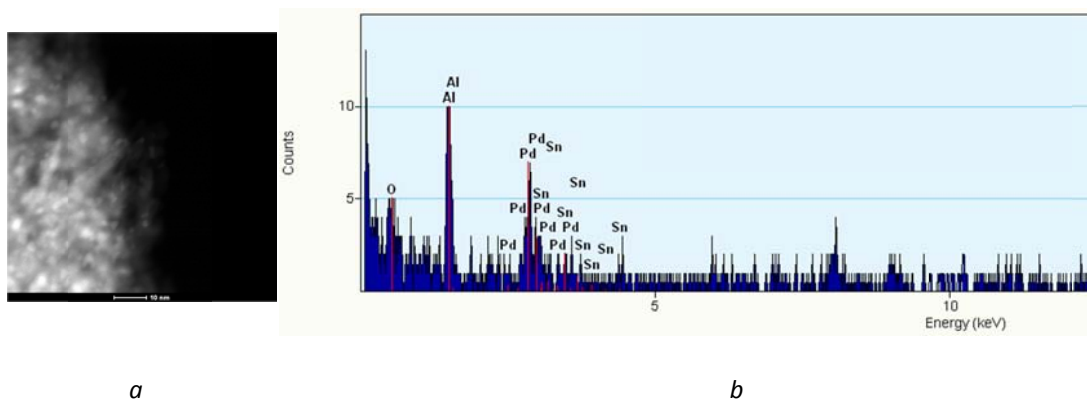


**Figura 9.** Datos XRD para catalizadores calcinados.

La determinación de la superficie específica del catalizador se realizó con el equipo Nova 2200e (Surface area & Pore size analyzer, Quantachrome Instruments), obteniendo las siguientes áreas B.E.T:

- 224 m<sup>2</sup>/g para el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 222 m<sup>2</sup>/g para el catalizador Pd<sub>1</sub>Sn<sub>1,2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) utilizando un microscopio electrónico de alta resolución TECNAI F30 (200-300 KeV) y un detector HAADF, permitió observar, como se muestra en la figura 10, la dispersión y presencia de los metales en el soporte de alúmina.



**Figura 10.** a) Imagen de TEM para catalizador Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. b) Presencia de Pd-Sn en el soporte mediante EDS.

## 5 RESULTADOS

En este apartado de la memoria, se presenta el método experimental que se ha seguido en el desarrollo de los experimentos llevados a cabo con los distintos catalizadores, los principales resultados que se han obtenido en dichos experimentos y la discusión de estos resultados.

### 5.1 Método experimental

#### 5.1.1 Síntesis del catalizador

El primer paso es la síntesis de los distintos catalizadores que se van a utilizar para realizar los ensayos, en este caso se trata de catalizadores bimetálicos de Pd-Sn soportados en Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y en nanofibras de carbono (CFNs).

Las metodologías utilizadas en estas síntesis, se encuentran desarrolladas en el apartado anterior de esta memoria. A continuación, se presenta una tabla con todos los catalizadores que se han sintetizado durante la realización del presente PFC.

**Tabla 6.** Catalizadores, sintetizados durante el desarrollo del PFC.

<i>Fórmula</i>	<i>Método impregnación</i>	<i>Pd ó Pt (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>
<i>Pt1Sn0,6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,6
<i>Pd1Sn0,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,2
<i>Pd1Sn0,4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,4
<i>Sn0,4Pd1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	B	1	0,4
<i>Pd1Sn0,6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,6
<i>Pd1Sn0,8/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,8
<i>Pd1Sn1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	1
<i>Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	1,2
<i>Pd0,6Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	0,6	1,2
<i>Pd2Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	2	1,2
<i>Pd4Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	4	1,2
<i>Pd1SnO<sub>2</sub></i>	A	1	
<i>Pt1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	1,2
<i>Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	1,2

### 5.1.2 Reducción del catalizador

Antes de utilizar el catalizador en la planta de reducción catalítica selectiva de nitratos es necesaria la reducción del mismo. Para ello, se dispone de la planta de reducción y calcinación (ver apartado 3.2 *Planta de reducción y calcinación*) donde se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Purga con nitrógeno.  $Q_{N_2} = 100$  mL/min, 10 min.
2. Reducción con hidrógeno.  $Q_{H_2} = 100$  mL/min. Aumento de la  $T^a$  durante 1 h, hasta alcanzar la  $T_{red}$ , se mantiene durante 2 h la  $T_{red}$ , enfriamiento hasta los 30°C.
3. Pasivado superficial con nitrógeno.  $Q_{N_2} = 100$  mL/min, 12 h a temperatura ambiente.

### 5.1.3 Reacción catalítica selectiva de nitratos

Una vez transcurrido el tiempo de pasivado superficial del catalizador, se lleva a cabo la *RCSN* en la planta diseñada para este fin. En el *apartado 3.2.2* de esta memoria se explica detalladamente el método de operación de la planta. Como resumen:

1. Se carga el reactor con 600 mL de agua destilada.
2. Purgar con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente en el agua.  $Q_{N_2} = 400$  mL/min, 30 min.
3. Introducir en el reactor el catalizador, intentando para ello que el tiempo de contacto de éste con la atmósfera, sea el menor posible para evitar la oxidación del mismo y la entrada de oxígeno dentro del reactor.
4. Agitación magnética: 750 rpm
5. Reducir con hidrógeno.  $Q_{H_2} = 200$  mL/min, 1 h.
6. Introducir a través del septum una muestra concentrada de nitratos (25 mL; 2500 ppm) con el objeto de que la concentración de partida de nitratos sea 100 ppm.
7. Tomar 10 mL de muestra a distintos tiempo de reacción
8. Filtrado de las alícuotas tomadas para su posterior análisis mediante espectrofotometría VIS (ver *Anexo E*).

Para cada muestra tomada, la conversión de nitratos y la selectividad a nitritos y amonio se calculan mediante las siguientes expresiones.

$$X_A(\text{conversión de } A) = \frac{\text{moles de } A \text{ reaccionados}}{\text{moles de } A \text{ iniciales}} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{\nu_A \cdot \text{moles de } i \text{ formados}}{\nu_i \cdot \text{moles de } A \text{ reaccionados}} \quad ; \quad i = NO_2^-; NO_4^+ \quad (2)$$

Dada la dificultad de analizar “*in situ*” el N<sub>2</sub> y el NO, partir de estos datos y mediante un balance de materia, se calcula la Selectividad a (NO+N<sub>2</sub>) como:

$$S_{(NO+N_2)} = 1 - S_{NO_2^-} - S_{NO_4^+} \quad (3)$$

## 5.2 Optimización de la RCSN para el catalizador Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para llevar a cabo la optimización de la RCSN se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros. A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada uno de ellos en forma de curvas donde se representan, conversión nitratos vs tiempo y selectividad vs conversión de nitratos para diferentes catalizadores Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A la hora de realizar los estudios se ha trabajado con las condiciones experimentales indicadas en la tabla 7.

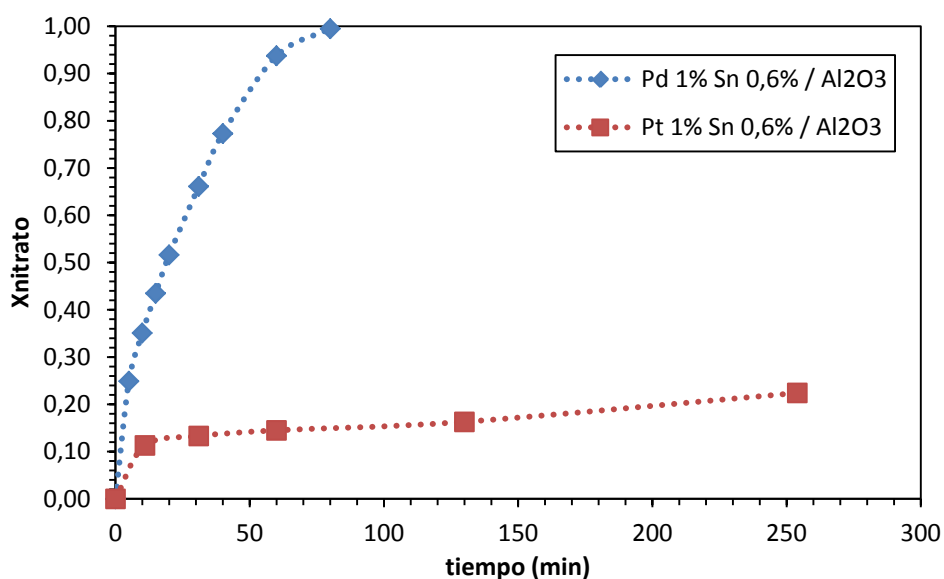
**Tabla 7.** Condiciones experimentales generales de los ensayos.

<b>Condiciones de operación</b>	
<b>Carga de catalizador:</b>	1 g/L
<b>Volumen de reacción:</b>	625 ml
<b>Concentración inicial nitratos:</b>	100 ppm
<b>Agitación:</b>	750 rpm
<b>Temperatura:</b>	$T_{amb} = 25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
<b>Presión:</b>	$P_{atm} = 1\text{bar}$
<b>pH:</b>	4-6

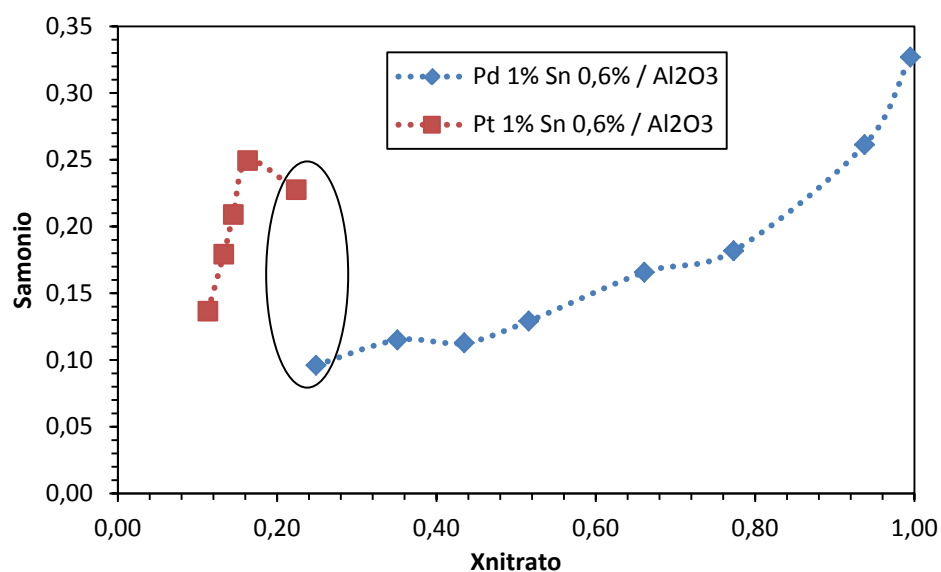
### 5.2.1 Influencia del metal noble

En una experiencia preliminar se ha comparado la actividad y selectividad de los dos metales más utilizados como catalizadores en este proceso, como son el Pt y el Pd. Ambos catalizadores se prepararon por el mismo métodos de impregnación sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la misma carga de metal noble (1%), y un 0.6% de Sn. Las temperaturas de reducción de ambos catalizadores han sido de 250 °C para el de Pd y de 300 °C para el de Pt. En ambos casos, para mantener constante el pH durante la reacción, se ha utilizado una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 100/200.

En la siguiente figura 11, se muestra la evolución de la conversión de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a lo largo del tiempo. Estos resultados, indican, que en las condiciones de operación utilizadas, el Pt es un metal mucho menos activo que el Pd, puesto que al cabo de 4 horas solamente se ha alcanzado una conversión del 25%, mientras que el catalizador de Pd se alcanza conversión casi completa al cabo de 90 minutos.



**Figura 11.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia metal noble.



**Figura 12.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia metal noble.

Por otra parte, al calcular la selectividad a amonio (producto no deseado) de ambos metales, en la figura 12 se muestra que para una misma conversión de nitratos el catalizador con Pt es mucho más selectivo a la formación de amonio. En definitiva, el catalizador de Pd-Sn es más activo y más selectivo a nitrógeno que el de Pt-Sn, por lo que se ha elegido para el estudio y optimización de este proceso.



### 5.2.2 Influencia del método de síntesis del catalizador.

Para ello se han utilizado los catalizadores indicados en la tabla 8, en las siguientes condiciones:

$$T_{\text{red}} = 250^{\circ}\text{C}$$

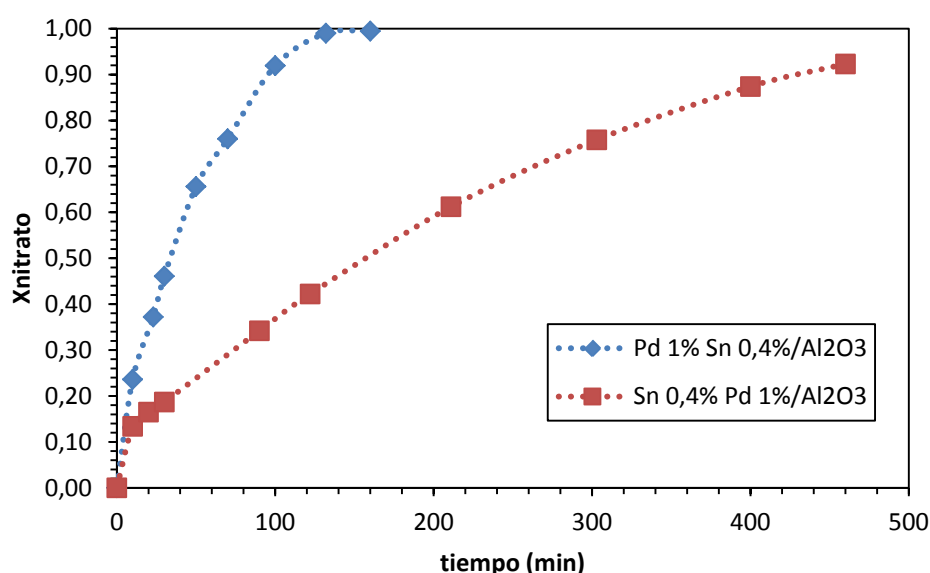
$$\text{H}_2/\text{CO}_2 = 100/200$$

**Tabla 8.** Catalizadores CFNs sintetizados.

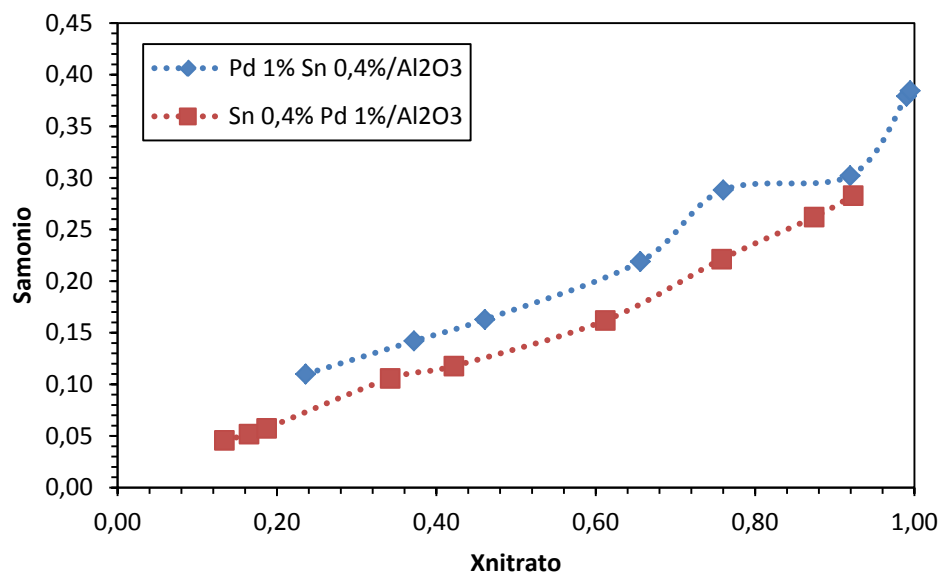
<i>Fórmula</i>	<i>Método impregnación</i>	<i>Pd ó Pt (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>
<b><i>Pd1Sn0,4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	A	1	0,4
<b><i>Sn0,4Pd1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	B	1	0,4

Como se ha mencionado anteriormente, en el método A se impregna primero el metal no noble, Sn, y posteriormente el metal noble, Pd; y en el método B, se impregna primero el metal noble, Pd, y posteriormente el metal no noble, Sn.

Como se muestra en la figura 13, por el método de impregnación A el catalizador presenta una menor actividad catalítica que el método B. Esto se debe a que en el primer caso, el Pd queda cubierto por las partículas de Sn, lo que se traduce en una reducción de la actividad del catalizador, como muestra el cambio de pendiente de la curva de conversión-tiempo debido a la desactivación del catalizador. En el caso del método A, se alcanza una conversión del 99% a los 130 min, mientras que en el método B, a los 460 min sólo se ha alcanzado un 92%.



**Figura 13.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia método impregnación.



**Figura 14.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia método impregnación.

En cuanto a la selectividad a amonio, como muestra la figura 14, aunque los resultados son un poco mejores en el caso del método B, cuando se llegan a conversiones del 90%, no se aprecian diferencias muy significativas. Por lo que, para futuros experimentos seleccionamos el método A de impregnación; primero se impregna el metal no noble, Sn, y posteriormente el metal noble, Pd.

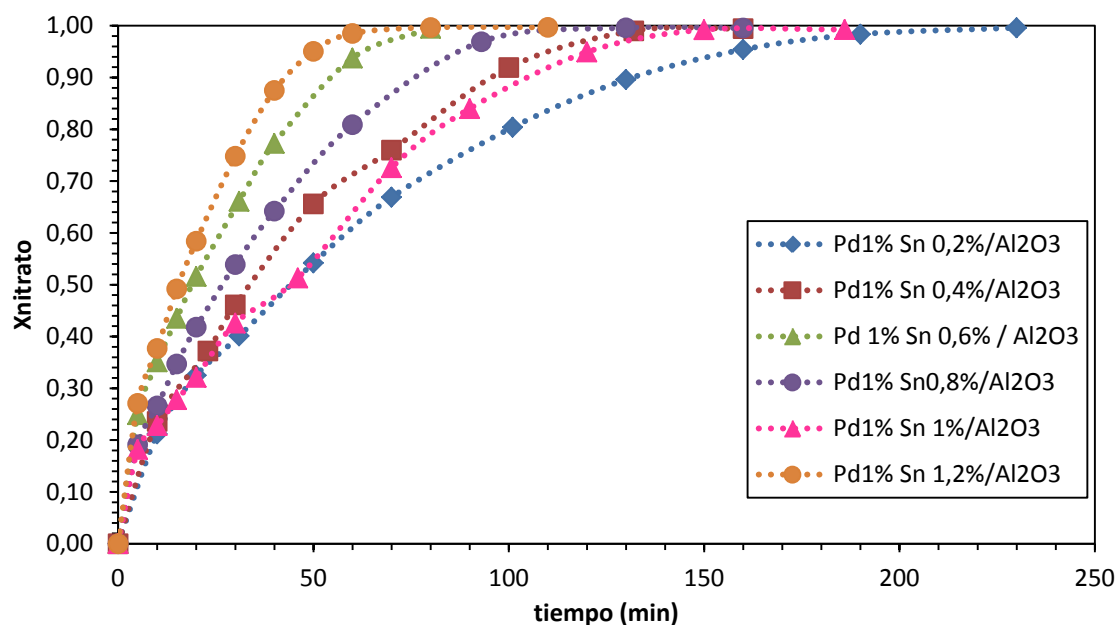
### 5.2.3 Influencia del % Sn

Se han estudiado el efecto de la carga de Sn sobre la actividad y la selectividad de la RCSN. En todos los caso las condiciones de operación han sido: Tred = 250°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 100/200. Se han estudiado los siguientes catalizadores indicados en la tabla 9:

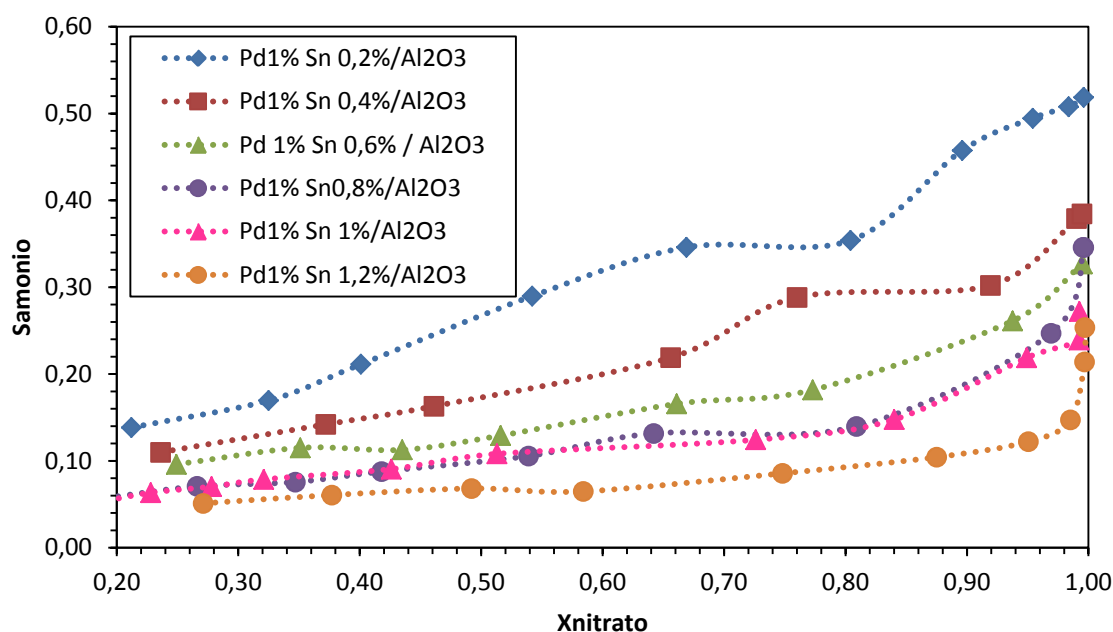
**Tabla 9.** Catalizadores utilizados para el estudio de la influencia de la carga de Sn en el catalizador.

<i>Fórmula</i>	<i>Método impregnación</i>	<i>% Pd (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>
<i>Pt1Sn0,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,2
<i>Pd1Sn0,4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,4
<i>Pd1Sn0,6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,6
<i>Pd1Sn0,8/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	0,8
<i>Pd1Sn1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	1
<i>Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	A	1	1,2

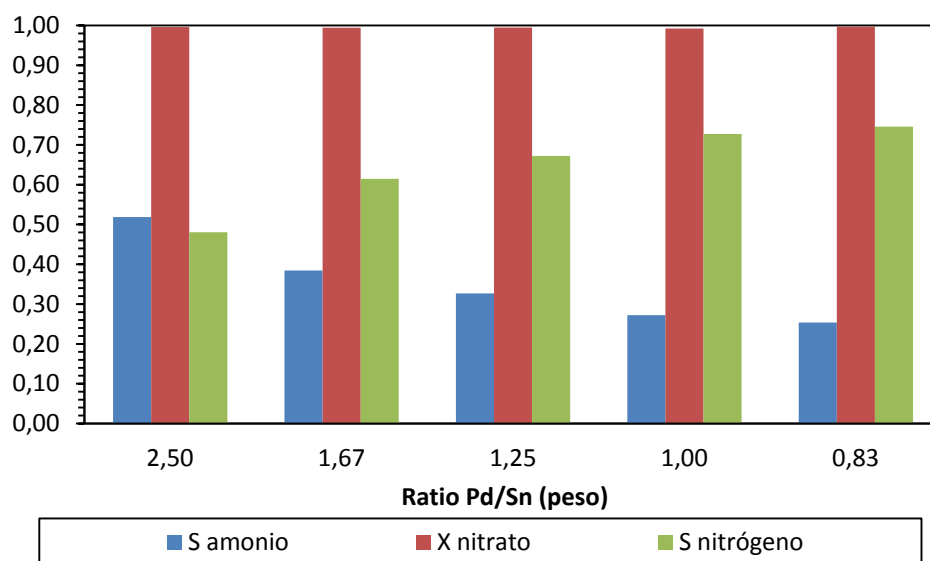
En la figura 15 se muestra la influencia de la carga de Sn sobre la conversión de nitratos, observándose que, en general, al aumentar la carga de Sn, aumenta la actividad del catalizador. Más importante aún que el resultado de conversión, es el de selectividad a amonio mostrada en la figura 16. En esta figura se compran las selectividades a amonio de los distintos catalizadores para el mismo nivel de conversión. Claramente el mejor catalizador es el del 1,2% de Sn. Para cargas superiores de Sn, no se observa aumento de actividad ni variaciones significativas de selectividad.



**Figura 15.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia carga metal no noble, Sn.



**Figura 16.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia carga metal no noble, Sn.



**Figura 17.** Influencia de distintas variables en función del ratio Pd/Sn (peso) para los tiempos finales de reacción.

En la figura 17 se representan los datos de conversión y selectividad al final de la reacción en función de la relación Pd/Sn (en peso). Se observa que la selectividad al producto deseado, N<sub>2</sub>, aumenta con la carga de Sn. Se concluye, por tanto, que el catalizador con un 1,2% en peso de Sn es el mejor, en cuanto a actividad y selectividad, de los estudiados, así que de aquí en adelante se trabajará con catalizadores con 1,2% en peso de Sn.

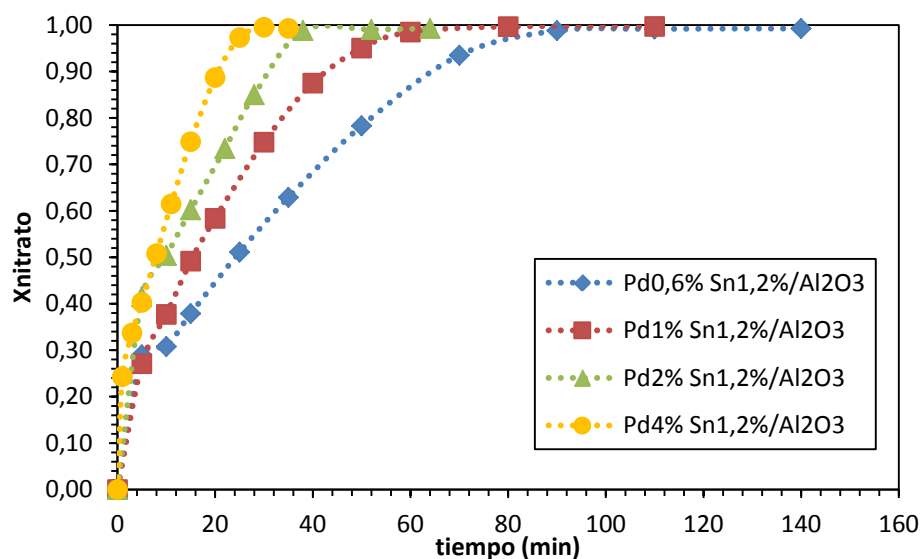
#### 5.2.4 Influencia del % Pd

En este apartado se estudia el efecto de la cargas de Pd sobre la actividad y selectividad. En todos los casos, las condiciones de los ensayos son: Tred = 250°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 100/200. Se han estudiado los catalizadores indicados en la tabla 10:

**Tabla 10.** Catalizadores utilizados para el estudio de la influencia de la carga de Pd en el catalizador.

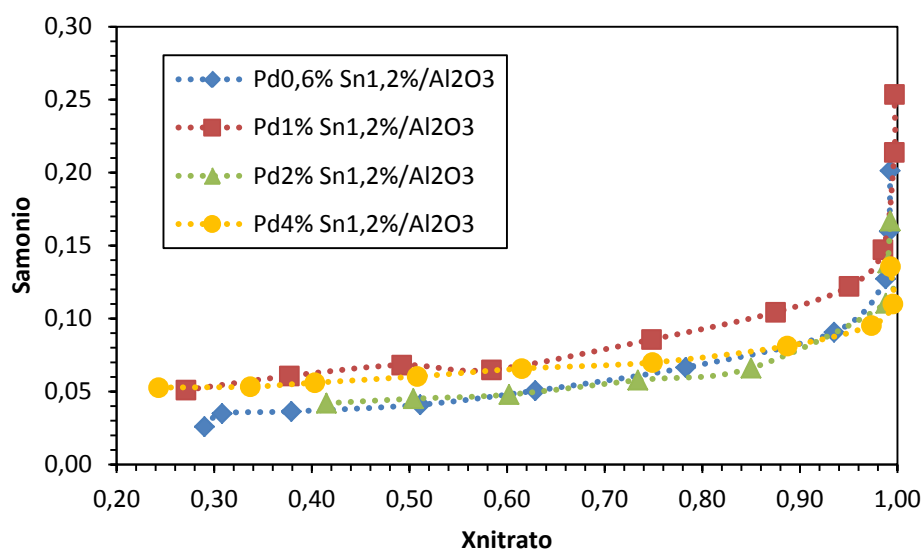
Fórmula	Método impregnación	% Pd (%peso)	Sn (%peso)
<i>Pd</i> 0,6 <i>Sn</i> 1,2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	0.6	1,2
<i>Pd</i> 1 <i>Sn</i> 1,2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	1	1,2
<i>Pd</i> 2 <i>Sn</i> 1,2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	2	1,2
<i>Pd</i> 4 <i>Sn</i> 1,2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	4	1,2

En las figuras 18 y 19 se presentan los datos de conversión y selectividad a amonio mostrados por los 4 catalizadores estudiados.



**Figura 18.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia carga metal noble, Pd.

Se observa que al aumentar la carga de Pd aumenta la actividad del catalizador figura 18. No obstante, el aumento del contenido en Pd no se traduce en una mejora significativa de la selectividad, figura 19, especialmente a altas conversiones, lo que se encuentra que el catalizador de Pd (1%) es el que, en términos globales presenta el mejor rendimiento a nitrógeno.

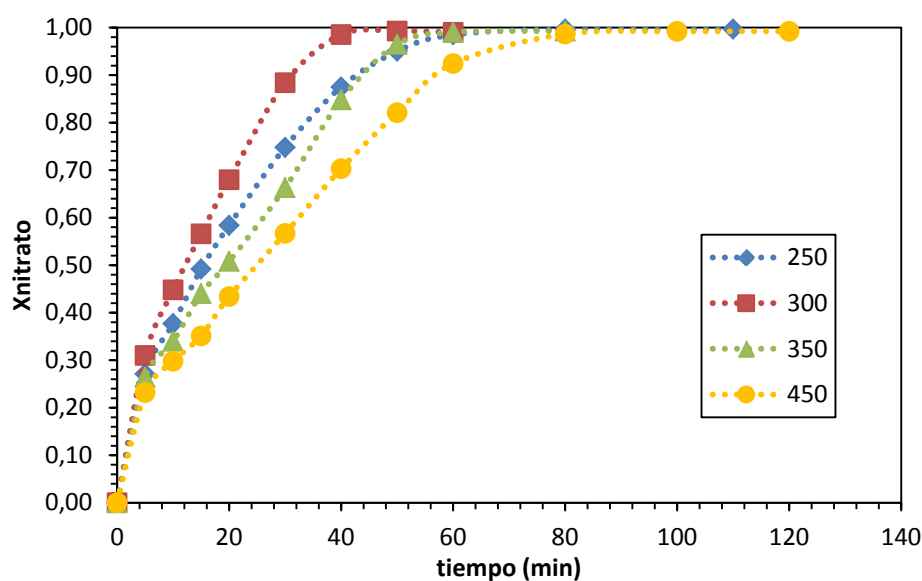


**Figura 19.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia carga metal noble, Pd.

### 5.2.5 Influencia Tred

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la temperatura de reducción en la RCSN, se han realizado ensayos con catalizadores de cargas en peso del 1% en Pd y 1,2 % en Sn, con una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 100/200. Las temperaturas de reducción estudiadas han sido: 250 °C, 300 °C, 350 °C y 450 °C.

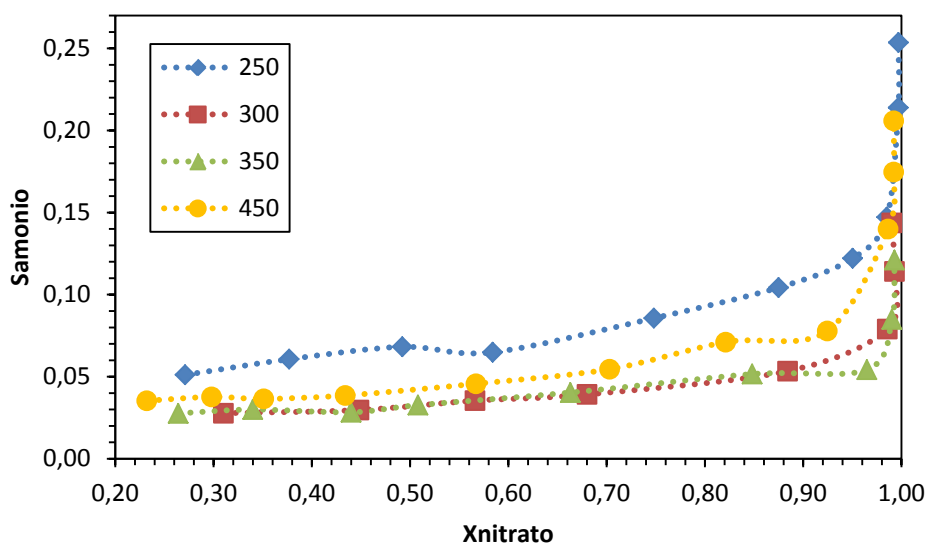
Para todas las temperaturas estudiadas, tal y cómo se muestra en la figura 20, se alcanzan conversiones de nitrato del 99% en tiempos inferiores a dos horas, siendo la temperatura donde se alcanza una mayor conversión en menor tiempo, la correspondiente a 300°C



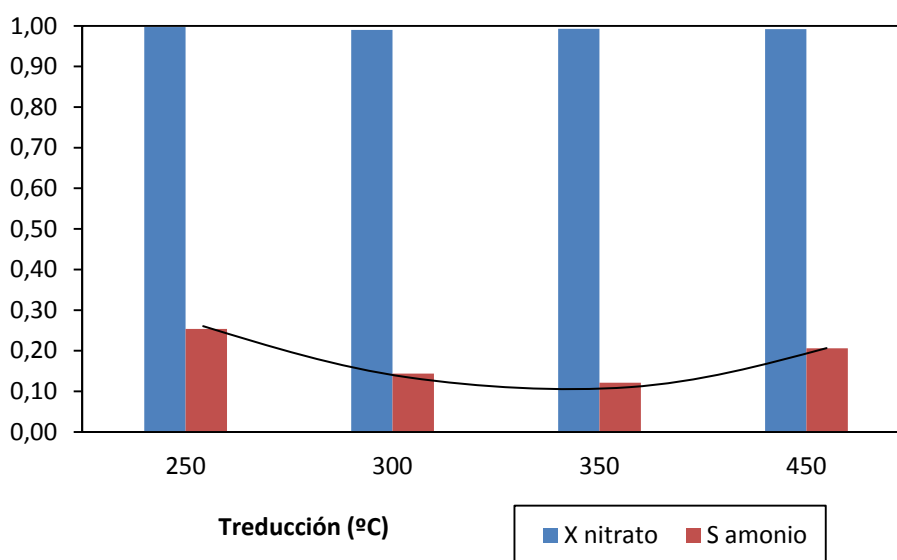
**Figura 20.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia temperatura reducción.

En cuanto a la influencia que presenta la temperatura de reducción en la selectividad de los catalizadores a la formación de amonio, como se muestra en las figuras 21 y 22, encontramos un óptimo, con la mínima formación de amonio, a una temperatura cercana a los 350°C.

Por tanto, la temperatura óptima de reducción del catalizador estaría entre los 300-350°C, tanto por debajo como por encima de esta, se aumenta en casi un 10% la selectividad a amonio del catalizador, disminuyendo su actividad.



**Figura 21.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia temperatura reducción.



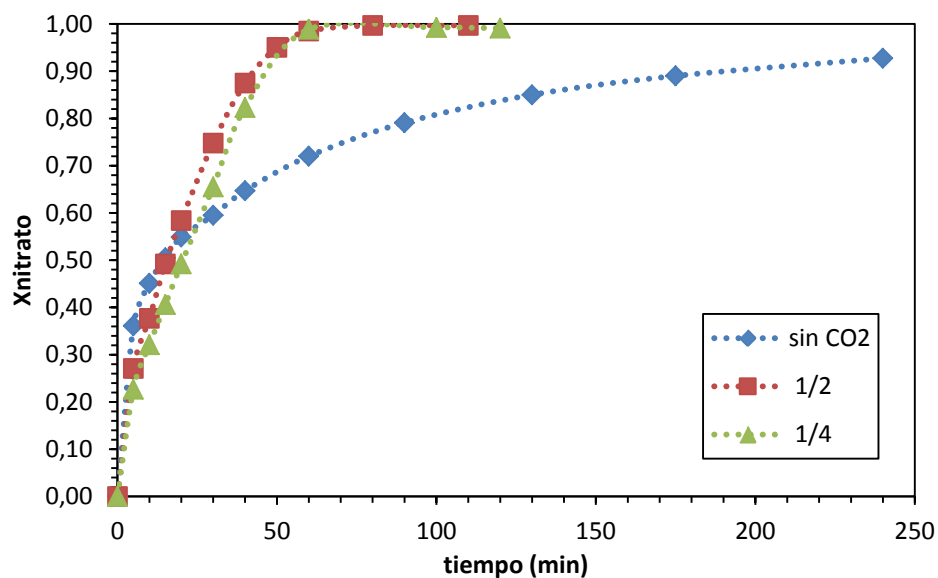
**Figura 22.** Influencia de varias variables en función de la temperatura de reducción para tiempos finales de reacción.

### 5.2.6 Influencia del pH

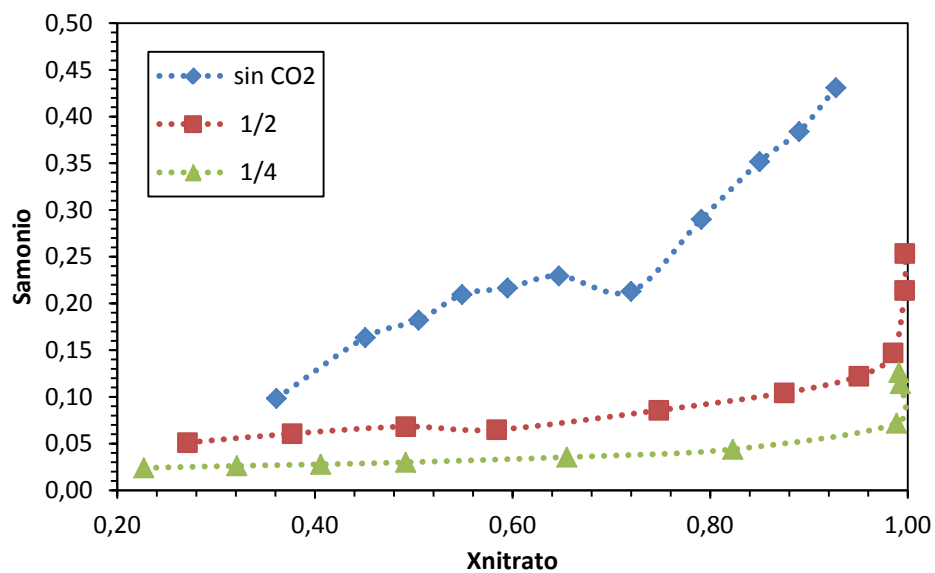
Para poder estudiar la influencia del pH, se introduce al reactor una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> permite controlar el pH en la RCSN ya que actúa como tampón.

Se han estudiado catalizadores Pd 1% Sn 1,2%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una Tred = 250°C. Las condiciones experimentales utilizadas en este apartado han sido las siguientes:

- QH<sub>2</sub> = 200 ml/min y QCO<sub>2</sub> = 0 ml/min; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=0
- QH<sub>2</sub> = 100 ml/min y QCO<sub>2</sub> = 200 ml/min; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=1/2
- QH<sub>2</sub> = 100 ml/min y QCO<sub>2</sub> = 400 ml/min; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=1/4



**Figura 23.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia pH.



**Figura 24.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia pH.



Como se observa en las figuras 23 y 24, los resultados de actividad y selectividad muestran que en el caso de trabajar sin control del pH ( $QCO_2=0$ ), la cantidad de amonio formada es muy elevada y crece continuamente al ir aumentando la conversión de nitratos. Por otra parte, se produce la desactivación del catalizador como consecuencia de la adsorción del catalizador de los iones  $(OH)^-$  liberados durante la formación del  $NH_4^+$ .

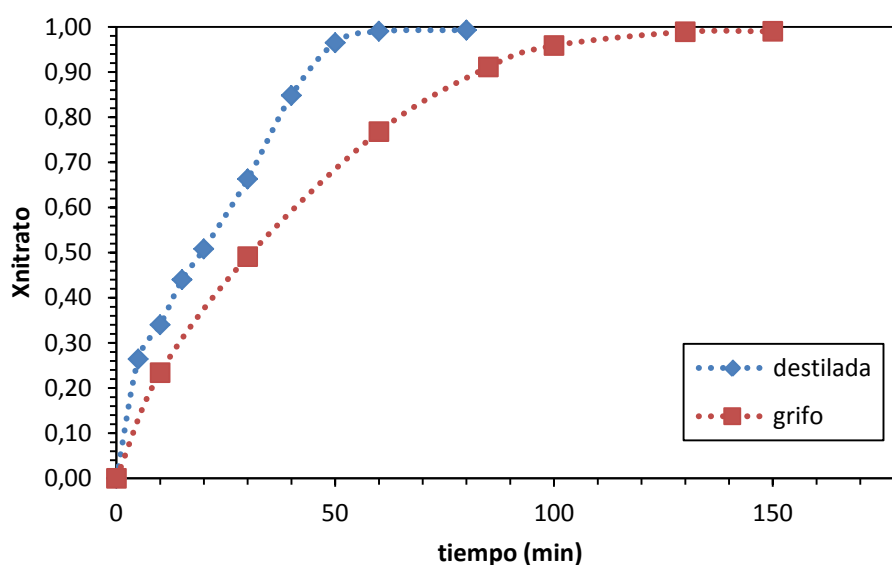
Por tanto, el controlar el pH con el uso de  $CO_2$  hace que, aunque no se produzcan diferencias significativas en cuanto a la conversión a nitratos, si se aprecian cambios importantes en cuanto a la selectividad a amonio. Al aumentar la cantidad de  $CO_2$  en la reacción se produce una estabilización del pH de la disolución, impidiendo que aumente y por tanto favoreciendo la formación de  $N_2$ .

### 5.2.7 Influencia por la conductividad del agua

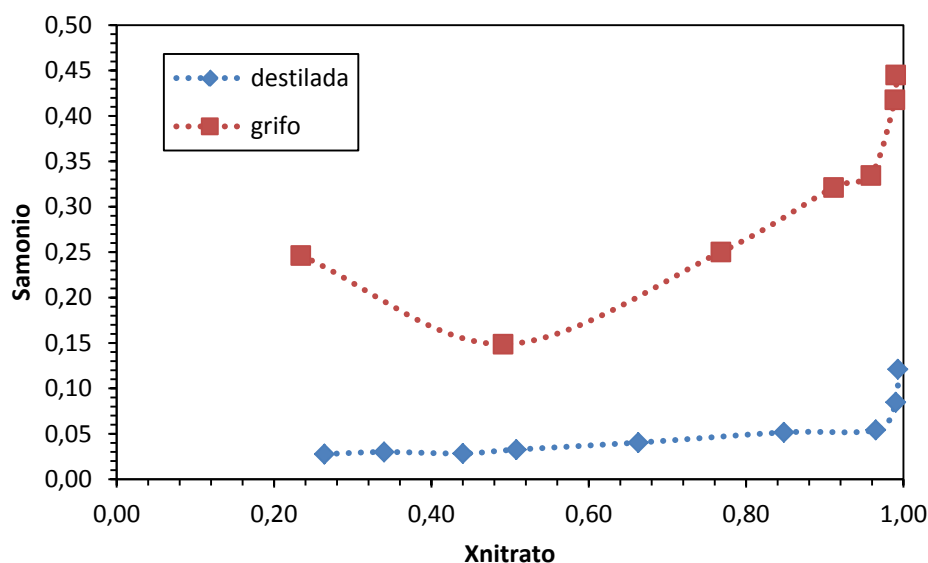
La presencia de otros iones en la reacción puede llevar a una competición por los centros activos del catalizador y al envenenamiento de este. Para comprobar si se dan estos efectos se realizan ensayos con catalizadores Pd 1% Sn 1,2%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura de reducción de 350°C, y con una relación  $H_2/CO_2 = 100/200$ .

Se compara el uso de H<sub>2</sub>O destilada con una conductividad de 7,68  $\mu S/cm$ , con el uso de H<sub>2</sub>O procedente del depósito de Casablanca de Zaragoza con una conductividad de 438  $\mu S/cm$ , debida principalmente a la presencia de cationes:  $Ca^{+2}$ , y  $Na^+$  y aniones:  $Cl^-$ ,  $CO_3^{3-}$  entre otros.

Los resultados obtenidos del estudio que se muestran en las figuras 25 y 26, indican que el uso de H<sub>2</sub>O de mayor conductividad, lleva consigo una disminución de la actividad catalítica, posiblemente debida al envenenamiento del catalizador por presencia de otros iones. En cuanto a la selectividad de la RCSN, al producirse un aumento de la conductividad, se produce un aumento significativo de la cantidad de amonio.



**Figura 25.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia conductividad.



**Figura 26.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia conductividad.

Se concluye que es necesario seguir con el desarrollo de estos catalizadores, para mejorarlos en este aspecto.

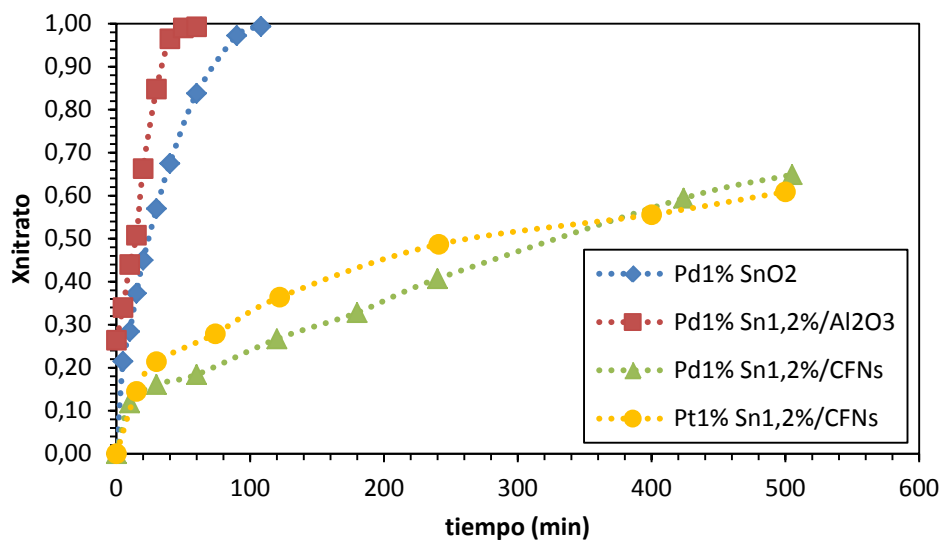
### 5.2.8 Influencia del soporte

A la hora de estudiar el efecto del soporte se han utilizado dos soportes óxidos convencionales como son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>, y dos soportes de nanohíbridos como los CFNs. Las condiciones de los ensayos han sido las indicadas en la tabla 11:

**Tabla 11.** Catalizadores CFNs sintetizados.

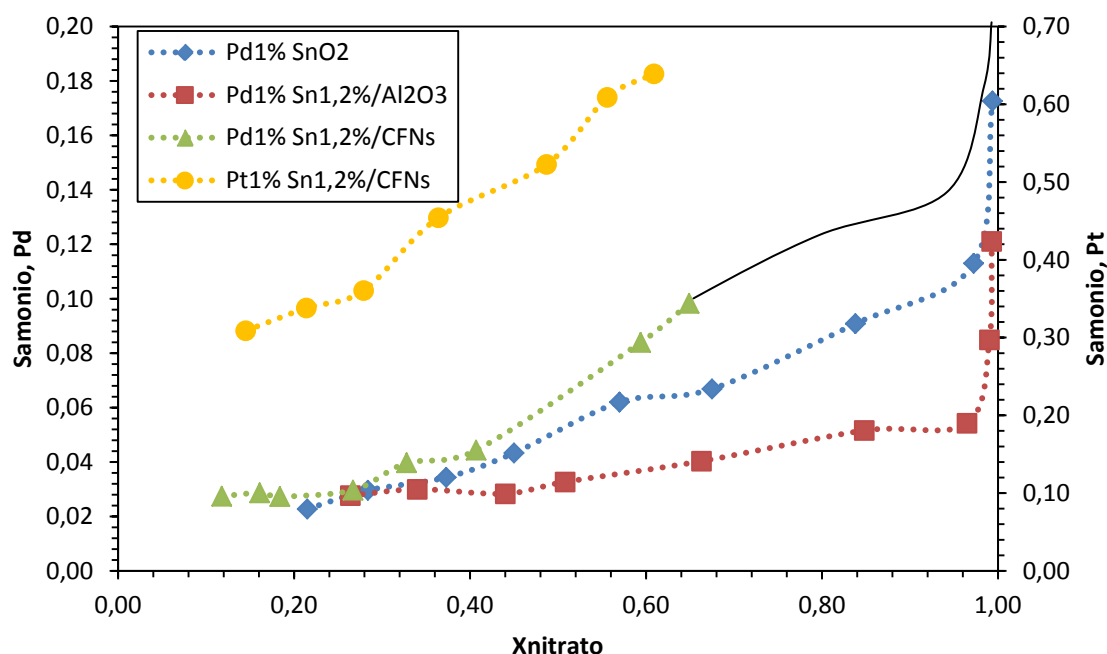
Fórmula	Tred (°C)	Pd ó Pt (%peso)	Sn (%peso)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (ml/min)
<b>Pd1/SnO<sub>2</sub></b>	130	1		100/200
<b>Pd1Sn1,2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	350	1	1,2	100/200
<b>Pd1Sn1,2/CFNs</b>	350	1	1,2	100/200
<b>Pt1Sn1,2/CFNs</b>	350	1	1,2	100/200

Como se muestra en el figura 27, cuando se trabaja con los catalizadores en soportes óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>) se alcanzan mayores conversiones de nitrato en tiempos mucho menores que en el caso de tratarse de soportes CFNs, siendo el más óptimo desde el punto de vista de la conversión el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 27.** Evolución de la conversión en función del tiempo. Influencia soporte.

Para el caso concreto de los catalizadores soportados en *CFNs*, se ha estudiado la influencia del metal noble, ya que en los casos de los nanohíbridos se obtienen mejores resultados para el Pt (29). Se observa que desde el punto de vista de la conversión, se presentan muy pocas diferencias entre ambos metales (figura 27), mientras que si nos fijamos en la selectividad (figura 28), los mejores resultados (ie.e los de menor selectividad a amonio), se observan en el catalizador Pd/*CFNs*.



**Figura 28.** Evolución de la selectividad en función de la conversión. Influencia soporte.

Para el caso concreto de los catalizadores basados en Pd, la figura 27, muestra que para conversiones inferiores al 50% el comportamiento de los tres catalizadores es muy similar, mientras que para concentraciones del 99%, las menores cantidades de amonio se forman en el caso del soporte de alúmina con respecto al soporte de óxido de estaño. Con el catalizador de *CFNs* no se alcanza altas conversiones en el tiempo de estudio, pero a partir de la tendencia de la figura 28, se puede deducir que alcanzaría la mayor selectividad a amonio en concentraciones del 99%.

### 5.2.9 Conclusiones de los resultados

De los estudios realizados, se concluye que para la *RCSN*, las variables más significativas son:

- La elección del metal noble, obteniéndose mejores resultado en el caso de Pd.
- El método de impregnación del catalizador. Primero hay que impregnar el metal no noble (Sn) y luego el metal noble (e.g. Pd).
- La carga de metal en el catalizador. El incremento del % de Sn hasta un 1,2% aumenta la selectividad del catalizador hacia la formación de nitrógeno molecular. Por otra parte, el contenido óptimo de Pd está en torno al 1%.
- El soporte. En este estudio se obtienen los mejores resultados para un soporte de alúmina en comparación con un soporte de SnO<sub>2</sub> o de *CFNs*. Estos resultados pueden explicarse por la baja área superficial del SnO<sub>2</sub> y de las *CFNs*.
- La temperatura de reducción. Se ha encontrado que para el catalizador de Pd(1%)-Sn(1,2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperatura óptima de reducción está entre 300 y 350 °C.
- El pH. El control del pH mediante la adición de CO<sub>2</sub> permite el mantener en niveles bajos la selectividad del catalizador hacia la formación de amonio.
- La conductividad del medio. La presencia de otros iones en la disolución produce la desactivación por envenenamiento del catalizador, y un aumento de la selectividad a amonio.

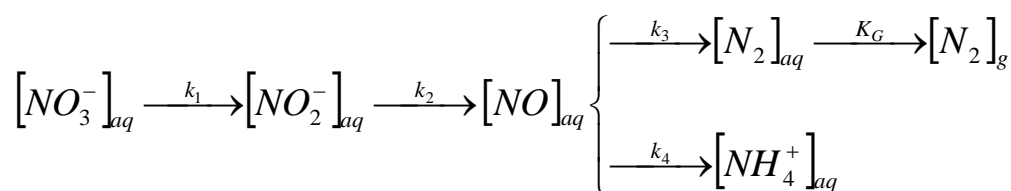
## 6 ESTUDIO CINÉTICO DE LA RSCN PARA EL CATALIZADOR PdSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 6.1 Mecanismo de reacción

Las hipótesis básicas del mecanismo considerado (figura 29), son las siguientes:

- La reducción de las especies  $NO_3^-$  sigue un proceso en serie hasta la formación de la especie  $NO$ , pasando por la formación de iones nitrito ( $NO_2^-$ )
- A partir de este punto, el  $NO$  se transforma mediante un proceso en paralelo en  $N_2$  molecular, el cual se desorbe a la fase gas, o bien en iones amonio por hidrogenación sucesiva en fase acuosa del  $NO$ .

Con estas consideraciones, este mecanismo puede expresarse de forma esquemática de la siguiente manera:



**Figura 29.** Mecanismo de reducción de nitratos

#### 6.1.1 Métodos analíticos

A partir de este esquema se ha planteado el siguiente modelo cinético, en el que se han considerado las siguientes hipótesis:

- Se supone que todas las reacciones siguen una cinética de primer orden.
- Se supone que la reacción de  $NO_2^-$  para dar  $NO$ , puede ser reversible.

Con estas consideraciones, la evolución de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción puede expresarse como:

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -k_1 \cdot [NO_3^-] \cdot a \quad (4)$$

$$\frac{d[NO_2^-]}{dt} = (k_1 \cdot [NO_3^-] - k_2 \cdot [NO_2^-] + k_2^* \cdot [NO]) \cdot a \quad (5)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = (k_2 \cdot [NO_2^-] - (k_2^* + k_3 + k_4) \cdot [NO]) \cdot a \quad (6)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_3 \cdot [NO] \cdot a \quad (7)$$

$$\frac{d[NH_4^+]}{dt} = k_4 \cdot [NO] \cdot a \quad (8)$$

Por otra parte, la suma de las concentraciones de las especies NO+N<sub>2</sub>, puede calcularse a partir del siguiente v se calculan mediante el *siguiente balance de materia*:

$$[NO + 2 \cdot N_2] = [NO_3^-]_0 - [NO_3^-] - [NO_2^-] - [NH_4^+] \quad (9)$$

En las ecuaciones anteriores los parámetros  $k_i$  son las constantes cinéticas de las reacciones y el término “ $a$ ”, representa actividad remanente del catalizador la cual se calcula partir de la siguiente expresión de la velocidad de desactivación,  $r_d$ :

$$r_d = -\frac{da}{dt} = \psi_d \cdot a^d - \psi_r \cdot (a^{d_m} - a) \quad (10)$$

Si el catalizador no sufre ningún proceso de desactivación la actividad del catalizador se mantiene igual a 1, que es la inicial. En la ec. 7, los términos  $\psi_d$  y  $\psi_r$  representan las contantes cinéticas de desactivación y regeneración respectivamente. Para un catalizador dado, estos parámetros dependen de la temperatura y de las condiciones de operación. Los parámetros  $d$  y  $d_m$  son los órdenes cinéticos de la desactivación y depende fundamentalmente del mecanismo de desactivación.

El sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas anteriores se ha resuelto numéricamente mediante una aplicación implementada en EXCEL®, la cual utiliza la herramienta SOLVER® para la optimización. El cálculo de los parámetros cinéticos se ha realizado mediante regresión no-lineal multi-respuesta mediante la herramienta SOLVER®. La función objetivo minimizada es la suma de residuos cuadrados totales ponderados, SRCTP, definida como:

$$SRCTP = \sum_{j=1,m} \sum_{i,n} \frac{(y_{i,exp} - y_{i,calc})^2}{y_{i,exp}} \quad (11)$$

Los valores de  $j$  varían de 1 a 5, de acuerdo a las ecs. 1 a 5, y los valores de  $i$ , corresponden a los datos de concentración experimentales tomados para cada especie a lo largo del tiempo.

Este modelo se ha resuelto en dos casos, en el primero se ha considerado que la transformación de  $[NO_2^-]$  en  $[NO]$  es irreversible, i.e.  $k_2^* = 0$ , y en el segundo caso se ha considerado que es reversible, i.e.  $k_2^* \neq 0$ , cuya solución analítica es inviable. En el Anexo F.

Los resultados obtenidos en ambos casos se muestran en las tablas 12 y 13 para el catalizador Pd(1%)-Sn(1,2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, con objeto de medir la significancia

estadística de los parámetros cinéticos, se ha calculado su coeficiente de variación, el cual está definido como:

$$C.V.(%) = 100 \cdot \frac{s.e.(p_i)}{p_i} \quad (12)$$

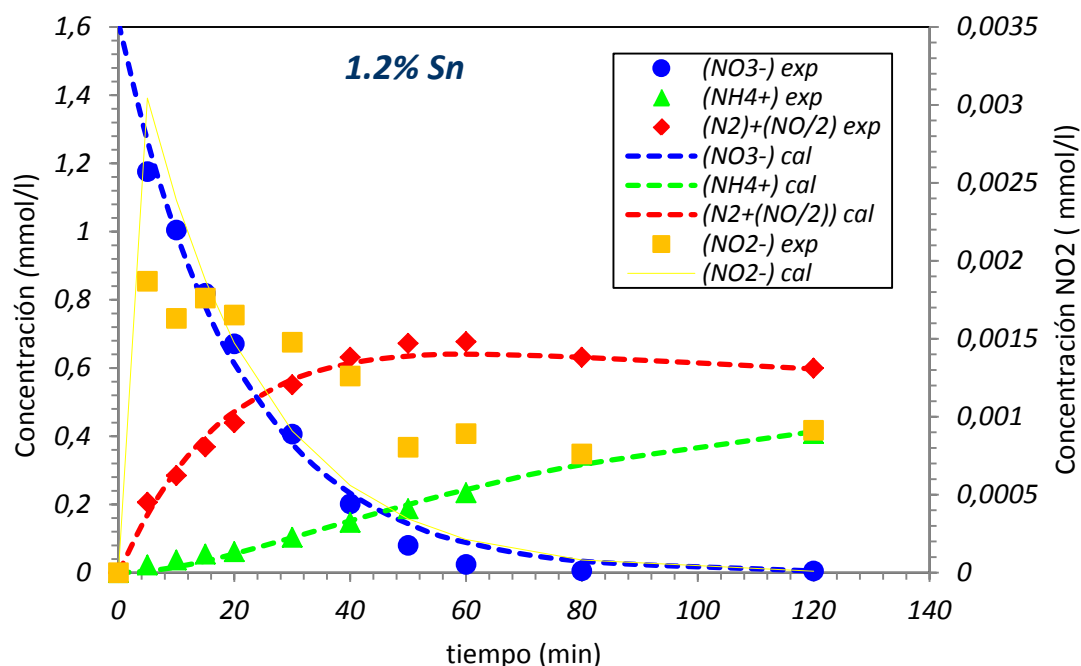
En esta ecuación s.e.(p<sub>i</sub>) representa el error estándar de cada parámetro y p<sub>i</sub> representa cada uno de los parámetros calculados, i.e. cada una de las 5 constantes cinéticas. En todos los casos, el “C.V.(%)” está por debajo del 10%, lo que indica la bondad del ajuste alcanzado con el modelo propuesto.

**Tabla 12.** Valores obtenidos de las constantes de reacción  $k_2^* = 0$ .

%Sn	$k_1(NO_3^-)$	$k_2(NO_2^-)$	$k_3(N_2)$	$k_4(NH_4^+)$	STCPT
<b>0,20</b>	0,0168	12,7426	0,0115	0,0138	0,074
<b>0,40</b>	0,0218	11,6546	0,0165	0,0119	0,056
<b>0,60</b>	0,0387	20,1856	0,0141	0,0113	0,081
<b>0,80</b>	0,0277	20,0956	0,0073	0,0061	0,086
<b>1,00</b>	0,0200	20,0629	0,0081	0,0043	0,114
<b>1,20</b>	0,0483	20,1238	0,0113	0,0054	0,078

**Tabla 13.** Valores obtenidos de las constantes de reacción  $k_2^* \neq 0$ .

%Sn	$k_1(NO_3^-)$	$k_2(NO_2^-)$	$k_2^*(NO_2^-)$	$k_3(N_2)$	$k_4(NH_4^+)$	STCPT
<b>0,20</b>	0,0168	20,0180	0,0385	0,0114	0,0137	0,071
<b>0,40</b>	0,0218	20,0417	0,0450	0,0162	0,0118	0,053
<b>0,60</b>	0,0387	20,1882	0,0117	0,0139	0,0113	0,08
<b>0,80</b>	0,0277	20,0935	0,0041	0,0072	0,0061	0,086
<b>1,00</b>	0,0200	20,0629	0,0142	0,0080	0,0043	0,112
<b>1,20</b>	0,0483	20,1216	0,0079	0,0113	0,0054	0,077



**Figura 30.** Representación de la evolución de las concentraciones con el tiempo para datos experimentales y datos calculados.

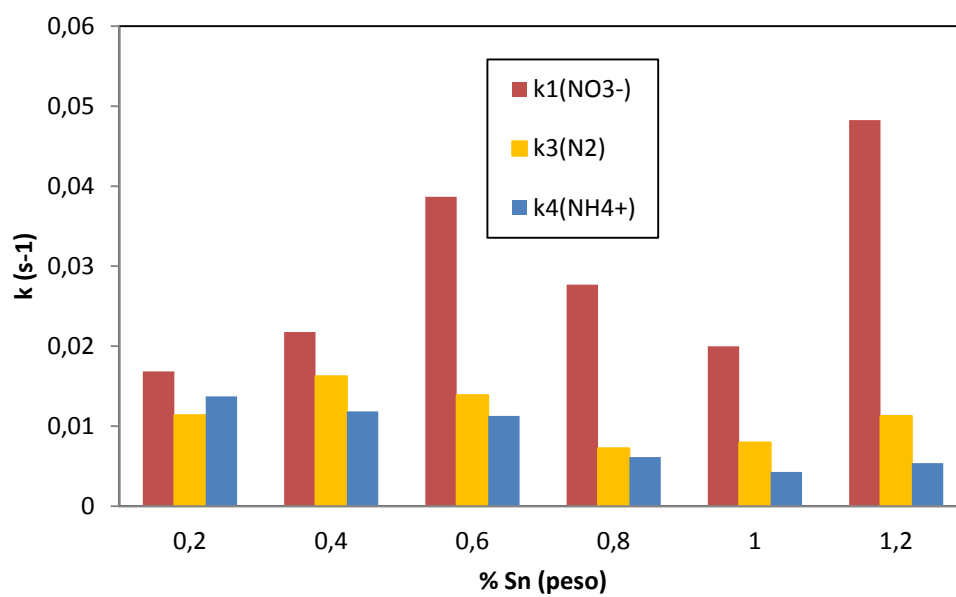
En la figura 30, se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo cinético para el catalizador con un 1,2% de Sn. Tal como se ha comentado, se observa un excelente ajuste para todas las especies medidas. Ha de recalcar que en la bibliografía habitualmente solo se calcula la constante  $k_1$  de eliminación de Nitratos, mientras que el resto de especies no se tiene en cuenta. En este caso se ha conseguido calcular simultáneamente la evolución de todas las especies, lo que permite medir con precisión la selectividad alcanzada por cada catalizador.

Los resultados obtenidos con el resto de catalizadores se presentan en el *Anexo G*.

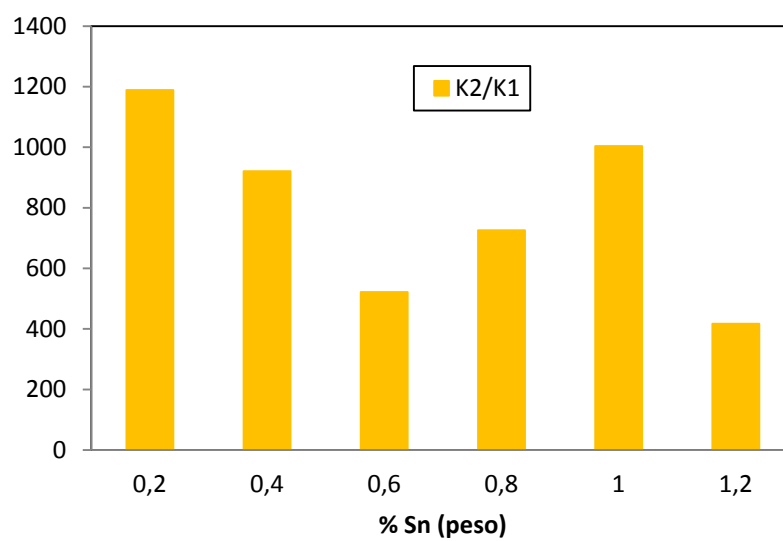
En la figura 31, se presenta la evolución de los parámetros cinéticos en función del contenido en Sn del catalizador. Así mismo, en la Figuras 32 y 33 se muestran la influencia del % de Sn sobre los valores de  $k_2/k_1$  y  $k_3/k_4$  respectivamente.

El cociente  $k_2/k_1$  da una medida directa de la selectividad a nitritos de cada catalizador, mientras que el cociente  $k_3/k_4$  indica la relación entre la selectividad a nitrógeno respecto de la selectividad a amonio. De forma genérica se observa que al aumentar la carga de Sn disminuye la formación de nitritos y aumentan la selectividad a N<sub>2</sub>. Dado que la actividad para la eliminación de nitratos, medida por  $k_1$ , para por un máximo para el 0.6% de Sn, se ha concluido que el catalizador que mejor optimiza todos los resultados cinéticos es el del 1.2% de Sn.

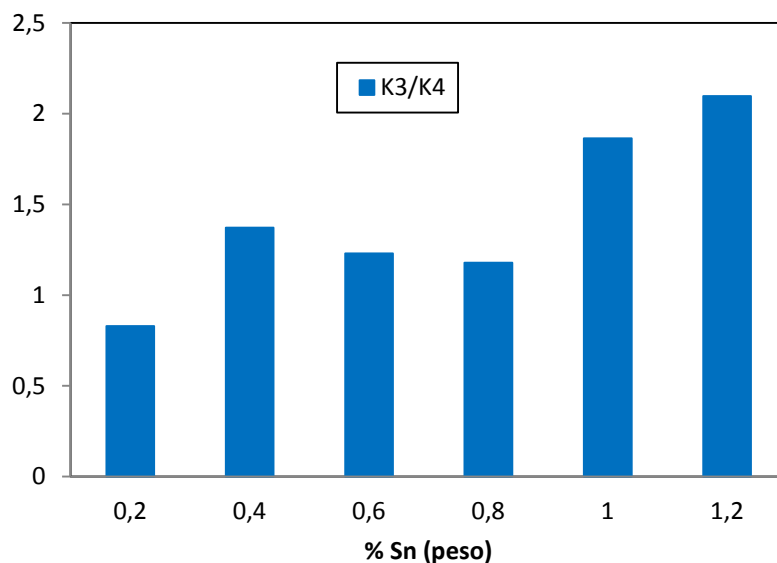




**Figura 31.** Variación de las constantes de reacción en función de la carga de Sn.

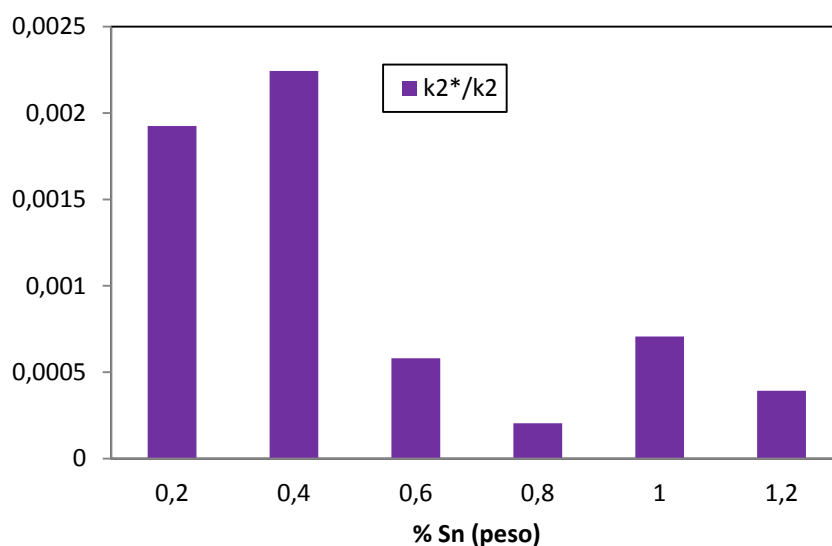


**Figura 32.** Evolución de  $k_2/k_1$  en función de la carga de Sn.



**Figura 33.** Evolución de  $k_3/k_4$  en función de la carga de Sn.

En la figura 34, se observa que la reacción de transformación de  $[NO_2^-]$  en  $[NO]$  es prácticamente irreversible, ya que el cociente  $k_2^*/k_2$ , que da idea de la selectividad a NO de los catalizadores tiene unos valores casi despreciables. De ahí que los valores de las constantes cinéticas de las tablas 12 y 13 prácticamente sean idénticos.



**Figura 34.** Evolución de  $k_2^*/k_2$  en función de la carga de Sn.

## 7 CONCLUSIONES

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido desarrollar un catalizador que sea estable, activo y, sobre todo, selectivo a la formación de Nitrógeno molecular en la reacción de *RCSN*. Para poder llevarlo a cabo se han seguido las siguientes etapas:

- Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos (Pd-Sn) depositados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y *CFNs*.
- Ensayos catalíticos de la *RSCN* utilizando un reactor semi-continuo trifásico, para la medida de la actividad y selectividad.
- Modelado cinético de la *RSCN*, incluyendo las especies más importantes que aparecen en la *RCSN*, así como el efecto de la posible desactivación del catalizador.

Todos estos estudios se han llevado a cabo durante cinco meses en los laboratorios del *INA*, dentro del Grupo de investigación en Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores. Dentro del laboratorio se contaba con los equipos necesarios para la realización de los ensayos experimentales como son la planta de reducción y calcinación de los catalizadores y la planta de reducción catalítica selectiva de nitratos.

Durante la realización del trabajo de laboratorio, se mantuvo especial atención en los métodos operativos de ambas plantas, ya que se trabaja en presencia de H<sub>2</sub>, lo que implica mantener atención en las posibles fugas al tratarse de un gas explosivo. Comentar que en dos ocasiones se tuvo que suspender el ensayo debido a un potencial riesgo de calentamiento en el reactor.

A continuación, se enumeran las principales conclusiones a las que se ha llegado con este estudio:

- Los catalizadores bimetálicos donde el Pd es el metal noble, presentan mayor actividad que en el caso de que el metal noble sea Pt.
- A la hora de realizar la impregnación del soporte mediante el método de humedad incipiente, se han obtenido mejores resultados cuando primero se impregna el metal no noble, Sn, y luego se impregna el metal noble, Pd.
- Al aumentar el % en peso de Sn en el catalizador, se observa una disminución en la selectividad a amonio para una conversión de nitrato fija. Los mejores resultados se obtienen para un catalizador de 1,2% en peso de Sn.
- Al aumentar el % en peso de Pd en el catalizador, se observa un aumento en la velocidad de desaparición de los nitratos, a la vez que se disminuye la selectividad a amonio para una conversión de nitrato fija. En este caso como las ventajas que supone aumentar la cantidad de Pd presentan el

inconveniente del aumento considerable en el coste del catalizador, se llega a un compromiso entre selectividad y coste, seleccionando el catalizador del 1% en peso de Pd como el óptimo.

- Para catalizadores bimetálicos de Pd(1%)-Sn(1,2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha encontrado que la temperatura de reducción óptima (i.e. mayor actividad y selectividad) están entre 300-350°C.
- Al aumentar el caudal de CO<sub>2</sub> durante la reacción, se favorece la formación de nitrógeno molecular en detrimento de la formación de amonio. Los mejores resultados se obtienen para unos de caudales de reacción de QH<sub>2</sub>= 100 ml/min y QCO<sub>2</sub>= 400 ml/min.
- La presencia de iones en la disolución, cuando se trabaja directamente con agua de la red de suministro local, provocan una disminución en la actividad catalítica ya que la presencia de estos iones producen competencia por los centros activos y desactivan el catalizador.
- En cuanto al efecto del soporte del catalizador, los mejores resultados se han obtenido trabajando con soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con SnO<sub>2</sub> y CFNs.

Se presentan a continuación posibles líneas de investigación y trabajos futuros a realizar, continuando con los estudios realizados en este *PFC*.

- Estudio de la variación en la actividad y selectividad, de los catalizadores tras varios ciclos de reacción.
- Preparación de nuevos soportes nanohíbridos CFNs/Soporte, donde se estudien otro tipo de soporte (e.g. MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y otro tipo de materiales nanocarbonosos (e.g. SWNT, MWNT).
- Puesta en marcha de un sistema de reacción en continuo.
- Desarrollo de monolitos metálicos estructurados como soportes catalíticos para realizar la reacción de en continuo.
- Modelado de reactores metálicos estructurados continuos

## 8 BIBLIOGRAFÍA

1. **Costas L. Constantinou, Costas N. Costa, Angelos M. Efstathiou.** *Catalytic removal of nitrates from waters.* s.l. : Catalysis Today, (2010). Vol. 151. p.190–194.
2. **Lecloux, André J.** *Chemical, biological and physical constraints in catalytic reduction processes for purification of drinking water.* s.l. : Catalysis Today, (1999). Vol. 53. p.23–34.
3. **K.D. Vorlop, T. Tacke.** *First steps towards the noble metal nitrate and nitrite removal from drinking water.* s.l. : Chem.Ing.Tech., 1989. Vol. 61. p-836.
4. **Fl. Epron, Fl. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier.** *Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction.* s.l. : Journal of Catalysis, 2001. Vol. 198. p.309-318.
5. **N. Barrabes, J. Just , A. Dafinov , F. Medina , J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras , P. Salagre , Y. Cesteros.** *Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor The effect of copper nanoparticles.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2006). Vol. 62. p.77–85.
6. **Florence Gauthard, Florence Epron, Jacques Barbier.** *Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition.* s.l. : Journal of Catalysis, (2003). Vol. 220. p.182–191.
7. **A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma.** *Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2003). Vol. 41. p.3–13.
8. **Albin Pintar, Jurka Batista, Igor Muševič.** *Palladium-copper and palladium-tin catalysts in the liquid phase nitrate hydrogenation in a batch-recycle reactor.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2004). Vol. 52. p. 49–60.
9. **Antonio E. Palomares, Cristina Franch, Avelino Corma.** *Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor.* s.l. : Catalysis Today, (2010). Vol. 149. p.348–351.
10. **I. Witonska, S. Karski, J. Rogowski, N. Krawczyk.** *The influence of interaction between palladium and indium on the activity of Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in reduction of nitrates and nitrites.* s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2008). Vol. 287. p.87–94.
11. **Ulf Prüsse, Marc Hähnlein, Jörg Daum, Klaus-Dieter Vorlop.** *Improving the catalytic nitrate reduction.* s.l. : Catalysis Today, (2000). Vol. 55. p.79–90.
12. **Wenliang Gao, Naijia Guan\*, Jixin Chen, Xinxin Guan, Ruicai Jin,.** *Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2003). Vol. 46. p.341–351.

13. **Antonio Roveda, Alvis Benedetti, Francesco Pinna, Giorgio Strukul.** *Palladium/tin catalysts on acrylic resins for the selective hydrogenation of nitrate.* s.l. : Inorganica Chimica Acta, (2003). Vol. 349. p.203/208.
14. **C. Neyertz, F.A. Marchesini, A. Boix, E. Miro', C.A. Querini.** *Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported.* s.l. : Applied Catalysis A: General, 2010. Vol. 372. p.40–47.
15. **F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello.** *Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd–Cu catalysts.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2000). p. 265–273.
16. **O. Salomé, G.P. Soares, J.M. Orfao.** *Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 7 september 2009. Vols. 91 Issues 1-2. p. 441-448.
17. **A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma.** *Using the “memory effect” of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water.* s.l. : Journal of Catalysis, (2004). Vol. 221. p.62–66.
18. **Dongjin Wan, Huijuan Liu, Xu Zhao, Jiuhui Qu, Shuhu Xiao, Yining Hou.** *Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-supported Pd/Sn catalysts for nitrate adsorption and hydrogenation reduction.* s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, (2009). Vol. 332. p.151–157.
19. **Marco D'Arino, Francesco Pinna, Giorgio Strukul.** *Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2004). Vol. 53. p.161–168.
20. **Anthony Garron, Florence Epron.** *Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water.* s.l. : Water Research, (2005). Vol. 39. p.3073–3081.
21. **N. Wehbe, M. Jaafar, C. Guillard, J.M. Herrmann, S. Miachon, E. Puzenat, N. Guilhaume.** *Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water.* s.l. : Applied Catalysis A: General, (2009). Vol. 368. p.1–8.
22. **N. Barrabes, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras.** *Catalytic reduction of nitrates using Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts in a continuous reactor.* s.l. : Catalysis Today, (2010). Vol. 149. p.341–347.
23. **H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel.** *Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2001). Vol. 30. p.111–122.
24. **Roberta Gavagnin, Luca Biasetto, Francesco Pinna, Giorgio Strukul.** *Nitrate removal in drinking waters: the effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO<sub>2</sub> catalysts.* s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, (2002). Vol. 38. p.91–99.
25. **J.M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, A. García-Rubio, C. Gómez-Lahoz, C. Vereda-Alonso.** *Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron.* 2009. Vol. 74. p. 804-809.

26. **Ulf Prüsse, Klaus-Dieter Vorlop.** *Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction.* s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2001). Vol. 173. p.313–328.
27. **J. Sa', S.Gross, H. Vinek.** *Effect of the reducing step on the properties of Pd-Cu bimetallic catalysts used for denitration.* s.l. : Applied Catalysis A: General, (2005). Vol. 294. p. 226–234.
28. **Giorgio Strukul, Francesco Pinna, Marcello Marella, Letizia Meregalli, Michele Tomaselli.** *Sol-gel palladium catalysts for nitrate and nitrite removal from drinking water.* s.l. : Catalysis Today, (1996). Vol. 27. p. 209-214.
29. **D. Merino, A. Monzón.** *ESTUDIO CINÉTICO DE LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS EN AGUAS RESIDUALES.* 2010





## 9 GLOSARIO DE TÉRMINOS

a :	Actividad remanente.
CFNs:	Siglas de las nanofibras de carbono.
C.V.	Coeficiente de varianza.
d, d <sub>m</sub> :	Ordenes cinéticos de desactivación.
INA:	Instituto Nanociencia Aragón.
k <sub>i</sub> :	Constante cinética.
PRyC:	Siglas de Planta de Reducción Calcinación y Crecimiento.
PRSCN:	Siglas de Planta de Reducción Selectiva Catalítica de Nitratos.
Q <sub>i</sub> :	Caudal de i.
RCSN:	Siglas de la Reducción Catalítica Selectiva de Nitratos.
r <sub>d</sub> :	Velocidad de desactivación.
S <sub>a</sub>	Selectividad de A.
SEM:	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM:	Microscopía Electrónica de Transmisión
TPR:	Temperatura Programada de Reducción.
X <sub>a</sub> :	Conversión de A.
XRD:	Difracción Rayos X.

