

Preparación de catalizadores monolíticos mediante impresión 3D y su aplicación en reacciones de oxidación selectiva con peróxido de hidrógeno

Gonzalo Vega Marcilla

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2018 – 2019

Facultad de Ciencias

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2018-2019

Trabajo Fin de Master

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS
MEDIANTE IMPRESIÓN 3D Y SU APLICACIÓN EN
REACCIONES DE OXIDACIÓN SELECTIVA CON
PERÓXIDO DE HIDROGENO**

Autor: Gonzalo Vega Marcilla

Directores: Asunción Quintanilla Gómez y Manuel Belmonte
Cabanillas

A mi abuela

Este trabajo ha sido desarrollado dentro de los proyectos RTI2018-095052-B-100 (MICINN, FEDER, UE), MAT2015-67437-R (MINECO, FEDER, UE) y CTM2016-76454-R (MICINN).

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Síntesis de dihidroxibencenos a partir de fenol	3
1.2. Técnicas de fabricación capa a capa: <i>robocasting</i>	9
2. OBJETIVOS Y ALCANCE	11
3. MATERIALES Y MÉTODOS	12
3.1. Catalizadores	12
3.2. Fabricación de monolitos por <i>robocasting</i>	12
3.3. Sistemas de reacción para la oxidación selectiva de fenol	14
3.4. Caracterización del efluente de reacción	18
3.5. Caracterización de monolitos	18
3.6. Planificación de experimentos	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1. Testeo de catalizadores	21
4.2. Influencia de la temperatura de operación	24
4.3. Influencia de la dosis de H ₂ O ₂	27
4.4. Influencia de la estructuración de las nanopartículas de Fe/SiC en monolitos 3D	29
4.5. Caracterización de los monolitos Fe/SiC	31
4.6. Oxidación de fenol en presencia de catalizadores 3D Fe/SiC monolíticos	31
5. CONCLUSIONES	40
6. BIBLIOGRAFÍA	41
ANEXOS	44
I Otros procesos de producción de dihidroxibencenos	44
II Fotografías de la estructura de los monolitos	45
III. Técnicas analíticas para la caracterización de los efluentes de reacción	47
IV. Procedimiento de cálculo para la obtención de las velocidades iniciales de reacción y constantes cinéticas	49
V. Obtención de las expresiones de las constantes cinéticas según la ley de Arrhenius	51
VI. Caracterización de los monolitos impresos	52

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura química de los principales productos de la oxidación de fenol: A) Catecol, B) Resorcinol y C) Hidroquinona	3
Figura 2.	Diagrama de flujo del proceso EniChem	5
Figura 3.	Diagrama de bloques para la regeneración del catalizador en el proceso EniChem	6
Figura 4.	Esquema de reacción para la obtención de dihidroxibencenos a partir de fenol	7
Figura 5.	A) Fotografía del equipo de robocasting completo, B) Fotografía ampliada del proceso de impresión en aire	13
Figura 6.	Comparativa entre los diseños de las diferentes estructuras impresas: A) Ortogonal (90°), B) Radial (RAD) y C) Honeycomb (HC)	14
Figura 7.	A) Fotografía de la instalación experimental del reactor <i>slurry</i> y B) Fotografía del reactor <i>slurry</i>	15
Figura 8.	A) Fotografía del sistema de reacción con el reactor monolítico y B) Fotografía ampliada del reactor monolítico	16
Figura 9.	Resultados de la oxidación de fenol con los diferentes catalizadores empleados: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H ₂ O ₂ con el tiempo y C) Evolución de la selectividad a catecol e hidroquinona con la conversión de fenol	21
Figura 10.	Comparación de los perfiles de <i>p</i> -benzoquinona obtenidos con los diferentes catalizadores estudiados	23
Figura 11.	A) Perfiles de concentración de resorcinol obtenidos con los distintos catalizadores empleados y B) Evolución de la selectividad a resorcinol con la conversión de fenol para los distintos catalizadores empleados	23
Figura 12.	Resultados de la oxidación de fenol con Fe/SiC (0.52 wt.%) a diferentes temperaturas: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H ₂ O ₂ con el tiempo, C) Evolución de la selectividad a catecol con la conversión de fenol y D) Evolución de la selectividad a hidroquinona con la conversión de fenol	25
Figura 13.	Influencia de la temperatura en la velocidad inicial de desaparición del fenol y de consumo de H ₂ O ₂	25

- Figura 14. A) Perfiles de concentración de *p*-benzoquinona con el tiempo para las diferentes temperaturas de reacción estudiadas y B) Evolución del Fe lixiviado en el efluente a las 3 h de reacción con la temperatura 27
- Figura 15. Resultados obtenidos para la oxidación de fenol con Fe/SiC (0.52 wt.%) empleando diferentes relaciones molares fenol:H₂O₂: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H₂O₂ con el tiempo, C) Evolución del consumo de H₂O₂ en función de la conversión de fenol D) Evolución de la selectividad a catecol e hidroquinona con la conversión de fenol 28
- Figura 16. Resultados de la oxidación de fenol con Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) en polvo fresco y proveniente de la pulverización de un monolito fresco: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H₂O₂ con el tiempo y C) Evolución del consumo de peróxido de hidrógeno en función de la conversión de fenol 29
- Figura 17. A) Evolución de la selectividad de catecol e hidroquinona con la conversión de fenol y B) Comparativa del perfil de *p*-benzoquinona con el tiempo para las reacciones llevadas a cabo para el estudio de la influencia de la estructuración de las nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) 30
- Figura 18. Fotografías de las diferentes estructuras de monolito impresas: A) Ortogonal (90°), B) Radial (RAD) y C) Honeycomb (HC) 31
- Figura 19. Resultados de la oxidación de fenol con monolitos de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con distintas configuraciones de celda y una relación molar fenol:peróxido de H₂O₂ 1:0.5 : A) Perfil de conversión de fenol, B) Perfil de conversión de H₂O₂, C) Perfil de selectividad de catecol y D) Perfil de selectividad de hidroquinona 33
- Figura 20. A) Perfil de selectividad de productos policondensados (tar) y B) Perfil de selectividad de *p*-benzoquinona y resorcinol 33
- Figura 21. Valores promedio de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} y S_{TAR} durante las 72 h de uso de los experimentos llevados a cabo con una relación molar fenol:H₂O₂ 1:0.5 y diferentes estructuras catalíticas 34
- Figura 22. Resultados de la oxidación de fenol con monolitos de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con distintas configuraciones de celda y una relación molar fenol:peróxido de H₂O₂ 1:1: A) Perfil de conversión de fenol, B) Perfil de conversión de H₂O₂, C) Perfil de selectividad de catecol y D) Perfil de selectividad de hidroquinona 35

Figura 23. A) Valores promedio de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} y S_{TAR} durante las 72 h de uso de los experimentos llevados a cabo con una relación molar fenol:peróxido de hidrógeno 1:1 y diferentes estructuras catalíticas y B) Comparativa de los valores promedio durante las 72 h de uso de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} y S_{TAR} obtenidos en los diferentes experimentos llevados a cabo en el reactor monolítico	36
Figura 24. Comparativa del contenido en Fe del efluente del reactor tras 72 h de uso en los diferentes experimentos llevados a cabo en el reactor monolítico	37
Figura 25. A) Fotografía un monolito usado tras 72 h en reacción dónde se observan los depósitos formados en la superficie, B) Fotografía de desorción del monolito y disolución de los depósitos formados en la superficie durante el lavado de los monolitos y C) Comparativa de los valores promedio de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} obtenidos antes y después del lavado con NaOH para los monolitos de geometría ortogonal (90°)	38
Figura 26. Comparativa de los valores promedio de x_F , S_{DHB} y S_{TAR} obtenidos en el proceso EniChem y en el laboratorio	39
Figura A1. Fotografías de las distintas estructuras monolíticas impresas tomadas con la lupa: A) Fotografía de la base de los monolitos de estructura ortogonal (90°) B) Zoom en los canales de los monolitos de estructura ortogonal (90°) C) Fotografía de la base de los monolitos de estructura radial (RAD) D) Zoom en la zona central de la base de los monolitos de estructura radial (RAD) E) Fotografía de la base de los monolitos de estructura honeycomb (HC) y F) Zoom en los canales de los monolitos de estructura honeycomb (HC)	45
Figura A2. Ejemplo de las medidas realizadas para la determinación del espesor de pared en un monolito de estructura honeycomb (HC)	46
Figura A3. Fotografía que muestra la evolución del aspecto de las piezas 3D tal cual se imprimen (1), y tras los procesos de calcinación (2) y sinterización (3)	46
Figura A4. A) Fotografía del equipo de HPLC y B) Fotografía de la columna empleada como fase estacionaria.	47
Figura A5. Perfiles de concentración de fenol (A) y peróxido de hidrógeno (B) para la reacción R3	49
Figura A6. Ajustes de los datos correspondientes a los 10 primeros minutos de reacción de los perfiles de concentración de fenol (A) y peróxido de hidrógeno (B) para la reacción R3	50

Figura A7. Ajustes de obtenidos para la linealización de la ecuación de Arrhenius con las constantes de fenol (A) y peróxido de hidrógeno (B) 51

Figura A8. A) Fotografía del sistema empleado para la determinación de la densidad de las piezas impresas y B) Fotografía ampliada de la plataforma de medida 52

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Resumen de las condiciones de operación, conversiones de fenol (x_F) y selectividades a dihidroxibencenos (S_{DHB}) y productos policondensados (S_{TAR}) de los procesos industriales	6
Tabla 2.	Resumen de características de los catalizadores empleados para las reacciones de oxidación de fenol	12
Tabla 3.	Resumen de las cantidades preestablecidas para la preparación de la tinta de impresión de los monolitos	12
Tabla 4.	Resumen de las técnicas de análisis empleadas para el análisis de muestras de reacción	18
Tabla 5.	Resumen de características estudiadas para la caracterización de monolitos	19
Tabla 6.	Resumen de condiciones de las reacciones llevadas a cabo a lo largo del trabajo	20
Tabla 7.	Valores estimados de las constantes cinéticas aparentes para las reacciones de desaparición del fenol y consumo de H_2O_2 a temperaturas diferentes	26
Tabla 8.	Expresiones de las constantes cinéticas aparentes para la descomposición del fenol y el consumo de H_2O_2 según la ley de Arrhenius	26
Tabla 9.	Resumen de los valores promedio de las principales características de los monolitos impresos: masa (W), altura (H), diámetro (ϕ), porosidad abierta (ϵ), densidad de celda (η), espesor de pared (δ_{PARED}) y volumen expuesto ($V_{Expuesto}$)	31
Tabla 10.	Comparativa de las principales condiciones de operación entre el proceso EniChem y la reacción seleccionada de las llevadas a cabo durante el desarrollo del trabajo	39
Tabla A1.	Resumen de condiciones y resultado de algunos procesos alternativos para la obtención de dihidroxibencenos	44
Tabla A2.	Ejemplo de la evolución de la masa (W), altura (H) y diámetro (ϕ) de un monolito tras cada tratamiento térmico	52

RESUMEN

La producción de dihidroxibencenos, tiene especial importancia debido a la gran utilidad de estos compuestos en diferentes campos como en la industria farmacéutica o en la síntesis de polímeros, donde actúan como inhibidores. Entre las posibles vías de obtención, la oxidación de fenol empleando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante es una de las más empleadas, debido a la ventaja que presenta éste al generar en su descomposición agua como único subproducto.

El proceso industrial desarrollado por Enichem es pionero en el uso de catalizadores heterogéneos, en particular la zeolita TS-1, que permite alcanzar una conversión de fenol (c.a 25%) y selectividad a dihidroxibencenos (c.a 90-94%) superiores a los procesos con catalizadores homogéneos hasta entonces implantados. Sin embargo, los elevados costes de síntesis del catalizador TS-1 (zeolita con átomos de Ti en su estructura), así como la necesidad de regenerarla continuamente mediante un tratamiento térmico debido a la deposición de productos policondensados sobre su superficie, hace que las propuestas innovadoras de esta tecnología estén orientadas hacia la búsqueda de catalizadores más económicos y duraderos, así como hacia la eliminación de los disolventes orgánicos empleados en el proceso, los cuales son susceptibles de generar problemas medioambientales.

Por otra parte, en los últimos años se ha producido un gran desarrollo en las técnicas de fabricación aditiva, más en concreto de la conocida como *robocasting* o impresión directa de tintas, para la fabricación de estructuras tridimensionales (3D) en multitud de campos (automoción, ingeniería, biomedicina, arquitectura, bienes de consumo...). Actualmente, esta técnica se está barajando como la tecnología que puede suponer la siguiente revolución industrial a nivel de fabricación de componentes, como reactores químicos y catalizadores, pudiendo así conformar las geometrías más adecuadas para cada reacción.

Por ello, en este trabajo se propone el desarrollo y fabricación de un catalizador estructurado mediante la impresión 3D por *robocasting* que favorezca la producción sostenible de dihidroxibencenos a partir de la oxidación de fenol en fase acuosa utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

Para ello, primero se seleccionó el catalizador más adecuado en cuanto actividad, selectividad y estabilidad, y se estudió la influencia de las variables de operación más importantes, como la temperatura y la relación molar fenol: H_2O_2 , con el fin de comprender el proceso de oxidación y fijar las condiciones de operación más favorables. Los resultados mostraron que el catalizador más adecuado era el catalizador Fe/SiC (0.52 wt.% Fe), debido a

su elevada actividad catalítica en comparación con otros catalizadores empleados como las nanoplaquetas de grafeno (GNP008) y el Cr_2AlC (MAX); y su mayor estabilidad, debido a una baja lixiviación de Fe, en comparación con el catalizador Fe/SiC (4 wt.% Fe). Así, el catalizador Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) en polvo permitía alcanzar, trabajando a 50 °C y una relación fenol: H_2O_2 igual a 1, una conversión de fenol en torno al 40% y conversión total de peróxido de hidrógeno en 1 h de reacción, logrando selectividades a catecol e hidroquinona del 60 y 40%, respectivamente. Los valores de las energías de activación de la oxidación de fenol y descomposición del H_2O_2 (148.21 y 91.49 kJ/mol respectivamente), indicaron que la oxidación de fenol era la etapa limitante del proceso. Por su parte, la relación fenol: H_2O_2 afectaba sobre todo al consumo eficiente del oxidante, observándose una caída brusca en el consumo de H_2O_2 al aumentar la relación por encima de 1.

A continuación, el catalizador Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) seleccionado se empleó en la preparación de la tinta catalítica con el fin de llevar a cabo su conformación en estructuras monolíticas cilíndricas ($H=1.5$ cm, $\phi=1.35$ cm) mediante la técnica del *robocasting*. En el diseño de los monolitos se emplearon a tres configuraciones de canal diferentes: ortogonal, radial y honeycomb, las cuales presentan diferente valor de volumen expuesto a la reacción. Las piezas impresas fueron sometidas a un tratamiento térmico de calcinación a 600 °C durante 24 h, para la eliminación de los componentes orgánicos y a continuación a un tratamiento de sinterización a 1200 °C en atmósfera de argón durante 5 min para aportar resistencia mecánica.

Como consecuencia de este tratamiento térmico, se observó una cierta pérdida de actividad, así como la aparición de un tiempo de inducción en la oxidación de fenol, permaneciendo la selectividad a catecol e hidroquinona inalterada.

Una vez impresos y tratados los monolitos, estos se emplearon en la oxidación de fenol durante tiempos prologados de reacción (72 h) y a diferentes condiciones de operación. Se observó una ligera pérdida de actividad con el tiempo de uso debido a la deposición de subproductos de reacción como *p*-benzoquinona y policondensados sobre la superficie, que eran fácilmente eliminados por lavado. La geometría del canal no influyó de manera relevante en el rendimiento del proceso de oxidación, si bien la geometría honeycomb ofreció los mejores resultados superando a los obtenidos actualmente en el proceso comercial de EniChem.

Por todo esto, se concluyó que los monolitos 3D Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) son catalizadores prometedores que favorecen la producción sostenible de dihidroxibencenos a partir de fenol debido a sus buenos resultados de actividad catalítica en periodos de operación de hasta 72 h, así como por su fácil regeneración.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. SÍNTESIS DE DIHIDROXIBENCENOS A PARTIR DE FENOL

La hidroquinona, el catecol y el resorcinol, cuyas estructuras químicas aparecen reflejadas en la Fig. 1, constituyen el grupo de compuestos denominados como dihidroxibencenos (Krumenacker *et al.*, 2000).

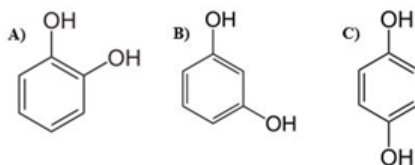


Fig. 1. Estructura química de los principales productos de la oxidación de fenol: A) Catecol, B) Resorcinol y C) Hidroquinona.

Si bien su obtención puede llevarse a cabo por múltiples vías, como la oxidación de anilina o de dihidroxipropilbenceno (Krumenacker *et al.*, 2000), el proceso más extendido desde la segunda mitad del siglo XX y más aún en estos últimos años para la producción simultánea de hidroquinona y catecol, es la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno (Bellussi *et al.*, 2016, Liang *et al.*, 2013). Otras vías más novedosas de obtención de estos dihidroxibencenos se muestran en el Anexo I de este trabajo.

Este crecimiento puede observarse en la evolución de las cifras de producción anual de estos compuestos. Por ejemplo la hidroquinona, ha pasado de una producción anual de 24 mil toneladas en 1973 (Weissermel y Arpe, 1981) a las 55 mil toneladas en el año 2013; mientras que la producción de catecol, se estimaba en unas 30 mil toneladas en ese mismo año (Clerici y Kholdeeva, 2013).

Parte de este crecimiento es debido al gran número de usos que tienen estos compuestos, ya sean generales de los dihidroxibencenos (como antioxidantes o como materia prima de síntesis en el ámbito farmacéutico) (Shi *et al.*, 2015), como usos específicos tanto de la hidroquinona (como inhibidor en reacciones de polimerización o en la industria fotográfica) (Clerici y Kholdeeva, 2013), como del catecol (como intermedio en la fabricación de agentes anticorrosivos, tintas especiales o perfumes) (Karakhanov *et al.*, 2010).

Por otro lado, otro aspecto que ha favorecido el crecimiento en la producción de estos compuestos, ha sido el desarrollo de procesos industriales que utilizan agua como disolvente mayoritario y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. La gran ventaja que presenta el H_2O_2 frente a otros oxidantes es que en su descomposición, genera como único

subproducto agua, permitiendo así que el proceso pueda considerarse como un proceso respetuoso con el medio ambiente (Sun *et al.*, 2000).

1.1.1. Evolución de los procesos industriales para la producción de dihidroxibencenos

Los primeros procesos que se implantaron a nivel industrial para la obtención de dihidroxibencenos a partir de fenol fueron el proceso Rhone-Poulenc y el Brichima, ambos homogéneos (Luo *et al.*, 2018 y Hai *et al.*, 2017).

En el proceso Rhone-Poulenc, el catalizador empleado es de una mezcla de ácidos fuertes, en concreto ácido fosfórico (H_3PO_4) y perclórico (HClO_4), que a una temperatura de 90°C consigue la activación del H_2O_2 . Se caracteriza además por la utilización de un exceso de fenol con respecto al oxidante para limitar así la formación de productos policondensados, por unos valores de conversión de fenol bajos (aproximadamente del 5%) y por una selectividad a la formación de dihidroxibencenos cercana al 90% (Karakhanov *et al.*, 2010 y Strukul, 1992).

Por su parte, en el proceso Brichima, se emplean como catalizadores sales metálicas de cobalto (Co) y hierro (Fe); y de nuevo un exceso de fenol para minimizar la formación de productos policondensados en la reacción, la cual se lleva a cabo a 40°C . Con este proceso es posible obtener conversiones algo mayores que las obtenidas mediante el Rhone-Poulenc (en torno al 10%), aunque los valores de selectividad a dihidroxibencenos sean algo menores (80%) (Karakhanov *et al.*, 2010, Centi *et al.*, 2001 y Strukul, 1992).

Sin embargo, estos procesos de catálisis homogénea, aunque aún se utilicen, han sido sustituidos por procesos heterogéneos; debido principalmente a la mayor selectividad a dihidroxibencenos que estos ofrecen (al conseguir reducir la cantidad de policondensados generada) y a la actividad catalítica que presentan; todo ello unido a la posibilidad de separarlos del medio de reacción para su posterior regeneración y reutilización (Shi *et al.*, 2015, Jin *et al.*, 2014 y Liang *et al.*, 2013).

El principal proceso de este tipo que se emplea a nivel industrial es el proceso EniChem, cuyo diagrama de flujo aparece esquematizado en la Fig. 2 (Bellussi *et al.*, 2016 y Centi *et al.*, 2001).

Este proceso emplea como catalizador la zeolita TS-1, la cual posee átomos de titanio (Ti) en su estructura, y acetona o metanol como disolventes para mejorar la solubilidad del fenol; siendo más empleado el primero al tener una menor entalpía de vaporización y al reducirse con su uso la cantidad de productos policondensados generados (Clerici y Kholdeeva, 2013, Centi *et al.*, 2001 y Esposito *et al.*, 1983).

En este proceso, la corriente de fenol y H_2O_2 se introduce en un reactor *slurry*, dónde las partículas de catalizador aparecen suspendidas en el medio de reacción. La temperatura de operación está entre los 80 y 100°C. A pesar de que el reactor más habitual es un reactor tipo *slurry*, también es posible el uso de lechos fijos, utilizando la zeolita TS-1 sobre soporte de alúmina como catalizador, sin embargo estos no son habituales debido a la reducción de la superficie activa disponible del catalizador (Centi *et al.*, 2001 y Krumenacker *et al.*, 2000).

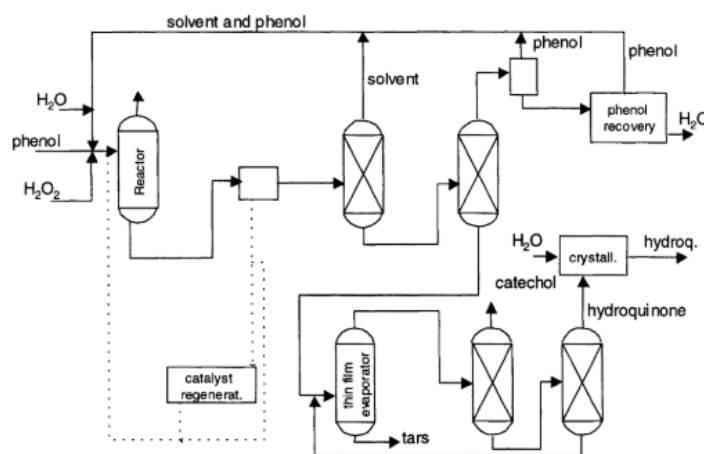


Fig. 2. Diagrama de flujo del proceso EniChem (Centi *et al.*, 2001).

El efluente del reactor se filtra para separar el catalizador, el cual previa regeneración se recircula al reactor. Los productos de reacción pasan a continuación por una primera unidad de recuperación constituida por dos columnas de destilación, la primera destinada a recuperar el disolvente (pasando este a la corriente de recirculación) y la segunda a separar el fenol y el agua de los productos de reacción. Posteriormente esa mezcla fenol agua se separa en un decantador y el fenol recuperado pasa también a la corriente de recirculación (Centi *et al.*, 2001).

Una vez separados los productos de reacción del efluente del reactor, estos pasan por un evaporador donde se eliminan los productos policondensados, y posteriormente a través de dos columnas de destilación a vacío donde se separan el catecol y la hidroquinona (Centi *et al.*, 2001).

El tratamiento de regeneración del catalizador (el cual se muestra en la Fig. 3) se realiza debido a la desactivación de éste por la deposición de productos policondensados sobre su superficie. Este tratamiento dura entre 2 y 3 h, e implica un primer lavado del catalizador con agua, un secado con una corriente de nitrógeno, para finalmente calcinarlo en una atmósfera oxidante a 550°C (Clerici y Kholdeeva, 2013).

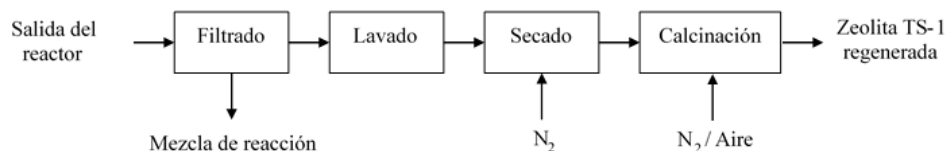


Fig. 3. Diagrama de bloques para la regeneración del catalizador en el proceso EniChem (Clerici y Kholdeeva, 2013).

Con este proceso, se consiguen mejores resultados que los obtenidos en los procesos homogéneos, incrementando la conversión de fenol hasta un 25% y la selectividad a dihidroxibencenos hasta valores entre el 90 y el 94% (Centi *et al.*, 2001). En la Tabla 1, se presenta a modo de resumen las principales características de los procesos industriales comentados.

Tabla 1. Resumen de las condiciones de operación, conversiones de fenol (x_F) y selectividades a dihidroxibencenos (S_{DHB}) y productos policondensados (S_{TAR}) de los procesos industriales (Karakhanov *et al.*, 2010, Centi *et al.*, 2001 y Strukul, 1992).

	Rhone-Poulenc	Brichima	EniChem
Catalizador	H ₃ PO ₄ , HClO ₄	Sales de Co y Fe	Zeolita TS-1
T (°C)	90	40	80-100
Relación molar Fen:H₂O₂	20:1	(3-10):1	(4-10):1
x_F (%)	5	10	25
S_{DHB} (%)	90	80	90-94
S_{TAR} (%)	10	20	6-10

Sin embargo, a pesar de ser el proceso más implantado, el proceso EniChem presenta ciertas limitaciones, como los problemas de difusión de los reactantes en el interior de los poros, el uso de disolventes orgánicos o el elevado coste de síntesis del catalizador (Luo *et al.*, 2018, Liang *et al.*, 2013 y Yu *et al.*, 1999).

En la actualidad se está trabajando en la búsqueda de nuevos catalizadores heterogéneos más económicos, capaces de mantener una buena actividad catalítica así como una elevada selectividad a dihidroxibencenos durante mayores tiempos de uso (Liang *et al.*, 2013).

Se están explorando como catalizadores metales de transición como el cobre (Cu), el circonio (Zr) o el hierro (Fe), introducidos en la estructura de materiales microporosos y mesoporosos en forma de nanopartículas (como por ejemplo las zeolitas MF1 modificadas con Fe (Kessouri *et al.*, 2018), las estructuras zeolíticas modificadas con Cu (Wang *et al.*, 2004) o los titano silicatos modificados con circonio (Lin *et al.*, 2014)) o en forma de nanopartículas

metálicas soportadas (como por ejemplo Cu/Pt-Alginato (Shi *et al.*, 2015), Fe-Carbón Activo (Yang *et al.*, 2015 y Jin *et al.*, 2014)).

Por lo general, los catalizadores de Fe, exhiben muy buenos resultados tanto de conversión de fenol como de selectividad a dihidroxibencenos, ya que la descomposición del H₂O₂ en presencia de Fe se produce rápidamente (Pamin *et al.*, 2015, Yang *et al.*, 2015 y Jin *et al.*, 2014).

1.1.2. Mecanismo y esquema de reacción

La reacción de oxidación del fenol empleando H₂O₂ como oxidante es una reacción compleja, en la que las especies oxidantes son los radicales hidroxilo (HO·) e hidroperóxido (HO₂·) (especialmente el primero de ellos) generados por la descomposición del H₂O₂ en presencia del catalizador, mediante un mecanismo redox, como se describe en las ecuaciones [1] y [2] (Quintanilla *et al.*, 2018, Salgado *et al.*, 2018 y Yang *et al.*, 2015):



Estos radicales reaccionan de forma no selectiva con las moléculas de fenol dando lugar a los distintos dihidroxibencenos: hidroquinona, catecol y resorcinol (Ivanov *et al.*, 2012). Además de estos, se produce también *p*-benzoquinona (en equilibrio redox con la hidroquinona), así como otros productos policondensados denominados “tar” (Kuskur *et al.*, 2019 y Ivanov *et al.*, 2012).

Teniendo en cuenta todas estas reacciones el esquema general de reacción que se propone para la oxidación de fenol con catalizadores sólidos es el que puede verse en la Fig. 4

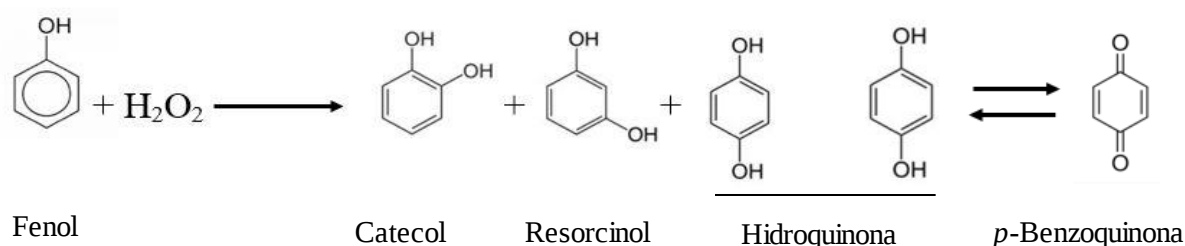


Fig. 4. Esquema de reacción para la obtención de dihidroxibencenos a partir de fenol (Kuskur *et al.*, 2019, Yang *et al.*, 2015 y Ivanov *et al.*, 2012).

La aparición de *p*-benzoquinona, es especialmente sensible a las condiciones de operación, sobre todo al tiempo de reacción, apareciendo mayoritariamente en los primeros

instantes de reacción y volviendo a generarse a tiempos más avanzados (superiores a las 4 h) fruto de la sobreoxidación de los dihidroxibencenos (Liang *et al.*, 2013 y Sun *et al.*, 2000).

1.1.3. Principales variables de operación

La optimización de las variables de operación ha sido objeto de estudio en diversos trabajos de la literatura, con el fin de optimizar tanto la conversión de fenol como la selectividad a dihidroxibencenos. Las variables de operación generalmente estudiadas son:

- Naturaleza del disolvente: Es frecuente el uso de disolventes cuando se trabaja con un exceso de fenol, para facilitar la disolución de este (Clerici y Kholdeeva, 2013). Sin embargo, es preferible el uso de agua como único disolvente, debido a la mayor toxicidad de los disolventes orgánicos, y a la posible aparición de reacciones secundarias entre el disolvente y los radicales HO $\cdot$, las cuales tienen lugar en mayor medida al emplear disolventes orgánicos (Pamin *et al.*, 2015 y Shi *et al.*, 2015).
- Relación molar fenol:H₂O₂: Una relación 1:1 resulta ser la óptima, ya que a relaciones menores se producen una serie de reacciones que dan lugar a la formación de productos policondensados, y para relaciones mayores la oxidación que se produce es más profunda de la deseada, reduciéndose en ambos casos la selectividad a dihidroxibencenos (Yang *et al.*, 2015 y Liang *et al.*, 2013).
- Temperatura: Un aumento de la temperatura de reacción aumenta la conversión de fenol en el proceso (Yang *et al.*, 2015), sin embargo este aumento tiene un efecto contrario sobre la selectividad a dihidroxibencenos, ya que aumenta el grado de sobreoxidación de los productos, especialmente a partir de los 80°C (Shi *et al.*, 2017 y Yang *et al.*, 2015). Por otro lado, a temperaturas inferiores a los 30°C, la selectividad a dihidroxibencenos cae como consecuencia del aumento de la cantidad de *p*-benzoquinona generada (Wang *et al.*, 2004).

En base a trabajos bibliográficos previos, se establece que el rango óptimo de temperaturas para llevar a cabo esta reacción es entre 30 y 70°C (Jin *et al.*, 2014).

1.2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN CAPA A CAPA: *ROBOCASTING*

1.2.1. Introducción a la técnica

Las técnicas de fabricación de piezas capa a capa (también conocidas como de fabricación aditiva) suponen uno de los campos de mayor interés para la fabricación de materiales cerámicos de altas prestaciones, ya que permiten la obtención de materiales con estructuras geométricas complejas de forma relativamente rápida, siendo ésta su gran ventaja en comparación con otras técnicas clásicas como el mecanizado o el moldeo (Livescu *et al.*, 2018, Peng *et al.*, 2018 Nadkarmi y Smay, 2006).

Dentro de este tipo de técnicas destaca el *robocasting*, el cual se basa en la extrusión de un filamento continuo a partir de una tinta de elevada viscosidad y elevado contenido en sólidos a través de una boquilla de diámetro reducido, permitiendo así la impresión de modelos previamente diseñados en 3D, mediante una deposición capa a capa (Peng *et al.*, 2018 y Nadkarmi y Smay, 2006).

Una de las principales ventajas que presenta esta técnica frente a otras técnicas de fabricación aditiva, es la menor cantidad de componentes orgánicos que es necesario añadir a la tinta, los cuales son eliminados en etapas posteriores, dado que pueden generar defectos en las estructuras impresas (Nadkarmi y Smay, 2006).

El proceso de impresión comienza preparando el polvo del material del que deseamos preparar la pieza, el cual debe tener un tamaño de partícula entre 10^{-9} y 10^{-6} m (Lewis, 2000).

Una vez obtenido ese polvo, se pasa a preparar la suspensión que actuará como tinta, la cual contiene, además del material a imprimir, una serie de agentes orgánicos que le confieren las características reológicas necesarias para su impresión 3D, siendo uno de los más habituales la polietilenimina (PEI) (Peng *et al.*, 2018 y Lewis, 2000).

Posteriormente, se introduce la tinta en una jeringa conectada a la boquilla de extrusión, y ésta se fija al eje de movimiento del equipo. Éste, controlado por ordenador, imprime la geometría deseada en 2D, constituyéndose así una capa, para después elevarse e imprimir nuevamente otra capa sobre la anterior, repitiendo este proceso de forma secuencial hasta finalizar la pieza (Nadkarmi y Smay, 2006 y Smay *et al.*, 2002).

Para que el proceso se lleve a cabo correctamente, es vital el control tanto del flujo de tinta que sale a través de la boquilla, como el movimiento del robot del equipo (Nadkarmi y Smay, 2006).

Una vez impresa la pieza, ésta se somete a un doble proceso térmico. El primero es un proceso de calcinación dónde se eliminan los agentes orgánicos y el agua empleados en la

formulación de la tinta, mientras que el segundo es un proceso de sinterización con el que se consigue la densificación del esqueleto cerámico a la vez que se aumenta la resistencia mecánica de la pieza (Lewis, 2000).

El *robocasting*, se ha empleado recientemente para la obtención de catalizadores estructurados (Quintanilla *et al*, 2018), dado que permite que el material catalítico esté integrado dentro de las estructuras porosas (y no inmovilizado en la superficie como suele ser habitual con otras técnicas como la extrusión o la corrugación), y además que las piezas puedan ser manipuladas en el interior del reactor sin perder su integridad mecánica gracias a los tratamientos térmicos a los que son sometidos (Quintanilla *et al*, 2018).

1.2.2. Principales variables del proceso

Algunos aspectos a tener en cuenta a la hora de utilizar la técnica de *robocasting* son:

- Formulación de la tinta: Esta debe garantizar un comportamiento reológico pseudoplástico, es decir baja viscosidad a la velocidad de impresión de la a través de la boquilla de extrusión y un aumento brusco de la viscosidad al salir el filamento por la boquilla para mantener su forma e integridad. Esto permite que pueda depositarse una nueva capa sobre la ya impresa. Además debe ser homogénea (evitando así la formación de aglomerados de sólidos) y con un elevado contenido en sólidos coloidales, con tamaños de partícula entre los 10^{-9} y 10^{-6} m, para que soporte los esfuerzos que aparecen durante el secado sin que aparezcan defectos en la estructura (Peng *et al.*, 2018, Nadkarmi y Smay, 2006 y Lewis, 2000).
- Secado de las piezas durante la impresión: La velocidad de secado de los filamentos depende del medio en el que estemos imprimiendo. Así, si la impresión se realiza en aire se deberá trabajar con boquillas de mayor diámetro que si se trabaja imprimiendo en aceites como la parafina (Schlordt *et al.*, 2013).
- Densificación de la pieza impresa: Variando los parámetros térmicos de sinterización se puede modular la densidad, la porosidad, etc. Así, podemos obtener materiales altamente densificados (con aproximadamente el 90% de la densidad del material), o por el contrario materiales más porosos (Peng *et al.*, 2018), siendo habitual para este tipo de piezas, que estos tratamientos se lleven a cabo entre los 1000 y 1500°C (Quintanilla *et al*, 2018).

2. OBJETIVOS Y ALCANCE

El principal objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es el desarrollo y fabricación de un catalizador estructurado para la producción sostenible de dihidroxibencenos a partir de la oxidación de fenol en fase acuosa utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

El catalizador seleccionado debe presentar una adecuada actividad, así como una elevada selectividad a dihidroxibencenos en medio acuoso. Asimismo, debe ser estable en condiciones de operación, de manera que no sea necesaria su continua regeneración a lo largo del proceso, lo cual tendrá una repercusión importante en la economía de éste, no sólo por la posibilidad de prescindir de la etapa de recuperación del catalizador, sino que además puede permitir la utilización de reactores más sencillos y con menos requerimientos energéticos.

La novedad que introduce este trabajo no sólo reside en el catalizador propuesto, sino en la fabricación del mismo mediante la técnica del *robocasting*, la cual permite la obtención de estructuras 3D porosas con el catalizador integrado, que pueden ser diseñadas con precisión de acuerdo a un patrón determinado en un tiempo menor al requerido por otras técnicas clásicas de preparación de materiales cerámicos.

Para la consecución de este objetivo principal, se definieron los siguientes objetivos secundarios:

- Selección de un catalizador que cumpla con los requisitos fijados, esto es una adecuada actividad, selectividad y estabilidad.
- Estudio de la influencia de las variables de operación más importantes del proceso: temperatura y dosis de H_2O_2 .
- Diseño y fabricación de estructuras 3D del catalizador seleccionado empleando la técnica del *robocasting*. Se estudiaron tres diferentes geometrías: ortogonal (90°), radial (RAD) y honeycomb (HC), estudiando la influencia dichas geometrías en el desempeño del catalizador.
- Escalado del proceso de oxidación de fenol a dihidroxibencenos mediante el desarrollo del mismo en reactores monolíticos isotermos.

Este trabajo se ha podido llevar a cabo gracias a la colaboración de dos instituciones: el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del CSIC, responsable del diseño, impresión y caracterización de los monolitos, así como del suministro de los catalizadores de Fe/SiC; y el departamento de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid, donde se realizaron los ensayos de oxidación.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. CATALIZADORES

En la Tabla 2 se muestran las características más importantes, así como el suministrador de los catalizadores empleados en los experimentos de oxidación selectiva de fenol.

Todos los catalizadores que aparecen en dicha tabla fueron testeados en polvo en un reactor *slurry* discontinuo para estudiar la actividad de los mismos, sin embargo, únicamente el catalizador Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) se utilizó en la formulación de tintas de impresión para la fabricación de monolitos 3D.

Tabla 2. Resumen de características de los catalizadores empleados para las reacciones de oxidación de fenol.

Catalizador	Composición	Dimensiones (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Fe (wt.%)	Suministrador
Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	Nanopartículas de SiC dopadas con Fe	ø=25-45	31	0.52	NanoAmor Inc.
Fe/SiC (4 wt.% Fe)				4	ICV-CSIC
GNP008	Nanoplaquetas de grafeno	7000 x (50-100)	≤ 40	-	Angstrom Materials Inc.
MAX	Cr ₂ AlC	≈1000	-	1.6 (impurezas)	ICV-CSIC

3.2. FABRICACIÓN DE MONOLITOS POR ROBOCASTING

3.2.1. Preparación de las tintas

La tinta es una suspensión acuosa de nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con alto contenido en sólidos (superior al 60 wt.%), a la que se le añaden una serie de compuestos orgánicos para garantizar su comportamiento pseudoplástico. En concreto, se utilizan polietilenimina de alto (H-PEI) y bajo (L-PEI) peso molecular como dispersantes catiónicos que permiten aumentar el contenido en sólidos en la tinta, y metilcelulosa como viscosificante para crea un gel rígido. En la Tabla 3 se muestran todos los componentes de la tinta, así como las cantidades empleadas.

Tabla 3. Resumen de las cantidades preestablecidas para la preparación de la tinta de impresión de los monolitos.

Agua destilada	H-PEI	L-PEI	Metilcelulosa (5 wt.%)	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
3.6	0.56	0.56	0.92	9.15

El proceso general de preparación de la tinta es el siguiente:

1. Se añaden 3.3 g de agua, 0.56 g de H-PEI, 0.56 g de L-PEI y una primera cantidad de polvo de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) no superior a 1.2 g. Una vez añadido todo, la mezcla se introduce en una centrífuga (Thinky ARE-250) y se deja durante 1 min a 1100 rpm. El recipiente de preparación de las tintas cuenta con unas esferas de nitruro de silicio para ayudar a que la mezcla se homogenice.
2. Se van haciendo adiciones sucesivas de polvo de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) (sin superar en ninguna de ellas los 1.2 g) hasta tener aproximadamente la mitad del total (unos 4 g). Tras cada nueva adición, se introduce la mezcla en un nuevo ciclo en la centrífuga de 1 min a 1100 rpm.
3. Una vez añadida la mitad del polvo de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe), se añade el agua restante (unos 0.3 g) y la metilcelulosa (5 wt.%), y se vuelve a someter a la mezcla a un nuevo ciclo de 1 min en la centrífuga a 1100 rpm.
4. Se realizan adiciones sucesivas de polvo de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) (de nuevo sin superar los 1.2 g), introduciendo la mezcla después de cada adición en un nuevo ciclo en la centrífuga.
5. Una vez que se ha añadido el total del polvo de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe), se comprueba que la tinta tiene la textura adecuada y se procede a cargarla en la jeringuilla.

3.2.2. Impresión 3D de los monolitos

El equipo de *robocasting* es el que se muestra a continuación en la Fig. 5.

Como ya se explicó en el apartado 1.3.2, una vez preparada la tinta esta se introduce en una jeringa a la que se acopla la boquilla de deposición.

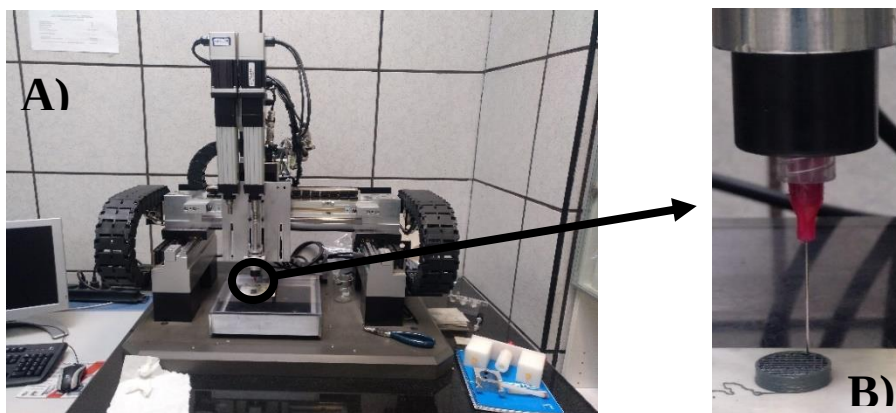


Fig. 5. A) Fotografía del equipo de *robocasting* completo, B) Fotografía ampliada del proceso de impresión en aire.

Se empleó el software informático “RoboCAD” el cual permite el manejo del equipo, y el diseño de las estructuras que se desean imprimir. Las dimensiones de las piezas impresas fueron de 13 cm de diámetro y 15 cm de altura, equivalente a 60 capas de impresión.

Durante el desarrollo de este trabajo, se diseñaron e imprimieron monolitos con estructura ortogonal, radial y honeycomb, las cuales se muestran a continuación en la Fig. 6.

El objetivo de trabajar con diferentes geometrías de canal, residía en trabajar con piezas de distinto volumen expuesto, así como poder producir modificaciones en el flujo a través de los canales.

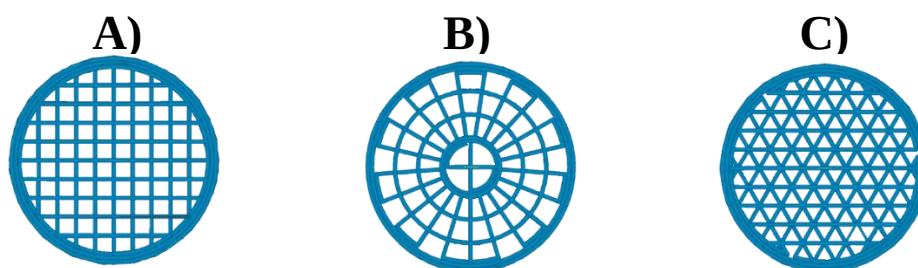


Fig. 6. Comparativa entre los diseños de las diferentes estructuras impresas: A) Ortogonal (90°), B) Radial (RAD) y C) Honeycomb (HC).

Una vez impresas las piezas, estas se sometieron a un proceso de calcinación a 600°C durante 24 h en aire, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min.

Los tratamientos de sinterización se llevaron a cabo en un horno de sinterización mediante corriente eléctrica continua pulsada sin aplicar presión (Spark plasma sintering) a 1200°C durante 5 min en atmósfera de argón y con una velocidad de calentamiento de 133°C/min. Con estas condiciones, se consigue llegar a un compromiso entre la porosidad de la pieza y su resistencia mecánica (que sigue una tendencia inversa a la actividad catalítica con la temperatura) (Quintanilla *et al*, 2018).

En el Anexo II de este trabajo, se muestran fotografías de la evolución de las piezas a lo largo del proceso de fabricación, así como fotografías de las diferentes estructuras tomadas empleando una lupa. Estas últimas imágenes se tomaron con el fin de obtener valores de distintas dimensiones, como el área de celda, el espesor de pared o el volumen expuesto.

3.3. SISTEMAS DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE FENOL

En este apartado se describen los diferentes equipos donde se llevaron a cabo las reacciones de oxidación, así como el procedimiento utilizado.

3.3.1. Reactor *slurry*

Se trata de un reactor agitado que opera en condiciones isotermas y en régimen discontinuo, en el que el catalizador se encuentra suspendido en el medio líquido de reacción. Para que se lleven a cabo las reacciones, el catalizador en polvo se introduce junto con la disolución de fenol, y el H_2O_2 se añade mediante una única inyección; momento en el que comienza la reacción. En la Fig. 7 aparece representado este reactor.

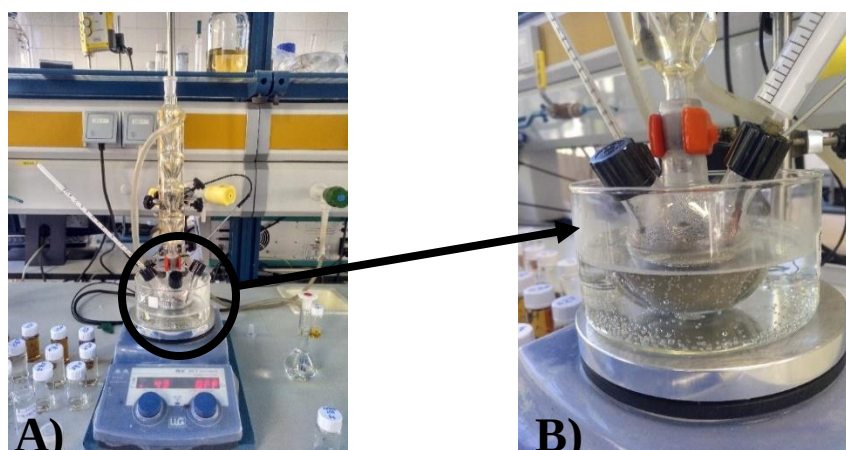


Fig. 7. A) Fotografía de la instalación experimental del reactor *slurry* y B) Fotografía del reactor *slurry*.

El reactor discontinuo es un matraz de tres bocas de 100 ml, conectado a un sistema de reflujo con agua para evitar la evaporación del medio de reacción durante el transcurso de la reacción.

El reactor se encuentra sumergido en baño de agua, sobre una placa calefactora con control de temperatura (IKA RTC Basic), con el fin de mantener la temperatura del medio de reacción constante a lo largo de los experimentos. Para comprobar la temperatura a la que se encuentra el medio de reacción, en una de las bocas del matraz se coloca un termómetro. A su vez, el sistema de reacción cuenta con un agitador magnético que permite mantener una correcta agitación en el interior del reactor.

Para poder tomar muestras a lo largo de la reacción, el reactor cuenta en una de las bocas con un adaptador para jeringuillas, como puede verse en la Fig.7.B.

Para la realización de los experimentos destinados a las reacciones en discontinuo, se siguieron los siguientes pasos:

1. Se conecta el reactor al condensador y se sumerge en el baño termostatzado.

2. Se carga el reactor con 50 ml de una disolución acuosa de fenol de concentración conocida y la masa de catalizador deseada; así como el agitador magnético. Una vez introducida la disolución se cierra la boca libre del matraz y se colocan el termómetro y la jeringuilla destinada a la toma de muestra.
3. Se conecta la agitación y la temperatura del sistema, además de introducir la sonda de control de temperatura en el baño termostatzado.
4. Una vez que el medio de reacción se encuentra a la temperatura fijada como consigna en la placa, se añade el volumen requerido de disolución 33% en volumen de H_2O_2 para que la relación molar fenol: H_2O_2 en el medio de reacción sea la deseada.
5. A lo largo de la reacción se van tomando muestras a distintos tiempos de reacción. Estas se filtran con filtros PTFE de $0.45\ \mu\text{m}$ para eliminar los sólidos en suspensión, y se diluyen con una razón de dilución 1/40 para ser analizadas inmediatamente después.

Las condiciones de operación seleccionadas para la mayoría de estos experimentos, de acuerdo con otros experimentos reflejados en la bibliografía, fueron: $T=50^\circ\text{C}$ (Jin *et al.*, 2014), una concentración inicial de fenol ($C_{0,\text{FENOL}}$) en torno a 0.3 M (Kessouri *et al.*, 2018 y Shi *et al.*, 2017) una relación molar inicial fenol: H_2O_2 1:1 (Shi *et al.*, 2015), una masa de catalizador (W_{CAT}) de 0.25 g (equivalente a una concentración de 5 g/L) (Yang *et al.*, 2015), y una velocidad de agitación (ω) en la placa magnética de 770 rpm.

3.3.2. Reactor monolítico

Se trata de un reactor tubular encamisado que opera en flujo ascendente y en condiciones isotermas. El reactor es de cuarzo (GE Healthcare, XK16/20, $L=20\text{ cm}$, $\varnothing=16\text{ mm}$) y emplea agua como fluido calefactor. En la Fig. 8 aparece una fotografía de este sistema de reacción.

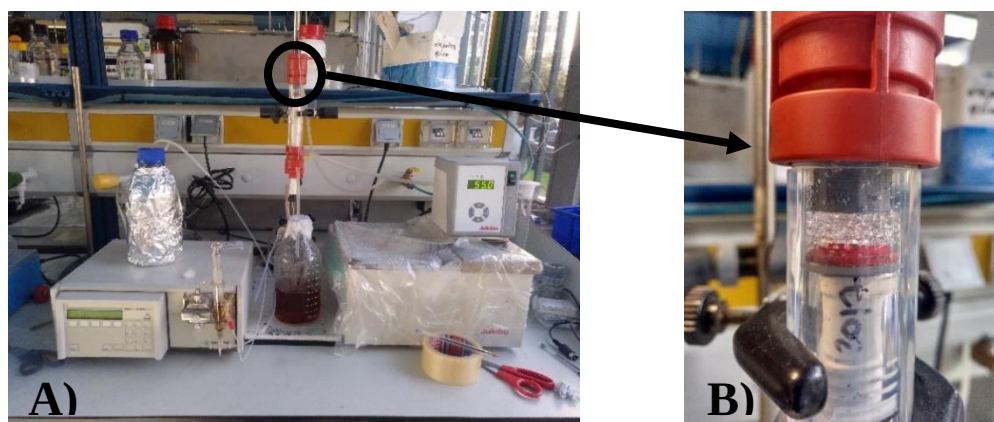


Fig. 8. A) Fotografía del sistema de reacción con el reactor monolítico y B) Fotografía ampliada del reactor monolítico.

El lecho catalítico está constituido por tres piezas de monolitos, dispuestas sobre un pequeño lecho de esferas de vidrio ($\varnothing = 1$ mm), empleado para favorecer la homogeneización del flujo antes de la entrada a los canales del lecho monolítico (Fig.8.B).

Además, sobre el lecho catalítico se añade una pequeña cantidad de lana de vidrio para retener los finos que puedan salir del reactor debido al desgaste de los monolitos.

El sistema de calefacción es un circuito cerrado de agua que asciende a lo largo de la camisa del reactor, y parte de un baño termostatzado calentado mediante una resistencia eléctrica, con control de temperatura y sistema de impulsión (Julabo 13).

La corriente de alimentación llega al reactor desde el recipiente donde se almacena gracias a la acción de una bomba de pistón para HPLC (Gilson 307 HPLC Piston Pump) de flujo regulable. El efluente del reactor, se enfría y se almacena para su posterior caracterización.

El procedimiento experimental llevado a cabo en la realización de los experimentos destinados al estudio de la actividad y estabilidad catalítica de las distintas estructuras monolíticas impresas es el siguiente:

1. Se introducen en el tubo interior las esferas de vidrio, las tres piezas de monolito (lo que equivale aproximadamente a 3.5 g de catalizador) y la lana de vidrio. Se cierra el reactor y se conecta este al sistema de calefacción poniendo en marcha el baño termostático, estableciendo como temperatura de consigna en el baño termostatzado una temperatura 5°C superior a la que se desea tener en el reactor monolítico.
2. Mientras se estabiliza el sistema de calefacción se prepara una disolución acuosa de fenol, y se le añade la cantidad necesaria de disolución 33% en volumen de H₂O₂ para que la relación molar fenol:H₂O₂ sea la deseada. La mezcla resultante de ambas disoluciones constituirá la disolución de alimentación al reactor.
3. Una vez preparada la disolución e introducida en el recipiente de alimentación, se purga la bomba y las conducciones de la instalación, para eliminar el aire que pueda quedar en el interior, así como para retirar el agua procedente de la limpieza del reactor.
4. Al finalizar la purga, se fija el caudal deseado (entre los 0.125 y los 2 ml/min) y se deja estabilizar el sistema durante 1 h, momento en el que se toma la primera muestra del efluente del reactor. Siempre que se cambie el caudal, se esperará una hora antes de la toma de la primera muestra para que el sistema se estabilice y alcance un estado estacionario. Al igual que en los experimentos en discontinuo, las muestras se diluyen con una razón 1/40 para ser analizadas inmediatamente después.

Las condiciones de operación más habituales de las reacciones llevadas a cabo en este sistema de reacción fueron: $T=80^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{CAT}}=3.5\text{ g}$ (puede variar un poco con la geometría empleada), $C_{0,\text{FENOL}}=0.3\text{ M}$, una relaciones molares fenol: H_2O_2 de 1:0.5 o 1:1 y un caudal de alimentación (Q_L)= 0.25 ml/min .

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE DE REACCIÓN

Para estudiar el progreso de la reacción se emplearon diferentes técnicas analíticas resumidas en la Tabla 4, y que se detallan posteriormente en el Anexo III de este trabajo.

Se analizó la evolución de la concentración tanto de fenol, catecol, hidroquinona, *p*-benzoquinona, resorcinol y el consumo de H_2O_2 con el tiempo de reacción. Además en algunas muestras también se cuantificó la concentración de Fe, con el fin de saber si tiene lugar la lixiviación del mismo en las condiciones de operación.

Tabla 4. Resumen de las técnicas de análisis empleadas para el análisis de muestras de reacción.

Compuesto	Técnica	Equipo	Condiciones del análisis
Fenol	HPLC	Fase estacionaria: Columna C18 Fase móvil: H_2SO_4 4Mm (1 ml/min) Detector de diodos DAD (Diode Array Detectors)	$\lambda = 210\text{ nm}$
Catecol			$\lambda = 276\text{ nm}$
Hidroquinona			$\lambda = 210\text{ nm}$
<i>p</i>-Benzoquinona			$\lambda = 246\text{ nm}$
Resorcinol			$\lambda = 210\text{ nm}$
H_2O_2	Colorimetría	Espectrofotómetro Cary 60 Vis-UV Reactivo detector: TiOSO_4	$\lambda = 410\text{ nm}$
Fe	TXRF	Espectrómetro de TXRF S2 PicoFox	Análisis externo

3.5. CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS

Debido a los distintos tratamientos térmicos que sufren los monolitos desde que finaliza su impresión hasta que pueden utilizarse como catalizadores, es necesario que se lleve un control preciso de algunas de sus propiedades, como la altura, el diámetro, la masa, la porosidad o la superficie específica. Las técnicas empleadas se resumen en la Tabla 5 y se detallan posteriormente en el Anexo III de este trabajo.

Estas medidas se llevaron a cabo con todas las piezas impresas (un total de 9), sin embargo, a la hora de trabajar con los datos de cada geometría, se optó por tomar valores promedio.

Tabla 5. Resumen de características estudiadas para la caracterización de monolitos.

Propiedad evaluada	Equipo empleado
Altura (H) y diámetro (ϕ)	Calibre
Masa (W)	Balanza de precisión Mettler Toledo AB204-S/Fact
Densidad (ρ) y porosidad (ϵ)	Balanza de precisión Mettler Toledo AB204-S/Fact
Superficie específica (S_{BET})	TriStar II 3020 Micrometrics

3.6. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS

En primer lugar, la experimentación se centró en el testeo de la actividad de distintos materiales con el fin de encontrar el más adecuado para llevar a cabo el posterior escalado del proceso en reactores monolíticos.

Tras la selección del catalizador más activo y selectivo para la oxidación de fenol, se estudiaron las condiciones de operación más significativas del proceso: la temperatura y la relación molar fenol:H₂O₂; con el fin de comprender mejor el proceso y abordar posteriormente la reacción en el reactor monolítico.

Para evaluar estos resultados, se emplearon como variables las conversiones de fenol y de H₂O₂ (x_F y $x_{H_2O_2}$ respectivamente), las selectividades a los diferentes productos, principalmente catecol e hidroquinona (S_{CAT} y S_{HQ} respectivamente), y las velocidades iniciales de desaparición tanto de fenol como del H₂O₂ ($(-r_F)_0$ y $(-r_{H_2O_2})_0$ respectivamente). Estas variables se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones

$$x_i = 100 \left(\frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \right) \quad i = \text{Fenol, H}_2\text{O}_2 \quad [3]$$

$$(-r_i)_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L min}} \right) = - \frac{dC_i}{dt} \quad i = \text{Fenol, H}_2\text{O}_2 \quad [4]$$

$$S_j \left(\frac{\text{mol } j \text{ generado}}{\text{mol fenol reaccionado}} \right) = 100 \left(\frac{C_j}{C_{F0} - C_j} \right) \quad j = \text{CTL, HQ, BQ, RES, TAR} \quad [5]$$

Se estudió también si el tratamiento térmico de densificación al que son sometidos los monolitos para que adquieran la adecuada resistencia mecánica para su manipulación en el reactor, afecta a la actividad catalítica de las nanopartículas Fe/SiC. Para ello se llevó a cabo la reacción de oxidación del fenol en el reactor *slurry* con un monolito Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)

pulverizado, comparando estos resultados con los obtenidos con el catalizador en polvo en las mismas condiciones de operación.

Una vez concluidos los experimentos con el reactor *slurry*, comenzó la experimentación con el reactor monolítico, con el fin de estudiar la influencia de la geometría del canal de monolito sobre la actividad y la estabilidad de los mismos, realizando estudios de 72 h de duración. En esta serie de experimentos, la evolución de la conversión y la selectividad, se analizaron en función del tiempo espacial (τ):

$$\tau \left(\frac{g_{CAT}}{L} h \right) = \frac{W}{Q} \quad [6]$$

Todos los experimentos de oxidación realizados en presencia de los distintos catalizadores, bajo diferentes condiciones de operación y en los dos sistemas de reacción se han resumido a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6. Resumen de condiciones de las reacciones llevadas a cabo a lo largo del trabajo.

Reacción	Catalizador	T (°C)	Relación Fenol:H ₂ O ₂	Objetivo	Reactor
R1	GNP008	50	1:1	Testeo catalizadores	Slurry
R2	MAX				
R3	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)				
R4	Fe/SiC (4 wt.% Fe)				
R5	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	30	1:1	Influencia de la T	
R6		40			
R7		70			
R8	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	50	1:2	Influencia de la relación Fenol:H ₂ O ₂	
R9			1:0.5		
R10	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) Monolito fresco pulverizado	50	1:1	Influencia de la sinterización	
RC1	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	80	1.0.5	Influencia de la relación Fenol:H ₂ O ₂	Monolítico
RC2	Geometría Ortogonal (90°)		1:1		
RC3	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	80	1:0.5		
RC4	Geometría Radial (RAD)		1:1		
RC5	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	80	1:0.5		
RC6	Geometría Honeycomb (HC)		1:1		

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. TESTEO DE CATALIZADORES

Se llevó a cabo la reacción de oxidación de fenol empleando cuatro catalizadores distintos: GNP008, MAX, Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) y Fe/SiC (4 wt.% Fe), que se corresponden con las reacciones R1, R2, R3 y R4 de la Tabla 6. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 9, donde se reflejan los perfiles de conversión de fenol (Fig.9.A) y de H_2O_2 (Fig.9.B); así como la evolución de la selectividad tanto a catecol como a hidroquinona con la conversión de fenol (Fig.9.C):

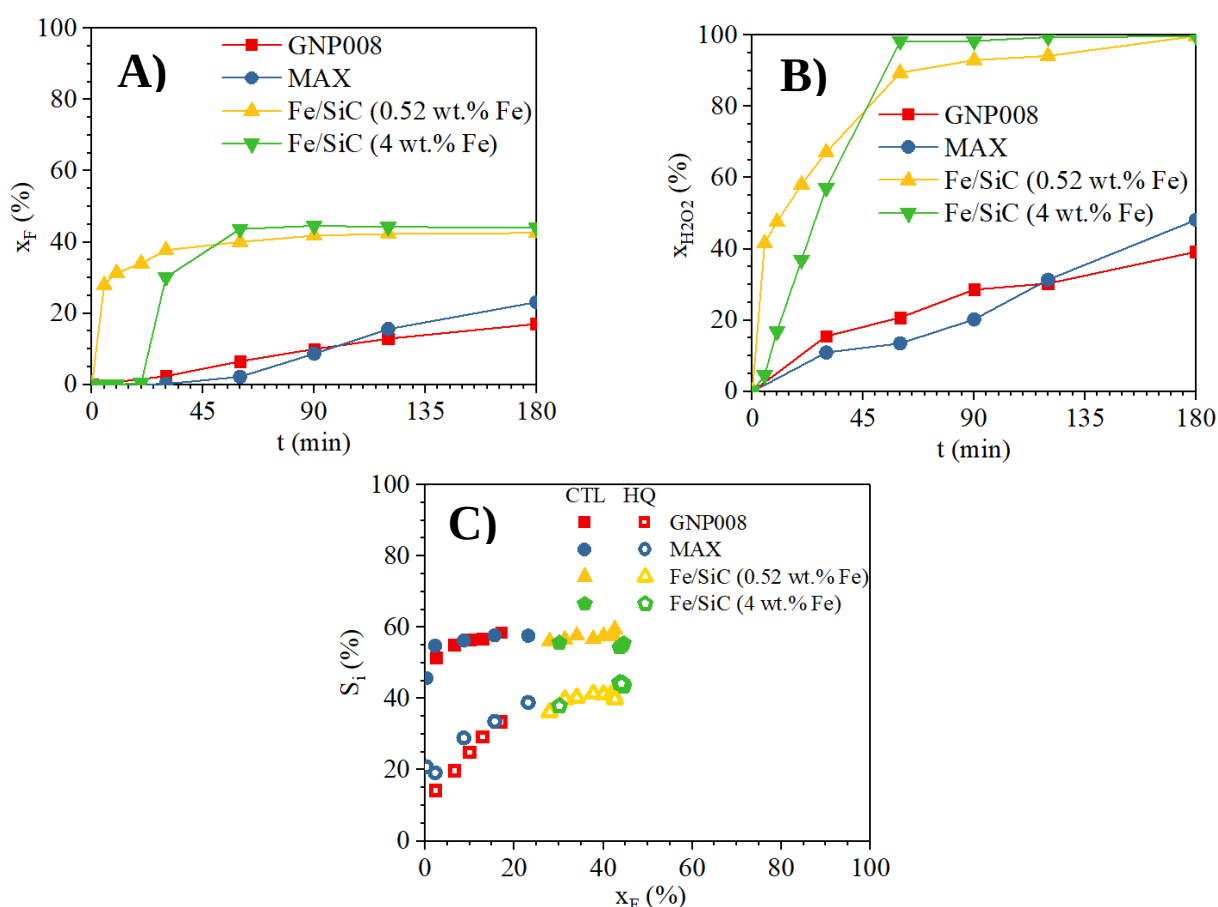


Fig. 9. Resultados de la oxidación de fenol con los diferentes catalizadores empleados: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H_2O_2 con el tiempo y C) Evolución de la selectividad a catecol e hidroquinona con la conversión de fenol. Condiciones de operación: $t=3$ h, $T=50^\circ\text{C}$, $W_{\text{CAT}}=0.25$ g, $C_{0, \text{FENOL}}=0.3$ M, Relación fenol: $H_2O_2=1:1$, $\omega=770$ rpm.

Cabe destacar que, a pesar de no aparecer reflejado en la Fig.9, se llevó a cabo también una reacción en ausencia de catalizador, sin embargo, esta no llegó a iniciarse. Esto nos indica

que para que se produzca la descomposición del H_2O_2 y por tanto la oxidación de fenol en las condiciones de operación seleccionadas es necesaria la presencia de un catalizador.

Dentro de las reacciones orientadas al testeo de catalizadores, la Fig.9.A muestra como los catalizadores de Fe/SiC son aquellos que permiten alcanzar una mayor conversión de fenol (en torno al 40% tras 3 h de reacción), mientras que los catalizadores GNP008 y MAX dan lugar a conversiones de fenol sensiblemente menores (cercanas al 20% tras 3 h de reacción). Cabe destacar también en la Fig.9.A, que en presencia de Fe/SiC (4 wt.% Fe) como catalizador existe un tiempo de inducción en la oxidación de fenol de unos 20 min, en el que no existe conversión de fenol.

En la Fig.9.B se observa que los catalizadores Fe/SiC dan lugar a mejores resultados para la descomposición de H_2O_2 , alcanzando prácticamente la conversión completa tras 1 h de reacción, momento en el que como se puede apreciar en la Fig.9.A se detiene la reacción de oxidación de fenol. Por otro lado, el uso de los catalizadores GNP008 y MAX, produce una descomposición del H_2O_2 mucho más lenta, obteniendo una conversión a las 3 h de reacción de 39 y 48% respectivamente; además de una velocidad inicial de reacción mucho menor a la obtenida con los catalizadores de Fe/SiC, como puede apreciarse en las menores pendientes obtenidas en los perfiles de las Fig.9.A y Fig.9.B con los catalizadores GNP008 y MAX.

En lo referido a la selectividad a catecol e hidroquinona, en la Fig.9.C, se observa que cuando se alcanzan los máximos en conversiones de fenol para cada uno de los catalizadores utilizados, las selectividades obtenidas son muy similares en todos los casos, obteniendo valores en torno al 60% para el catecol y en torno al 40% para la hidroquinona; resultados que suponen una mejora con respecto a otros trabajos de la bibliografía donde se emplean también catalizadores de Fe (Yang *et al.*, 2015 y Jin *et al.*, 2014).

Cabe destacar que, durante el progreso de la reacción, la selectividad a hidroquinona sigue una tendencia creciente con la conversión de fenol, como se observa con los catalizadores GNP008 y MAX (Fig.9.C). Este fenómeno se debe a la mayor presencia de *p*-benzoquinona, la cual se reduce a hidroquinona al aumentar la conversión de fenol o el tiempo de reacción, dando lugar a un aumento en la concentración de hidroquinona. En la Fig.10 se observa como con los catalizadores GNP008 y MAX aumenta la cantidad de *p*-benzoquinona detectada, mientras que en los con los catalizadores de Fe/SiC prácticamente desaparece cuando se supera la hora de reacción, una vez que se ha llegado a la conversión total de H_2O_2 y se ha alcanzado la máxima conversión de fenol.

Además de *p*-benzoquinona, también se detectó resorcinol en el medio de reacción, aunque en concentraciones y selectividades significativamente más bajas, como puede verse en la Fig.11.

Como se muestra en la Fig.11.A, el catalizador GNP008 es aquel con el que se obtienen mayores conversiones de resorcinol, sin embargo, en la Fig.11.B puede observarse como las selectividades obtenidas no superan en ninguno de los casos el 10%.

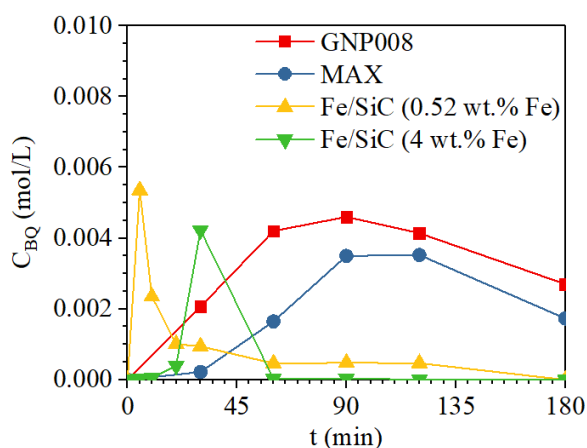


Fig. 10. Comparación de los perfiles de *p*-benzoquinona obtenidos con los diferentes catalizadores estudiados.

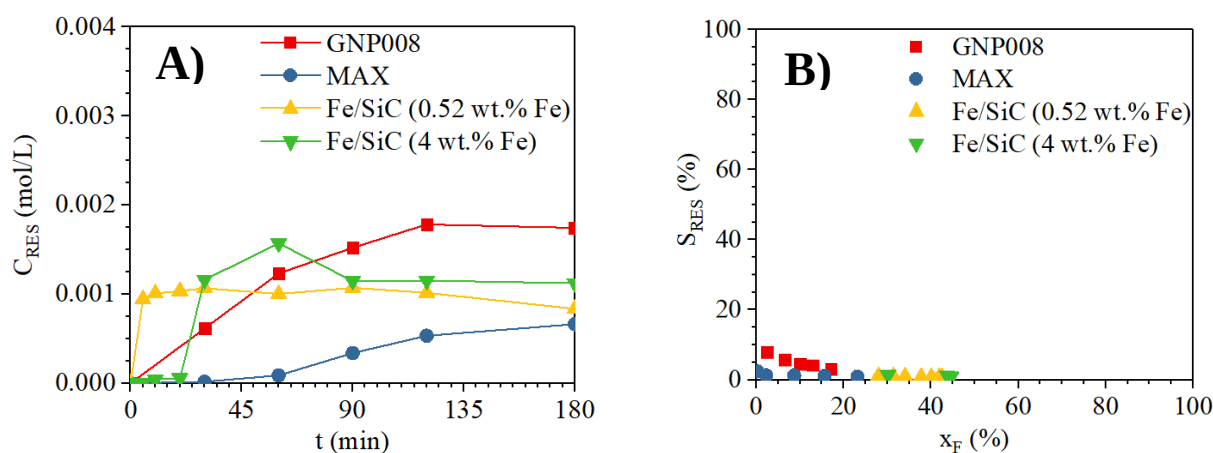


Fig. 11. A) Perfiles de concentración de resorcinol obtenidos con los distintos catalizadores empleados y B) Evolución de la selectividad a resorcinol con la conversión de fenol para los distintos catalizadores empleados.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, se seleccionaron como los mejores catalizadores para el proceso de hidroxilación de fenol los catalizadores de Fe/SiC, debido a su mayor actividad catalítica.

Para conocer la estabilidad de estos catalizadores de Fe en condiciones de operación, se cuantificó el contenido en Fe del efluente una vez transcurridas 3 h de reacción, para estudiar así la posible lixiviación de fase activa al medio de reacción.

Se obtuvo una concentración de Fe total de 4.2 y 140 ppm en los efluentes del reactor tras las reacciones con los catalizadores Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) y Fe/SiC (4 wt.% Fe) respectivamente; lo que supone un 16 y un 65% del contenido inicial de Fe del catalizador.

Este fenómeno, unido a la existencia de un tiempo de inducción en la reacción de oxidación del fenol al utilizar el catalizador Fe/SiC (4 wt.% Fe) hace que el catalizador Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) sea el más idóneo para llevar a cabo la oxidación selectiva de fenol en medio acuoso.

4.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura en el proceso de oxidación, se llevaron a cabo experimentos en un intervalo entre los 30 y los 70°C, que se corresponden con las reacciones R3, R5, R6 y R7 reflejadas en la Tabla 6 y cuyos resultados se muestran a continuación en la Fig.12.

En la Fig.12.B puede observarse como un aumento de temperatura de 30 a 70°C favorece la descomposición del H₂O₂, fenómeno que concuerda con los resultados descritos en otros trabajos de la bibliografía (Yang *et al.*, 2015) y provoca que en apenas 30 min de reacción exista una conversión de H₂O₂ del 90% a 70°C.

Sin embargo, en la Fig.12.A, no se observa este efecto de la temperatura sobre la conversión de fenol, ya que entre los 50 y 70°C no se aprecia mejora en la conversión obtenida, obteniéndose a 50°C la conversión máxima de fenol, en torno al 40%. Este comportamiento de la conversión de fenol con la temperatura coincide también con lo descrito en otros trabajos con catalizadores de Fe (Yang *et al.*, 2015 y Jin *et al.*, 2014).

Atendiendo a los resultados obtenidos, la evolución de la velocidad inicial tanto de la reacción de desaparición de fenol como la de consumo de H₂O₂ siguen una tendencia lineal hasta los 50°C, mientras a los 70°C se sale de dicha tendencia.

En la Fig. 13 aparece representada la evolución de las velocidades iniciales de reacción a cada temperatura, las cuales se obtuvieron según el procedimiento indicado en el Anexo IV, mientras que en la Tabla 7 se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes a cada temperatura, obtenidas según el procedimiento indicado también en el Anexo IV.

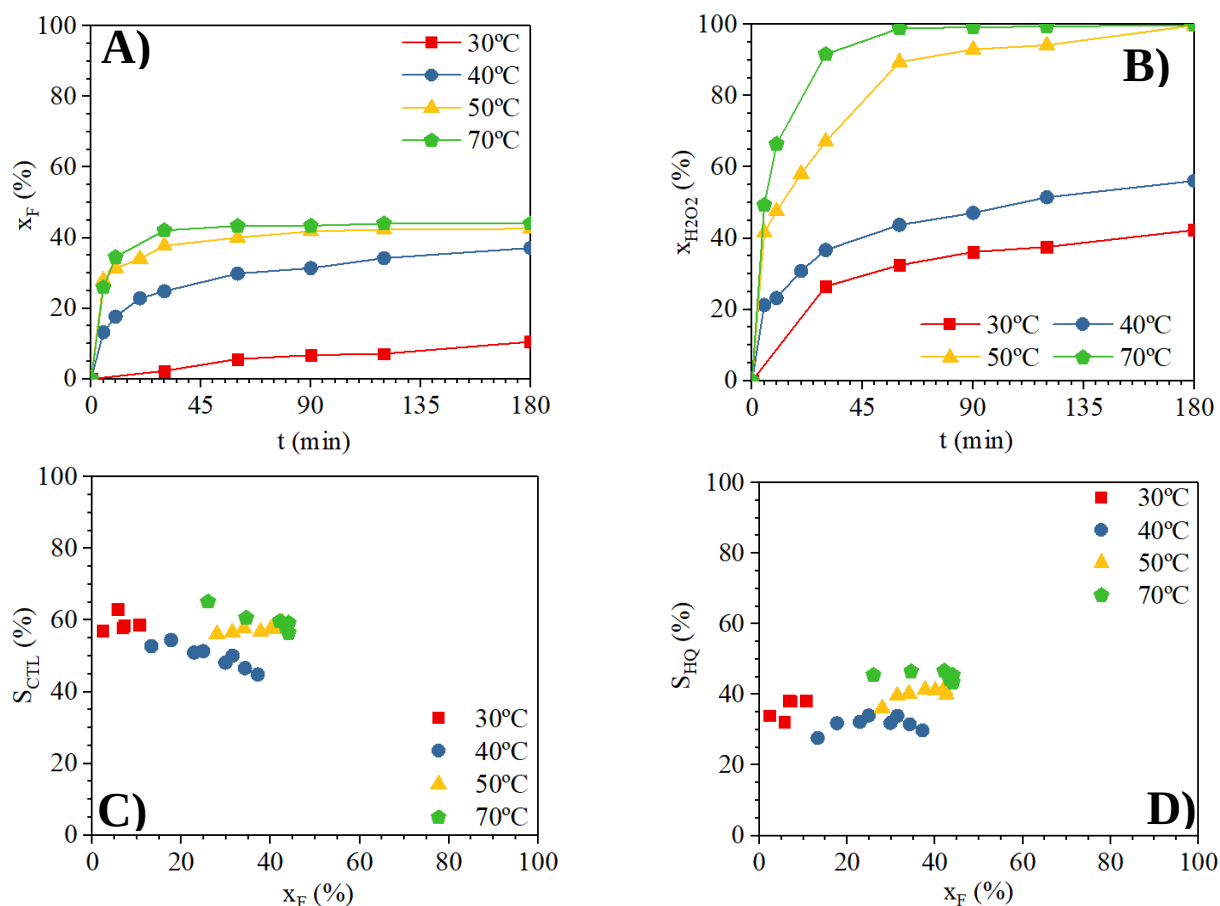


Fig.12. Resultados de la oxidación de fenol con Fe/SiC (0.52 wt.%) a diferentes temperaturas:

A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H_2O_2 con el tiempo, C) Evolución de la selectividad a catecol con la conversión de fenol y D) Evolución de la selectividad a hidroquinona con la conversión de fenol. Condiciones de operación: $t=3$ h, $W_{CAT}=0.25$ g, $C_{0, FENOL}=0.3$ M, Relación fenol: $H_2O_2=1:1$, $\omega=770$ rpm.

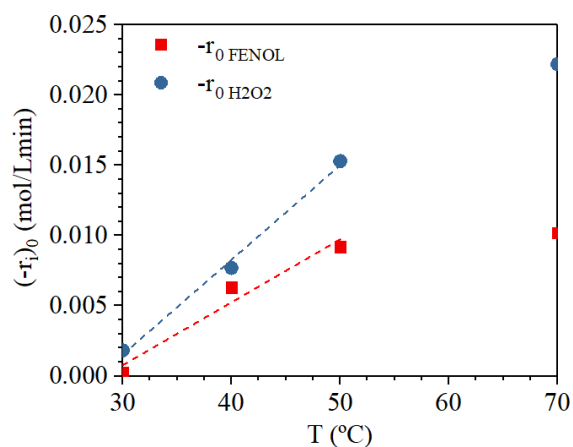


Fig. 13. Influencia de la temperatura en la velocidad inicial de desaparición del fenol y de consumo de H_2O_2 .

Tabla 7. Valores estimados de las constantes cinéticas aparentes para las reacciones de desaparición del fenol y consumo de H₂O₂ a temperaturas diferentes.

	30°C	40°C	50°C
k_{V FENOL} (min⁻¹)	9.56·10 ⁻⁴	1.76·10 ⁻²	3.17·10 ⁻²
k_{V H2O2} (min⁻¹)	5.38·10 ⁻³	2.33·10 ⁻²	4.78·10 ⁻²

Teniendo en cuenta estos valores, y de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo V de este trabajo, se obtienen las siguientes expresiones de Arrhenius para las constantes cinéticas aparentes de la reacción de oxidación de fenol y descomposición del H₂O₂, representadas en el Anexo V y a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. Expresiones de las constantes cinéticas aparentes para la descomposición del fenol y el consumo de H₂O₂ según la ley de Arrhenius.

<u>Fenol</u>	<u>H₂O₂</u>
$k_{V FENOL} (\text{min}^{-1}) = 4.63 \cdot 10^{22} \cdot e^{\frac{-148.21}{RT}}$	$k_{V H_2O_2} (\text{min}^{-1}) = 3.51 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-91.49}{RT}}$
$E_A = 148.21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} ; A = 4.63 \cdot 10^{22} \text{min}^{-1}$	$E_A = 91.49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} ; A = 3.51 \cdot 10^{13} \text{min}^{-1}$

Como se deduce de los valores de las energías de activación obtenidos, la reacción limitante es la oxidación de fenol, ya que tiene una energía de activación sensiblemente mayor que la reacción de descomposición del H₂O₂.

En lo referido a selectividades, las figuras Fig.12.C y Fig.12.D muestran que un aumento de la temperatura trae consigo una mejora en las selectividades tanto de catecol como de hidroquinona a una conversión de fenol dada. Esto puede explicarse debido a la reducción en la cantidad de *p*-benzoquinona generada en la reacción a medida que aumenta la temperatura de esta, como puede verse en la Fig.14.A.

También se decidió estudiar el efecto de la temperatura en la lixiviación de la fase activa, dado que la temperatura suele promover la lixiviación de las especies catiónicas metálicas (Santos *et al.*, 2005), por lo que se realizaron medidas de la concentración de Fe del efluente de reacción tras 3 h de reacción, obteniéndose los resultados que se muestran en la Fig.14.B.

En esta figura puede apreciarse el incremento exponencial en la cantidad de Fe lixiviado con la temperatura, pasando de las 4.2 ppm a 50°C (16% del contenido inicial en Fe del catalizador) hasta las 11 ppm a 70°C (44% del contenido inicial).

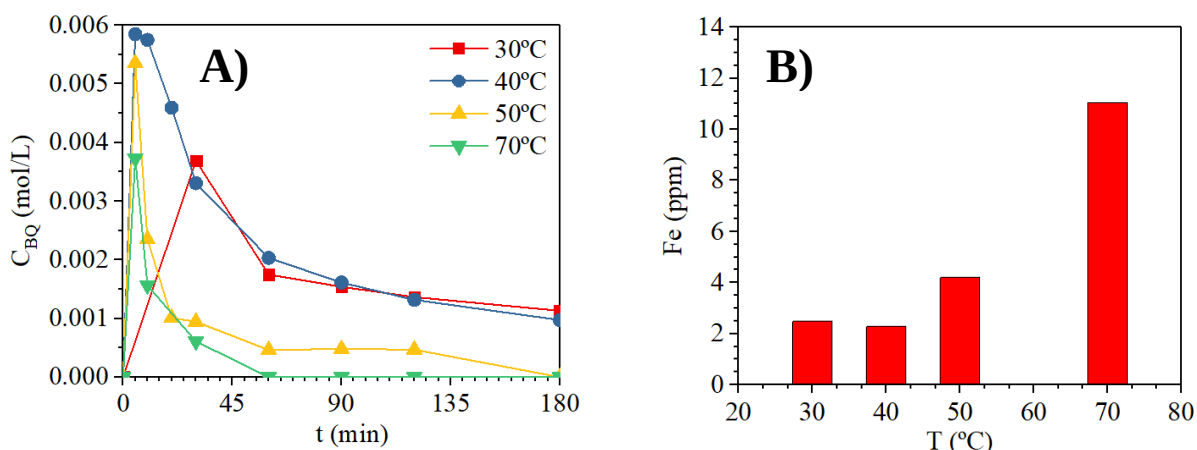


Fig.14. A) Perfiles de concentración de *p*-benzoquinona con el tiempo para las diferentes temperaturas de reacción estudiadas y B) Evolución del Fe lixiviado en el efluente a las 3 h de reacción con la temperatura.

Todos estos resultados nos indican que la temperatura de operación máxima recomendable son 50°C cuando se trabaja con nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) en suspensión, dado que temperaturas superiores no favorecen un aumento de la velocidad de reacción y traen consigo un aumento en la lixiviación de Fe.

4.3. INFLUENCIA DE LA DOSIS DE H₂O₂

Para el estudio de la dosis más adecuada de H₂O₂, se trabajó variando la relación molar fenol:H₂O₂ entre 1:0.5, 1:1 y 1:2, es decir con unas concentraciones iniciales H₂O₂ de 0.15, 0.3 y 0.6 M respectivamente, en las condiciones de las reacciones R3, R8 y R9 de la Tabla 6, obteniéndose los valores que se muestran a continuación en la Fig. 15.

Tal y como puede apreciarse en las figuras Fig.15.A y Fig.15.B, el aumento de la dosis de H₂O₂, provoca un máximo en la conversión de fenol para la relación molar 1:1 (pasando de un 30% con una relación 1:0.5 a un 42% con una relación 1:1, para bajar de nuevo a un 38% para la relación 1:2) a pesar de que en todos los casos las conversiones están cerca de la conversión máxima obtenida en las condiciones de operación. Sin embargo sí que trae consigo un efecto importante sobre el consumo de H₂O₂, el cual se ralentiza y se reduce de forma considerable, pasando de una conversión completa de H₂O₂ al emplear las relaciones 1:0.5 o 1:1, a un 57% con una relación 1:2 tras las 3h de reacción.

Asimismo, en la Fig.15.C se puede apreciar como un aumento en la relación molar fenol:H₂O₂ provoca que a una conversión de fenol dada, la conversión de H₂O₂ se reduzca, aumentando así la eficacia del consumo de este.

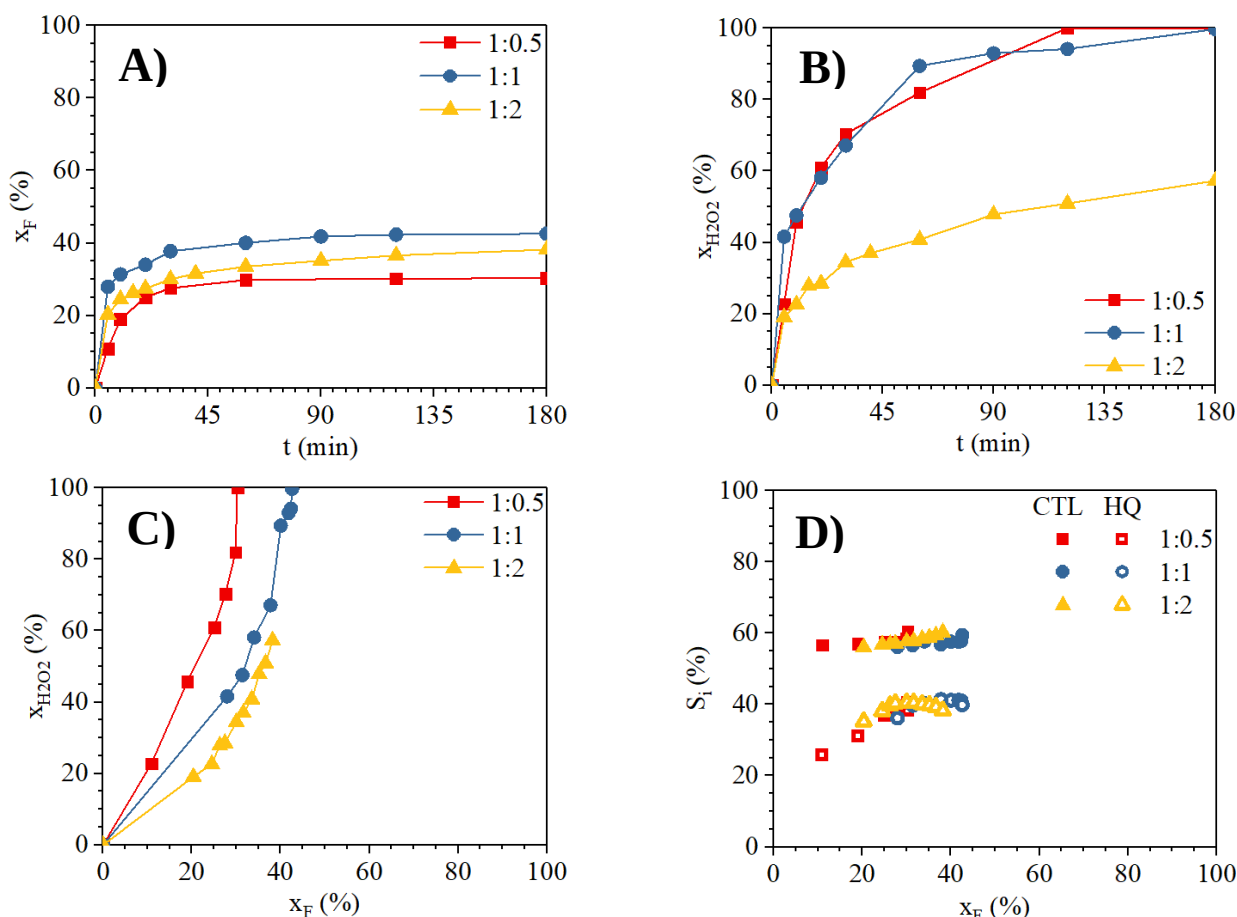


Fig. 15. Resultados obtenidos para la oxidación de fenol con Fe/SiC (0.52 wt.%) empleando diferentes relaciones molares fenol:H₂O₂: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H₂O₂ con el tiempo, C) Evolución del consumo de H₂O₂ en función de la conversión de fenol D) Evolución de la selectividad a catecol e hidroquinona con la conversión de fenol. Condiciones de operación: t=3 h, T=50°C, W_{CAT}=0.25 g, C_{0, FENOL}=0.3 M, ω=770 rpm.

Sin embargo, la posibilidad que ofrecen tanto la relación molar 1:0.5 como la relación 1:1 de conversión total de H₂O₂, hizo que se optase preferiblemente por estas relaciones, al permitir reducir la cantidad de H₂O₂ requerida en el proceso, a la vez que se mantenían unos buenos resultados de actividad catalítica.

Por otro lado, en la Fig.15.D, puede verse como tampoco aparecen diferencias significativas entre los valores de las selectividades a catecol e hidroquinona, siendo aproximadamente para todas las relaciones molares el 60 y el 40% respectivamente.

Ante estos resultados se seleccionó como relación molar de trabajo una relación 1:1, dado que ofrece un máximo en la conversión de fenol y una conversión total de H₂O₂, siendo esta más eficiente; a la vez que mantiene tanto la actividad catalítica como la selectividad a dihidroxibencenos.

4.4. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Fe/SiC EN MONOLITOS 3D

Para estudiar si la estructuración de las nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) en estructuras porosas y mecánicamente resistentes una vez sometidas a los tratamientos térmicos pertinentes tras la impresión (de calcinación a 450°C y sinterización a 1200°C) puede alterar su actividad catalítica sometidas, se comparó la actividad catalítica de dichas nanopartículas en polvos comerciales y tras su estructuración en monolitos, es decir, con nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) procedentes de la pulverización de un monolito fresco tras su sinterización. Los experimentos se corresponden con las reacciones R3 y R10 de la Tabla 6 y sus resultados se presentan a continuación en la Fig. 16.

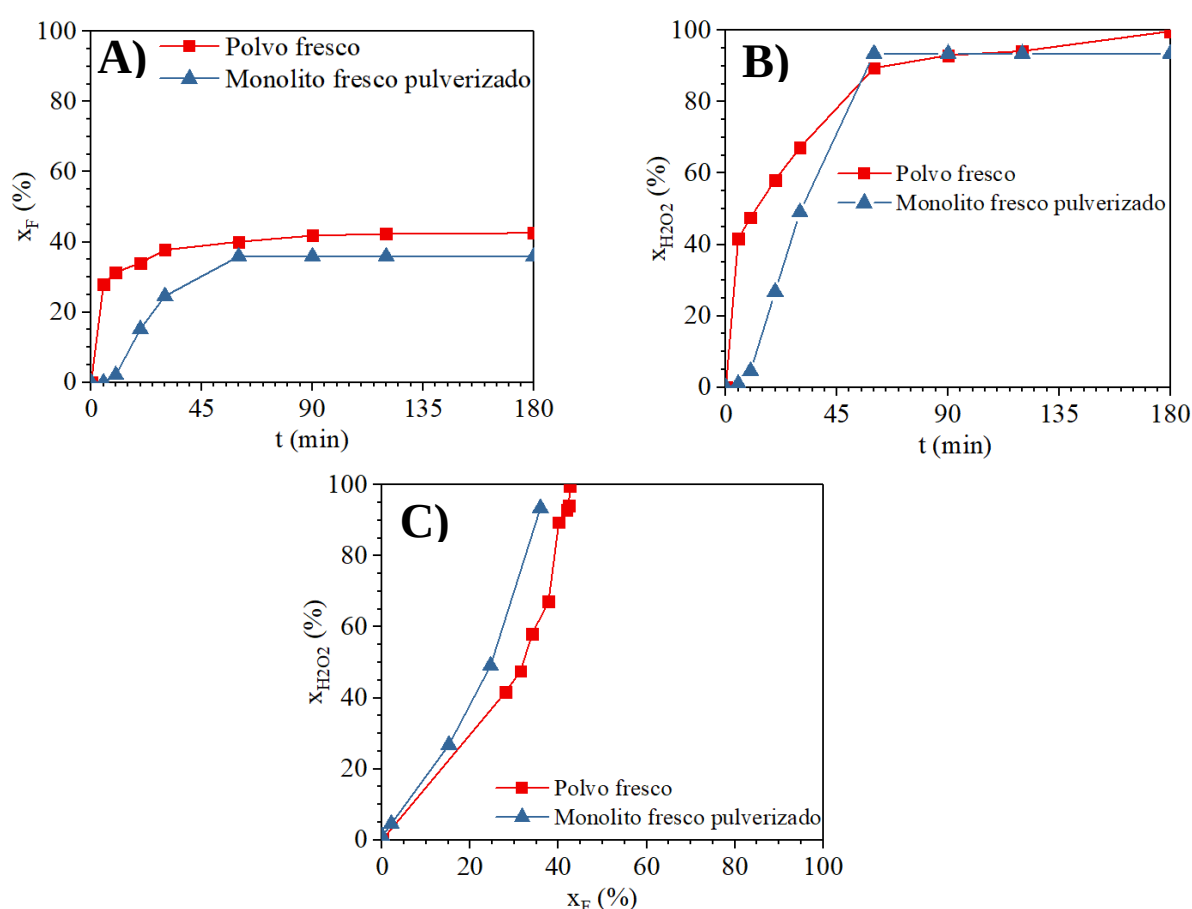


Fig. 16. Resultados de la oxidación de fenol con Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) en polvo fresco y proveniente de la pulverización de un monolito fresco: A) Perfil de conversión de fenol con el tiempo, B) Perfil de conversión de H_2O_2 con el tiempo y C) Evolución del consumo de peróxido de hidrógeno en función de la conversión de fenol. Condiciones de operación: $t=3$ h, $T=50^\circ\text{C}$, $W_{\text{CAT}}=0.25$ g, $C_{0,\text{FENOL}}=0.3$ M, Relación $\text{fenol:H}_2\text{O}_2 = 1:1$, $\omega = 770$ rpm.

Como se puede observar en las figuras Fig.16.A y Fig.16.B, los valores tanto de conversión de fenol como de H_2O_2 son muy similares, con conversiones de fenol de un 42% para el polvo fresco y 35% para el monolito fresco pulverizado y conversiones de H_2O_2 de 99% y 93% respectivamente. Sin embargo, en ambas reacciones, al emplear el polvo procedente de la pulverización de un monolito, se observa un tiempo de inducción hasta los 10 min de reacción.

Esto indica que el proceso de estructuración del catalizador tiene cierta influencia en la actividad inicial de las nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe). Además de esto, si se compara la evolución de la conversión de H_2O_2 en función de la conversión de fenol (Fig.16.C), puede verse como para una conversión de fenol dada, el consumo de H_2O_2 es siempre superior para la reacción que emplea el polvo obtenido a partir de un monolito, lo que indica un consumo más eficaz del H_2O_2 al emplear polvo fresco.

Desde el punto de vista de selectividades, en la Fig.17.A puede apreciarse que las mayores diferencias aparecen en la selectividad de hidroquinona a tiempos cortos de reacción, ya que la utilización del catalizador tras el proceso de estructuración trae consigo no sólo un aumento de la cantidad de *p*-benzoquinona generada a tiempos de reacción cortos (dónde la conversión de fenol aún es baja), como puede verse en la Fig.17.B, sino que también produce un desplazamiento en el tiempo del máximo de concentración de *p*-benzoquinona. Sin embargo una vez que alcanza el estado estacionario, no se aprecian diferencias.

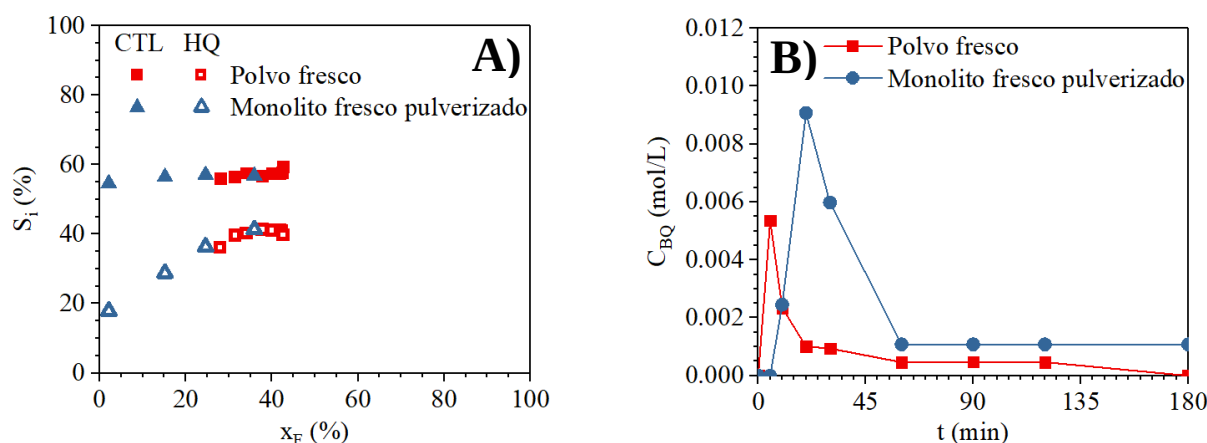


Fig.17. A) Evolución de la selectividad de catecol e hidroquinona con la conversión de fenol y B) Comparativa del perfil de *p*-benzoquinona con el tiempo para las reacciones llevadas a cabo para el estudio de la influencia de la estructuración de las nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe).

4.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS MONOLITOS Fe/SiC

A continuación, en la Fig.18 se muestran fotografías de las piezas de monolito impresas. Como ya se comentó anteriormente en el apartado 3.2.2, se imprimieron tres piezas de cada una de las tres estructuras distintas estudiadas: ortogonal (90°), radial (RAD) y honeycomb (HC).

La Tabla 9 muestra los valores promedio de masa, altura y diámetro (los cuales no van a variar significativamente entre geometrías) además de otros parámetros como la porosidad o densidad de celda, los cuales sí que sufren variaciones más evidentes, resultando la geometría honeycomb (HC) como la que mayor porosidad y celdas por unidad de área posee. Todas estas variaciones llevan a que dicha geometría tenga un volumen expuesto y por tanto dispuesto a la reacción química bastante superior al resto.

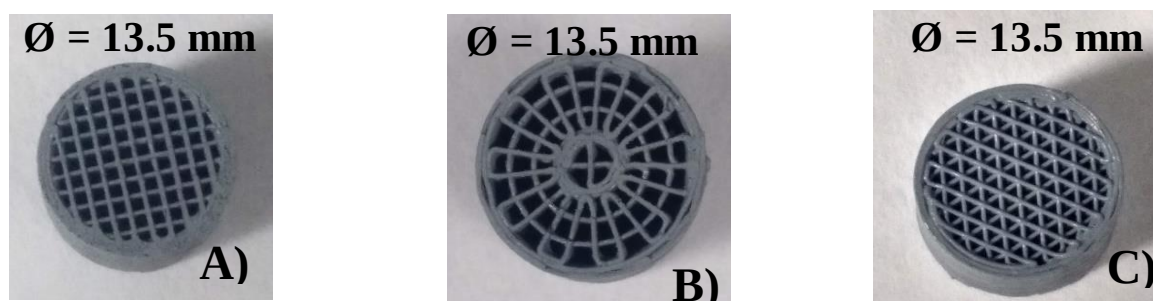


Fig.18. Fotografías de las diferentes estructuras de monolito impresas: A) Ortogonal (90°), B) Radial (RAD) y C) Honeycomb (HC).

Tabla 9. Resumen de los valores promedio de las principales características de los monolitos impresos: masa ($\bar{W}$), altura ($\bar{H}$), diámetro ($\bar{\phi}$), porosidad abierta ($\bar{\epsilon}$), densidad de celda ($\bar{\eta}$), espesor de pared ($\bar{\delta}_{\text{PARED}}$) y volumen expuesto ($\bar{V}_{\text{Expuesto}}$).

Geometría	$\bar{W}$ (g)	$\bar{H}$ (cm)	$\bar{\phi}$ (cm)	$\bar{\epsilon}^1$ (%)	$\bar{\eta}$ (Celdas/cm ²)	$\bar{\delta}_{\text{PARED}}$ (μm)	$\bar{V}_{\text{Expuesto}}$ (mm ³)
Ortogonal	1.27	1.48	1.35	58	49	298	677
Radial	1.20	1.57	1.35	57	48	289	572
Honeycomb	1.27	1.47	1.35	65	71	317	843

1 = Procedimiento de cálculo detallado en el Anexo VI

4.6. OXIDACIÓN DE FENOL EN PRESENCIA DE CATALIZADORES 3D Fe/SiC MONOLÍTICOS

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en las reacciones RC1, RC2, RC3, RC4, RC5 y RC6 de la Tabla 6. El objetivo de estas reacciones es estudiar la actividad catalítica

y selectividad de los catalizadores monolíticos Fe/SiC (0.52 wt.%) con distintas conformaciones de celda: ortogonal (90°), radial (RAD) y honeycomb (HC).

Para ello, se empleó un reactor de flujo cargado con 3 piezas de monolito y una temperatura de 80°C, superior a la empleada en el *slurry* (50°C), con el fin de obtener una conversión apreciable de fenol y H₂O₂ al bajo tiempo espacial empleado.

Por otro lado, se decidió operar con dos relaciones molares iniciales fenol:H₂O₂, 1:0.5 y 1:1 al tratarse de una de las variables más determinantes para la economía del proceso y en base a las conclusiones obtenidas en los experimentos llevados a cabo en el reactor *slurry*, en las que se comprobó un ligero aumento de la conversión de fenol con una relación 1:1, pero con similares valores de selectividad a dihidroxibencenos y conversión total de H₂O₂ en ambos casos.

4.6.1. Relación molar fenol:H₂O₂ 1:0.5

Los resultados obtenidos en estos experimentos se muestran a continuación en la Fig.19.

En la Fig.19.A, puede verse como para las estructuras radiales (RAD) y honeycomb (HC) la conversión de fenol sigue una tendencia más estable, mientras que con la estructura ortogonal (90°C) esta sufre una caída con el transcurso del tiempo de operación. En cualquiera de los casos, los valores de conversión de fenol se mantienen entre el 15 y el 40%.

Sin embargo en la Fig.19.B se aprecia cómo, en general, la conversión de H₂O₂ se mantiene estable durante todo el proceso en torno al 90%, independientemente de la estructura empleada.

En el caso de las selectividades a catecol e hidroquinona, en las figuras Fig.19.C y Fig.19.D respectivamente, puede verse como los valores obtenidos son mucho más inestables, comprendidos entre un 20 y un 60% para el catecol y un 8 y un 40% para la hidroquinona, valores por lo general inferiores a los obtenidos en el reactor *slurry*. Esto se debe principalmente a la aparición en mayores concentraciones de productos policondensados (tar), los cuales van a ser los principales causantes de las bajadas en la selectividad del catecol y la hidroquinona, como puede observarse en la Fig.20.A, llegando en algunos casos a selectividades del 50%.

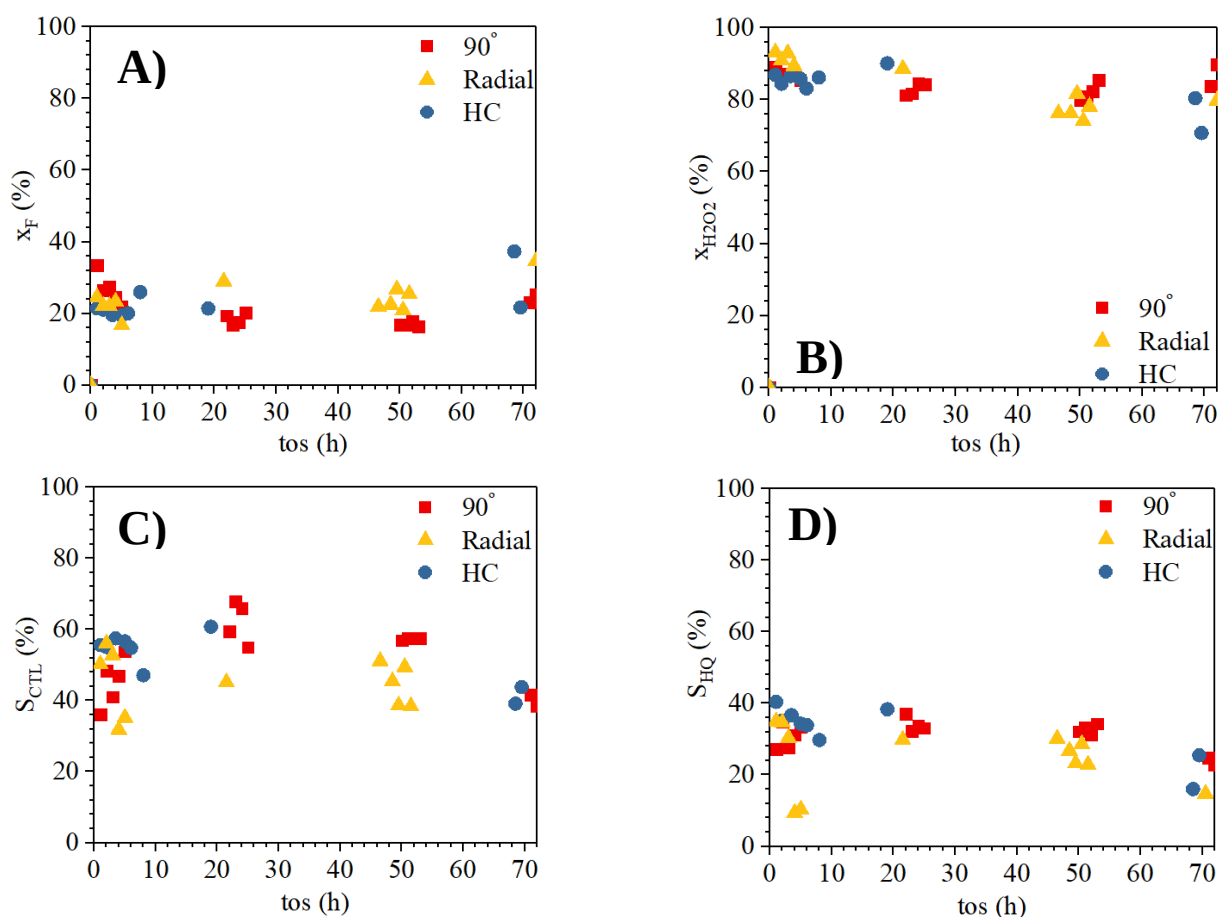


Fig. 19. Resultados de la oxidación de fenol con monolitos de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con distintas configuraciones de celda y una relación molar fenol/peróxido de H_2O_2 1:0.5 : A) Perfil de conversión de fenol, B) Perfil de conversión de H_2O_2 , C) Perfil de selectividad de catecol y D) Perfil de selectividad de hidroquinona. Condiciones de operación: $C_{0, \text{FENOL}}=0.3 \text{ M}$, $T=80^\circ\text{C}$, $Q_L=0.25 \text{ ml/min}$, $\tau=[241-254] \text{ g h/L}$ y $W_{\text{CAT}}=[3.6-3.81] \text{ g}$.

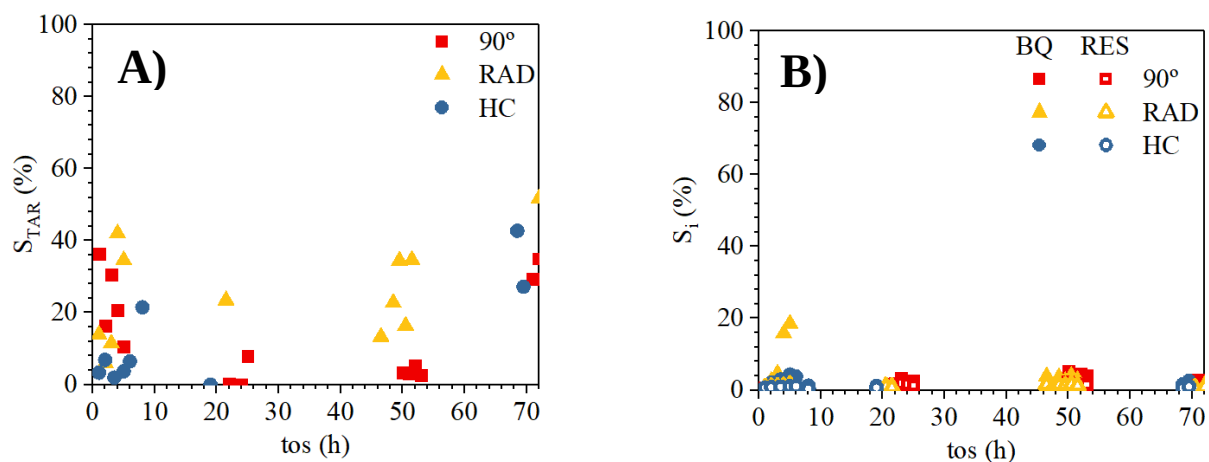


Fig.20. A) Perfil de selectividad de productos policondensados (tar) y B) Perfil de selectividad de *p*-benzoquinona y resorcinol.

Al igual que ocurría en el reactor *slurry*, también se detectaron en el efluente del reactor *p*-benzoquinona y resorcinol, pero en concentraciones sensiblemente inferiores al catecol y la hidroquinona, dando lugar a selectividades muy inferiores como se muestra en la Fig.20.B, de ahí que no se tuvieran en cuenta a la hora de analizar los resultados.

Un resumen de los resultados obtenidos se muestra en la Fig.21, donde aparecen los resultados promedio obtenidos a lo largo de las 72 h de operación.

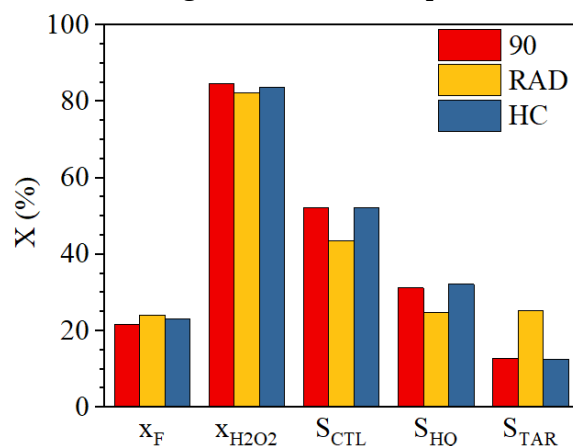


Fig.21. Valores promedio de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} y S_{TAR} durante las 72 h de uso de los experimentos llevados a cabo con una relación molar fenol:H₂O₂ 1:0.5 y diferentes estructuras catalíticas.

Atendiendo a la Fig.21 puede observarse como las estructuras ortogonal (90°) y honeycomb (HC) tendrán comportamientos muy similares para todas las variables estudiadas; mientras que con la estructura radial (RAD), a pesar de obtener una conversión de fenol promedio algo mayor, se genera una mayor cantidad de policondensados; con lo que a la hora de seleccionar una estructura óptima para esta relación molar esta queda descartada.

4.6.2. Relación molar fenol:H₂O₂ 1:1

Los resultados aparecen reflejados a continuación en la Fig.22.

Se puede observar que, las conversiones de fenol y H₂O₂ obtenidas con todas las estructuras tienen valores y tendencias muy similares, como se refleja en las figuras Fig.22.A y Fig.22.B. En ambos casos hay una cierta caída de la conversión con el tiempo, siendo más pronunciada en la conversión de H₂O₂.

Para el caso de las selectividades (Fig.22.C y Fig.22.D), las tendencias y valores también son muy similares, si bien es verdad que las selectividades tanto de catecol como hidroquinona obtenidos con la estructura honeycomb (HC) son siempre superiores a los obtenidos con el resto de estructuras.

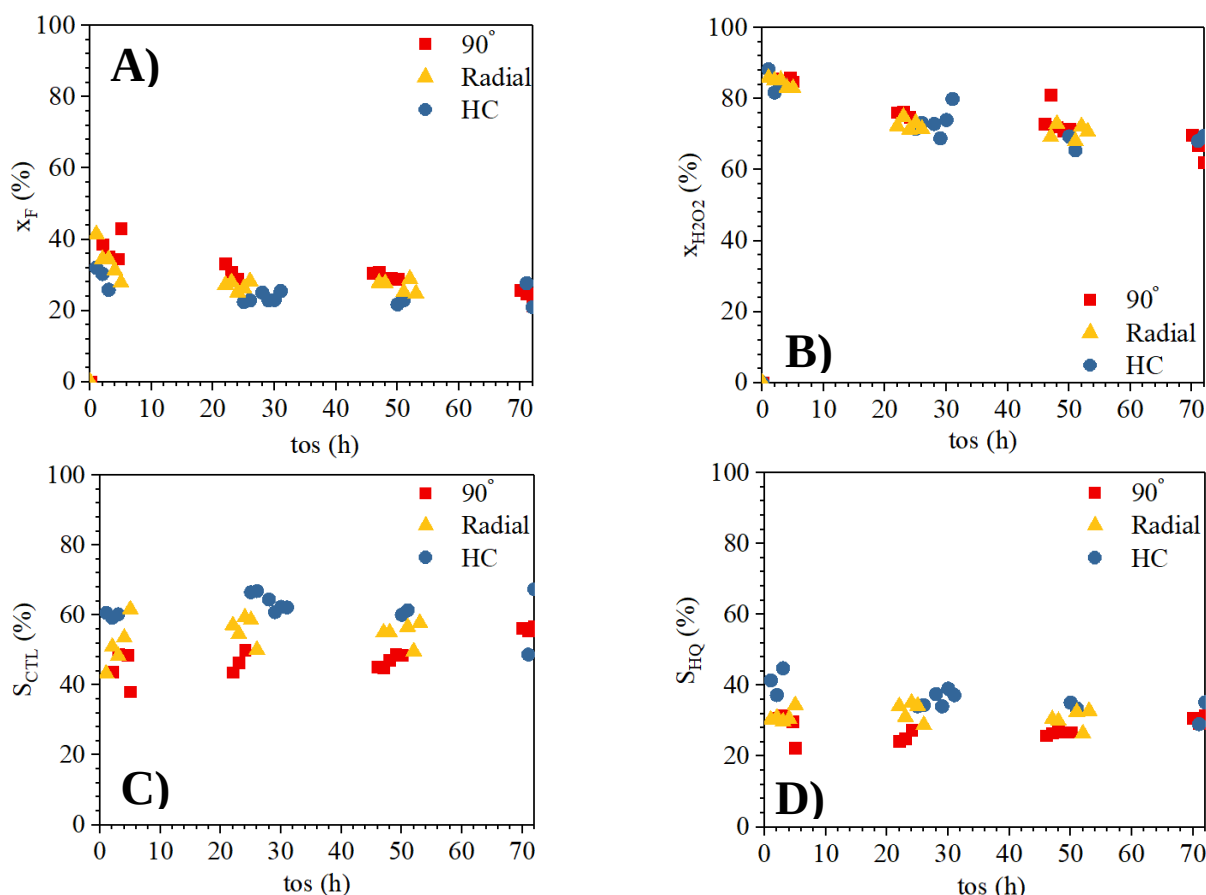


Fig. 22. Resultados de la oxidación de fenol con monolitos de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con distintas configuraciones de celda y una relación molar fenol:peróxido de H_2O_2 1:1: A) Perfil de conversión de fenol, B) Perfil de conversión de H_2O_2 , C) Perfil de selectividad de catecol y D) Perfil de selectividad de hidroquinona. Condiciones de operación: $C_{0, \text{FENOL}} = 0.3 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $Q_L = 0.25 \text{ ml/min}$, $\tau = [241-254] \text{ g h/L}$ y $W_{\text{CAT}} = [3.6-3.81] \text{ g}$.

A continuación, en la Fig.23.A se muestran los valores promedio obtenidos con todas las estructuras tras las 72 h de operación, donde cabe destacar la importante reducción de la cantidad de policondensados generada empleando la estructura honeycomb (HC), a la vez del aumento en las selectividades a catecol e hidroquinona.

Si se comparan ahora los resultados promedio de las reacciones de oxidación de fenol durante las 72 h de uso para las distintas relaciones molares fenol: H_2O_2 empleadas, se obtiene la Fig.23.B.

En base a los resultados que aparecen en la Fig.23.B, queda claro que las reacciones llevadas a cabo con una relación molar fenol: H_2O_2 1:0.5 dan lugar a conversiones de H_2O_2 mayores que las obtenidas con una relación 1:1, siendo mayores para las estructuras ortogonal (90°) y honeycomb (HC). Para la conversión de fenol sin embargo se observa un

comportamiento opuesto, obteniéndose valores mayores con una relación 1:1; siendo en este caso las estructuras ortogonal (90°) y radial (RAD) las que mejores resultados muestran.

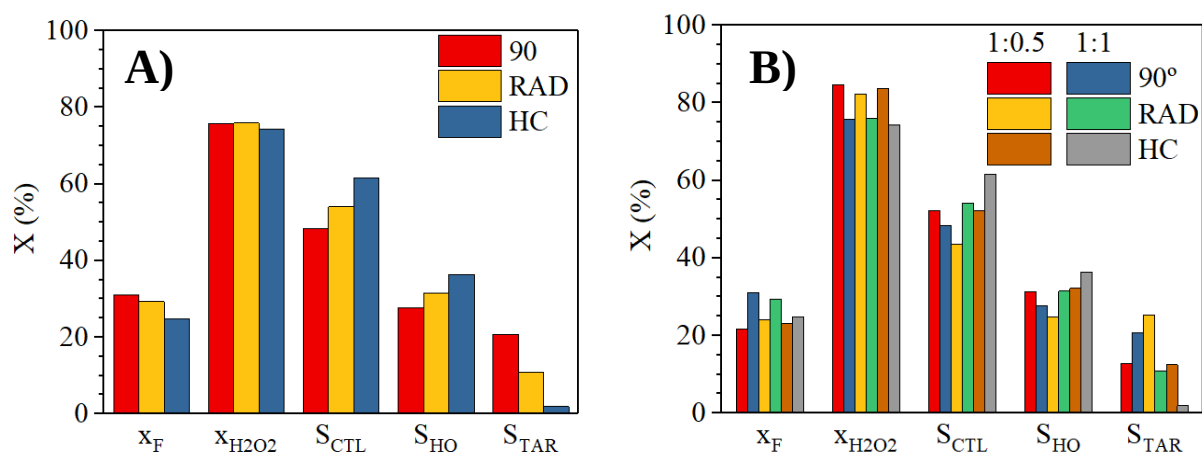


Fig.23. A) Valores promedio de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} y S_{TAR} durante las 72 h de uso de los experimentos llevados a cabo con una relación molar fenol:peróxido de hidrógeno 1:1 y diferentes estructuras catalíticas y B) Comparativa de los valores promedio durante las 72 h de uso de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} y S_{TAR} obtenidos en los diferentes experimentos llevados a cabo en el reactor monolítico.

Sin embargo, para las selectividades a catecol e hidroquinona se aprecia como la estructura honeycomb (HC) con una relación fenol:H₂O₂ 1:1 muestra unos valores superiores a los obtenidos en el resto de experimentos, a la vez que consigue una reducción importante de la selectividad a productos policondensados, con lo que se seleccionó como la mejor configuración posible.

Esta mejora en los resultados con respecto a las selectividades a dihidroxibencenos ofrecida por la geometría honeycomb (HC), puede tener su principal causa en el mayor volumen expuesto que poseen estas piezas (843 mm³), con respecto a las impresas con geometría ortogonal (90°) (677 mm³) y radial (RAD) (572 mm³).

4.6.3. Estabilidad de los catalizadores 3D Fe/SiC monolíticos

A pesar de que en los experimentos realizados los catalizadores mantienen una cierta estabilidad en la actividad catalítica durante 72 h de operación, aspecto que supera a otros experimentos de larga duración reflejados en la bibliografía, donde van desde las 4 a las 50 h (Shi *et al.*, 2015 y Clerici y Kholdeeva, 2013), sí que puede observarse una ligera caída en las conversiones de fenol y H₂O₂ con el tiempo de uso, siendo más evidente esta en los experimentos llevados a cabo con una relación molar fenol:H₂O₂ 1:1 (Fig.22.A y Fig.22.B).

Para estudiar este fenómeno, se analizó el contenido en Fe del efluente del reactor tras las 72 h de operación para cada uno de los experimentos, obteniéndose los resultados que se muestran en la Fig.24.

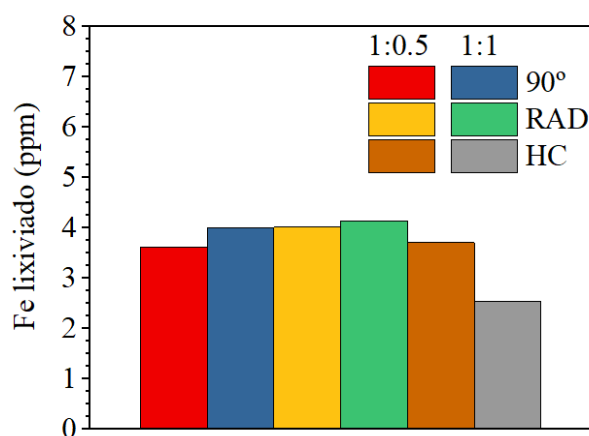


Fig.24. Comparativa del contenido en Fe del efluente del reactor tras 72 h de uso en los diferentes experimentos llevados a cabo en el reactor monolítico.

Como se puede ver en la figura, las concentraciones son menores a las 5 ppm en todos los casos, lo que supone menos de un 30% Fe lixiviado con respecto al contenido inicial del catalizador.

Por otro lado, tras estas 72 h, se apreciaron sobre la superficie de los monolitos unas zonas de coloración oscura (las cuales pueden apreciarse en la Fig.25.A), lo que llevó a pensar en la posibilidad de que se tratara de productos de reacción adsorbidos en la superficie como productos policondensados o *p*-benzoquinona.

Para eliminar estos depósitos se diseñó un protocolo de lavado, consistente en un primer lavado con 200 ml de agua a 40°C, seguido de un lavado con 200 ml de una disolución de NaOH 0.5 g/l a 40°C y posteriormente dos nuevos lavados con 200 ml de agua a 40°C, hasta conseguir que el pH del agua de lavado sea prácticamente neutro; con el que se consiguió la disolución de estos depósitos como se muestra en la Fig.25.B.

Tras este lavado, las piezas recuperaban la actividad catalítica al volver a ponerlas en reacción a las mismas condiciones ($C_{0, \text{FENOL}}=0.3 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $Q_L=0.25 \text{ ml/min}$, $\tau=[241-254] \text{ g h/L}$ y $W_{\text{CAT}} = [3.6-3.81] \text{ g}$) como puede observarse en la Fig.25.C, con lo que se puede concluir que en la operación con estos catalizadores, se pierde la actividad debido a los depósitos formados en su superficie, los cuáles son fácilmente eliminables mediante el procedimiento de lavado con NaOH. Por otro lado, se pudo concluir también que la lixiviación de Fe no es un proceso determinante en la estabilidad de los catalizadores, al menos en las 72 h ensayadas.

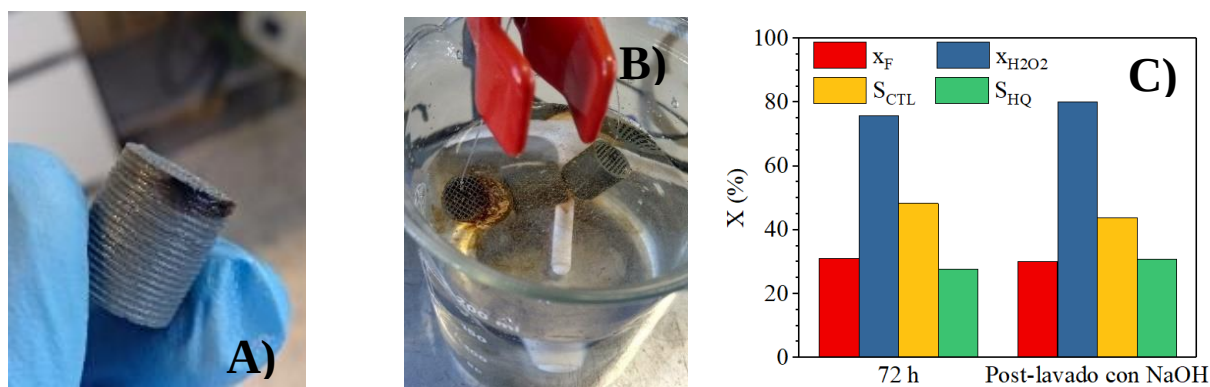


Fig.25. A) Fotografía un monolito usado tras 72 h en reacción dónde se observan los depósitos formados en la superficie, B) Fotografía de desorción del monolito y disolución de los depósitos formados en la superficie durante el lavado de los monolitos y C) Comparativa de los valores promedio de x_F , $x_{H_2O_2}$, S_{CTL} , S_{HQ} obtenidos antes y después del lavado con NaOH para los monolitos de geometría ortogonal (90°).

4.6.4. Comparación con el proceso comercial EniChem

Los resultados obtenidos empleando monolitos 3D Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con una geometría honeycomb (HC) y una relación molar fenol:H₂O₂ 1:1, con los resultados que se obtienen en el proceso comercial EniChem (Karakhanov *et al.*, 2010, Centi *et al.*, 2001), que emplea como catalizador la zeolita TS1 en un reactor *slurry*. Los resultados aparecen reflejados en la Fig.26 y en la Tabla 10 se refleja una comparativa entre las condiciones de operación de ambos procesos.

Como puede verse en la Fig.26, a igual conversión de fenol, los monolitos 3D Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) con estructura honeycomb (HC) son más selectivos a dihidroxibencenos que la zeolita TS1, ya que son capaces de reducir al mínimo la selectividad a productos policondensados en las condiciones de operación.

Cabe destacar además que estos resultados, a diferencia de los del proceso comercial, se obtienen en un lecho fijo y de forma bastante estable durante 72 h de operación, sin necesidad de que el catalizador salga del reactor y sea regenerado de forma continua. De igual forma, el proceso de regeneración de estos catalizadores resulta más sencillo que el que se requiere en el proceso comercial.

Todo esto pone de manifiesto que los catalizadores propuestos en este trabajo resultan prometedores para el proceso de oxidación selectiva de fenol a dihidroxibencenos.

Tabla 10. Comparativa de las principales condiciones de operación entre el proceso EniChem y la reacción seleccionada de las llevadas a cabo durante el desarrollo del trabajo.

	Reacción HC 1:1	EniChem
Catalizador	Fe/SiC (0.52 wt.% Fe)	Zeolita TS-1
T (°C)	80	80-100
Relación molar Fen:H₂O₂	1:1	(4-10):1

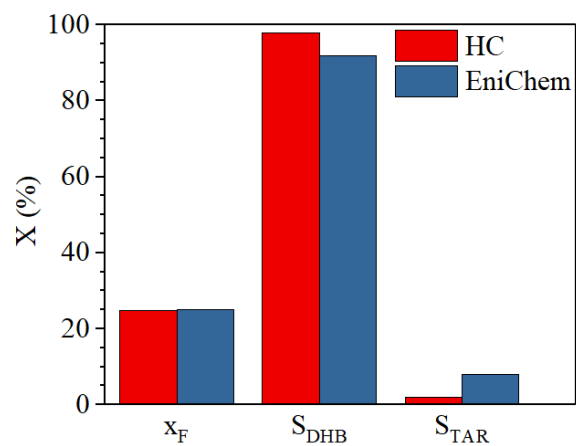


Fig.26. Comparativa de los valores promedio de x_F , S_{DHB} y S_{TAR} obtenidos en el proceso EniChem y en el laboratorio.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Master permiten concluir que:

- Los monolitos 3D Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) son catalizadores activos que favorecen la producción sostenible de dihidroxibencenos a partir de fenol debido a que su uso permite emplear agua como único disolvente, H_2O_2 como oxidante y no precisan de una etapa de separación de la corriente producto tras la reacción química.
- La conformación de las nanopartículas de Fe/SiC (0.52 wt.% Fe) en estructuras monolíticas porosas y mecánicamente resistentes mediante *robocasting* seguido de un tratamiento térmico, provoca una cierta disminución de su actividad catalítica con respecto a dichas nanopartículas en polvo, lo que implica que sean necesarios mayores tiempos de reacción y mayores temperaturas para alcanzar conversiones similares, pero, por otro lado, la lixiviación de Fe disminuye.
- La configuración del canal no es una variable de diseño determinante en la conversión de fenol o selectividad a catecol o hidroquinona, si bien se observan ciertas mejoras en aquellas configuraciones como la honeycomb (HC) que permiten mayores volúmenes de catalizador expuesto, ya que la producción de policondensados se ve sustancialmente disminuida.
- La desactivación lenta pero progresiva de los monolitos ocurre (en torno al 25% de pérdida de actividad en 72 h de uso) como consecuencia de la deposición de productos de reacción sobre de la superficie, los cuales son fácilmente eliminados recuperando la actividad completamente tras el lavado de los monolitos en agua a pH básico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- BELLUSSI, G., MILLINI, R., POLLESEL, P. y C. PEREGO, 2016. Zeolite science and technology at Eni. *New Journal of Chemistry*, **40** (5), 4061-4077.
- CENTI, G., CAVANI, F. y F. TRIFIRÒ, 2001. *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. 1ª edición: Springer Science + Business Media.
- CLERICI, M. y O. KHOLDEEVA, 2013. *Liquid phase oxidation via heterogeneous catalysis. Organic Synthesis and Industrial Applications*. John Wiley & Sons.
- ESPOSITO, A., TARAMASSO, M. y C. NERI, 1983. Hydroxylating Aromatic Hydrocarbons. US Patent 4396783.
- HAI, L., ZHANG, T., ZHANG, X., ZHANG, G., LI, B., JIANG, S. y X. MA, 2017. Catalytic hydroxylation of phenol to dihydroxybenzene by Fe (II) complex in aqueous phase at ambient temperature. *Catalysis communications*, **101**, 93-97.
- IVANOV, D., PIRUTKO, L. y G. PANOV, 2012. Oxidation of phenol to dihydroxybenzenes by nitrous oxide. *Applied Catalysis A: General*, **415-416**, 10-16.
- JIN, M., YANG, R., ZHAO, M., LI, G. y C. HU, 2014. Application of Fe/activated carbon catalysts in the hydroxylation of phenol to dihydroxybenzenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53** (8), 2932-2939.
- KARAKHANOV, E., MAXINOV, A., KARDASHEVA, Y., SKORKIN, V., KARDASHEV, S., IVANOVA, E., LURIE-LUKE, E., SEELEY, J. y S. CRON, 2010. Hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide catalyzed by copper (II) and iron (III) complexes: The structure of the ligand and the selectivity of ortho-hydroxylation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49** (10), 4607-4613.
- KESSOURI, A., BOUKOUSSA, B., BENGUEDDACH, A. y R. HAMACHA, 2018. Synthesis of iron-MFI zeolite and its photocatalytic application for hydroxylation of phenol. *Research on Chemical Intermediates*, **44** (4), 2475-2487.
- KRUMENACKER, L., CONSTANTINI, M., PONTAL, P. y J. SENTENAC, 2000. Hydroquinone, resorcinol and catechol. En: KIRK, R. y D. OTHMER, ed: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologies*, John Wiley & Sons, 1-19.
- KUSKUR, C., SWAMY, B. y H. JAYADEVAPPA, 2019. Poly (Evans blue) sensor to catechol and hydroquinone: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **833**, 512-519.
- LEWIS, J., 2000. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (10), 2341-2359.

-
- LIANG, X., YANG, R., LI, G. y C. HU, 2013. Phenol hydroxylation over Fe-incorporated mesoporous materials prepared by coprecipitation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **182**, 62-72.
 - LIN, I., HSIEH, C., y P. YAO, 2014. Method for preparing catecol. US Patent US2014/0179956 A1.
 - LIVESCU, V., KNAPP, C., GRAY III, G., MARTINEZ, R., MORROW, B. y B. NDEFURU, 2018. Additively manufactured tantalum microstructures. *Materialia*, **1**, 15-24.
 - LUO, G., JIAO, Y., LV, X., ZHANG, X. y X. GAO, 2018. Green synthesis of dihydroxybenzene from phenol with hydrogen peroxide catalyzed by iron modified FSM-16. *Research on Chemical Intermediates*, **44** (9), 5377-5387.
 - NADKARMI, S. y J. SMAY, 2006. Concentrated barium titanate colloidal gels prepared by bridging flocculation for use in solid freeform fabrication. *Journal of the American Ceramic Society*, **89** (1), 96-103.
 - PAMIN, K., POLTOWICZ, J., PRONCZUK, M., BASAG, S., MACIEJEWSKA, J., KRYSCIAK-CZERWENKA, J. y R. TOKARZ-SOBIERAJ, 2015. Hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide catalyzed by heteropoly compounds in presence of glycerol as a green solvent. *Catalysis Today*, **257** (1), 80-85.
 - PENG, E., ZHANG, D. y J. DING, 2018. Ceramic Robocasting: Recent Achievements, potential and future developments. *Advanced Materials*, **30** (47), 1802404.
 - QUINTANILLA, A., CASAS, J., MIRANZO, P., OSENDI, M. y M. BELMONTE, 2018. 3D-Printed Fe-doped silicon carbide monolithic catalysts for wet peroxide oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **235**, 246-255.
 - SALGADO, P., MELIN, V., ALBORNOZ, M., MANSILLA, H., VIDAL, G. y D. CONTRERAS, 2018. Effects of pH and substituted 1,2-dihydroxybenzenes on the reaction pathway of Fenton-like systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **226**, 93-102.
 - SANTOS, A., YUSTOS, P., QUINTANILLA, A., RUIZ, G. y F. GARCÍA-OCHOA, 2005. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, **61** (3-4), 323-333.
 - SARAANGADHARAN, S. y R. RAVISHANKAR, 2006. Oxidation of phenolic compound with hydrogen peroxide generated in the presence of the phenolic compound. Patent Cooperation Treaty. WO 2006/038893 A1.
-

-
- SCHLORDT, T., SCHWANKE, S., KEPPNER, F., FEY, T., TRAVITZKY, N y P. GREIL, 2013. Robocasting of alumina hollow filament lattice structures. *Journal of the European Ceramic Society*, **33** (15-16), 3243-3248.
 - SHI, F., LUO, Y., WANG, W., HU, J. y L. ZHANG, 2015. Hydroxylation of phenol with H_2O_2 over binary Cu-Pd-alginate catalyst in the fixed-bed flow reactor. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **115** (1), 187-199.
 - SHI, F., LUO, Y., LI, Z., SHAN, C. y L. ZHANG, 2017. Preparation of 5,10,15,20-(4-hydroxy)phenylporphyrin copper/ γ - Al_2O_3 and its performance as catalyst in phenol hydroxylation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **120** (2), 555-565.
 - SMAY, J., GRATSON, G, SHEPHERD, R, CESARANO III, J. y J. LEWIS, 2002. Directed colloidal assembly of 3D periodic structures. *Advanced Materials*, **14** (18), 1279-1283.
 - STRUKUL, G., 1992. *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*. Kluwer Academic Publishers.
 - SUN, J., MENG, X., SHI, Y., WANG, R., FEN, S., JIANG, D., XU, RUREN. y F. XIAO, 2000. A novel catalyst of Cu-Bi-V-O complex in phenol hydroxylation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, **193** (5), 199-206.
 - THAMPI, J., ASHTEKAR, S., KUMBHAR, P. y R. MAHALINGAM, 2006. Processes for preparing benzoquinones and hydroquinones. US Patent. US 2006/0025634 A1.
 - TIANYONG, M., BIN, L. y W. MINGYAN, 2012. Method for preparing phenol and dihydroxybenzene by catalytic hydroxylation of benzene. Patente CN. CN102627530A.
 - WANG, J., PARK, J., JEONG, H., CHOI, K., WEI, X., HONG, S. y C. LEE, 2004. Cu^{2+} exchanged zeolites as catalyst for phenol hydroxylation with hydrogen peroxide. *Energy & Fuels*, **18** (2), 470-476.
 - WEISSERMEL, K. y H. ARPE, 1981. *Química orgánica industrial. Productos de partida e intermedios más importantes*. 1ª edición. Editorial Reverté, S.A.
 - YANG, R, LI, G. y C. HU, 2015. The preparation of Fe/wood-based activated carbon catalyst for phenol hydroxylation from Fe^{2+} and Fe^{3+} precursors. *Catalysis Science & Technology*, **5** (4), 2486-2495.
 - YU, R., XIAO, F., WANG, D., SUN, J., LIU, Y., PANG, G., FENG, S., QIU, S., XU, R. y C. FANG, 1999. Catalytic performance in phenol hydroxylation by hydrogen peroxide over catalyst of V-Zr-O complex. *Catalysis Today*, **51** (1), 39-46.
-

ANEXOS

I. OTROS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE DIHIDROXIBENCENOS

Además de los procesos descritos en el desarrollo de este trabajo, en la actualidad se siguen buscando nuevos métodos para la obtención de estos dihidroxibencenos, algunos de los cuales aparece reflejado a continuación en la tabla A1.

Tabla A1. Resumen de condiciones y resultado de algunos procesos alternativos para la obtención de dihidroxibencenos.

Fuente	Tipo de proceso	Condiciones	Resultados obtenidos
(Ivanov <i>et al.</i> , 2012)	Oxidación en fase gas con N ₂ O	Cat: Zeolita Fe ZSM-5 T= 450-500°C t= 12 h N ₂ O:Fen= 1.5:30-5:30 mol	x _F = 2-6% S _{HQ} = 46-60% S _{CTL} = 30-39% S _{RES} = 6-9% S _{BQ} = 2-11%
(Tianyong <i>et al.</i> , 2012)	Oxidación de benzeno	Disolvente: Acetonitrilo Cat: Pigment Green B T= 40-70°C t= 4-7 h Benz:H ₂ O ₂ = 1:(3-8) wt.	x _B = 25-28% S _{HQ} = 4-6% S _{CTL} = 3-5%
(Sarangadharan y Ravishankar, 2006)	Proceso electroquímico	Cat.: Zeolita TS-1 T= 65-70°C t= 6-7 h H ₂ O ₂ :Fen= 1:10-1:25 mol	x _F = 60% S _{HQ} = 90-95%
(Thampi <i>et al.</i> , 2006)	Oxidación bifásica	Disolvente: Agua-Octanol Cat: Cu ₂ (OH)PO ₄ T= 60-75°C t= 2-6 h Ortocresol:H ₂ O ₂ = 1:(0.3-0.4) wt	x _{OCRES} = 2-30% S _{HQ} = 0-25% S _{CTL} = 0-6%

II. FOTOGRAFÍAS DE LA ESTRUCTURA DE LOS MONOLITOS

En la Fig. A1 se muestran algunas fotografías de los monolitos impresos tomadas con una lupa Nikon SMZ1000.

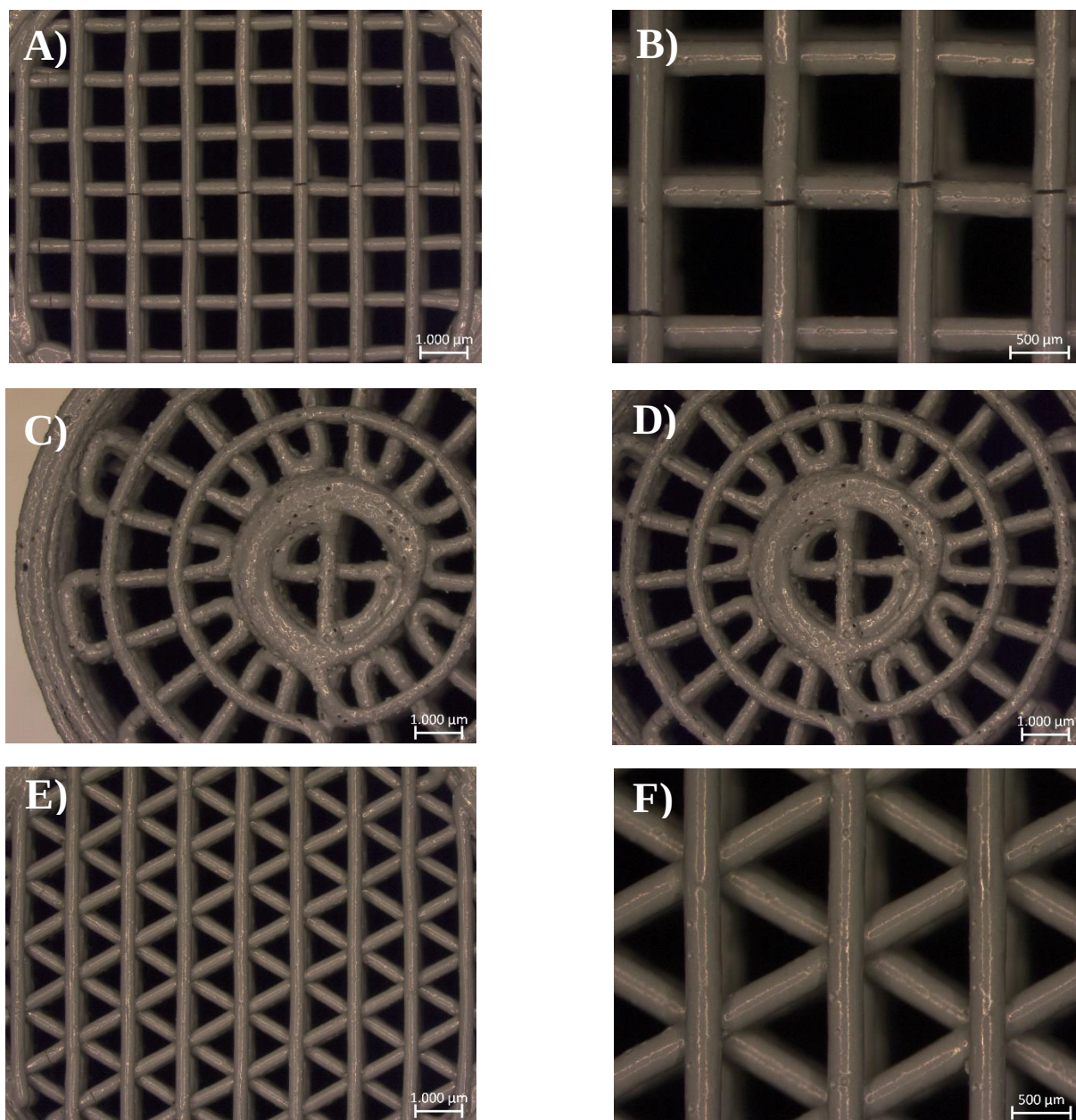


Fig.A1. Fotografías de las distintas estructuras monolíticas impresas tomadas con la lupa: A) Fotografía de la base de los monolitos de estructura ortogonal (90°) B) Zoom en los canales de los monolitos de estructura ortogonal (90°) C) Fotografía de la base de los monolitos de estructura radial (RAD) D) Zoom en la zona central de la base de los monolitos de estructura radial (RAD) E) Fotografía de la base de los monolitos de estructura honeycomb (HC) y F) Zoom en los canales de los monolitos de estructura honeycomb (HC).

Estas fotografías, además de para poder ver con mayor claridad la estructura de las piezas, sirvieron para poder tomar medidas de ciertos parámetros como el espesor de pared o de medidas relacionadas con el área de las celdas; como puede verse a continuación en la Fig.A2

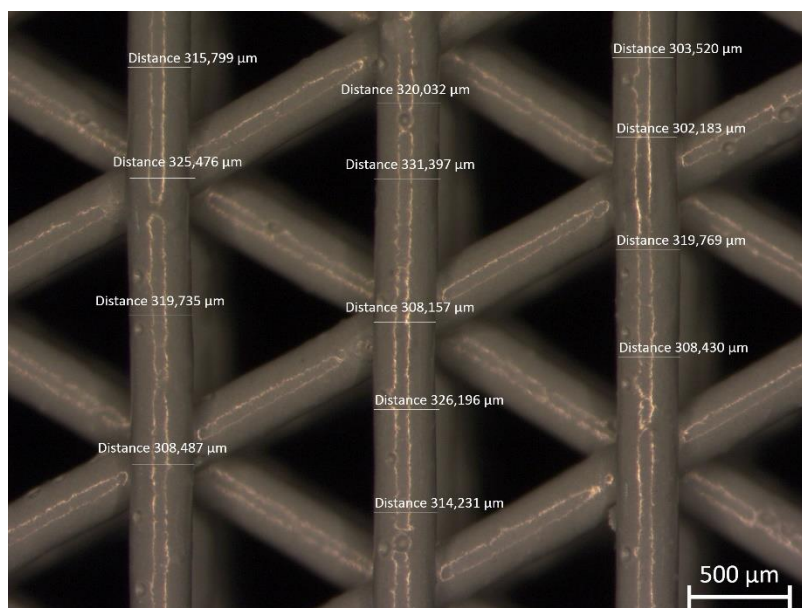


Fig. A2. Ejemplo de las medidas realizadas para la determinación del espesor de pared en un monolito de estructura honeycomb (HC).

Por otro lado, la Fig. A3 muestra un ejemplo de la evolución de las piezas desde su impresión hasta que están ya preparadas para su utilización

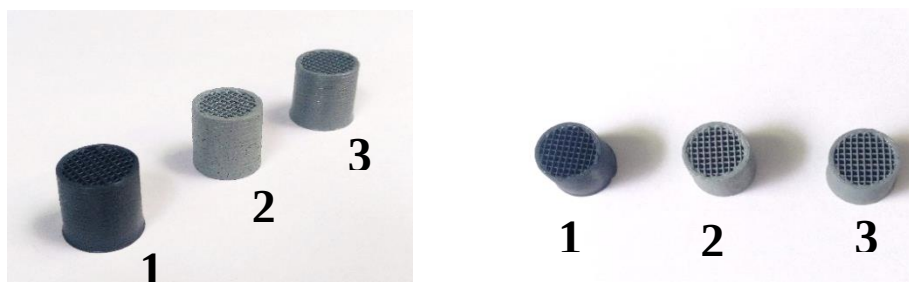


Fig. A3. Fotografía que muestra la evolución del aspecto de las piezas 3D tal cual se imprimen (1), y tras los procesos de calcinación (2) y sinterización (3).

III. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES DE REACCIÓN

III.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Para llevar a cabo esta técnica analítica se empleó un equipo como el que se muestra en la Fig. A4.

Este equipo consta de una fase estacionaria, una columna C-18 (Microsorb-MV 150 x 4.6 mm con un tamaño de partícula de 5 μm y un tamaño de poro de 10 Å), y una fase móvil formada por una disolución acuosa de H_2SO_4 4 mM.

El equipo cuenta con un detector de diodos DAD (Diode Array Detectors), modelo DAD-3000, encargado de la detección de los distintos compuestos presentes en las muestras.

En función del compuesto que deseemos analizar, el área de pico del cromatograma se determina a una longitud de onda concreta. Así el fenol, el resorcinol y la hidroquinona se determinan a 210 nm, el catecol a 276 nm y la p-benzoquinona a 246 nm.

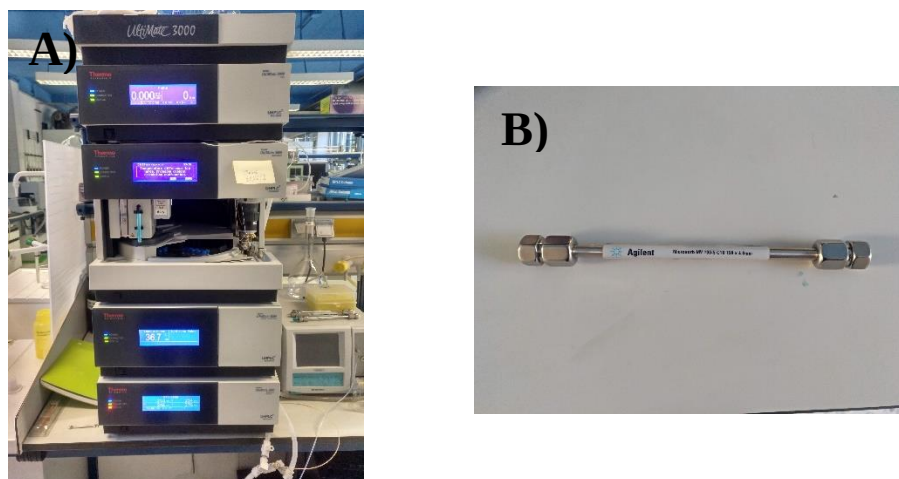


Fig. A4. A) Fotografía del equipo de HPLC y B) Fotografía de la columna empleada como fase estacionaria.

Para la determinación de la concentración a partir del área de pico (A), se calibró previamente el equipo empleando patrones de concentración conocida de los distintos compuestos estudiados. Las rectas resultantes de este calibrado se muestran a continuación en las ecuaciones [i], [ii], [iii], [iv] y [v]:

$$C_{\text{FENOL}} (\text{mg/L}) = 0.0004 A^2 + 0.504 A + 70.87 \quad (R^2 = 0.9996) \quad [\text{i}]$$

$$C_{\text{CATECOL}} (\text{mg/L}) = 2.5791 A \quad (R^2 = 0.9995) \quad [\text{ii}]$$

$$C_{\text{HIDROQUINONA}} (\text{mg/L}) = 1.3839 A \quad (R^2 = 0.9985) \quad [\text{iii}]$$

$$C_{\text{RESORCINOL}} (\text{mg/L}) = 0.711 A \quad (R^2 = 0.9974) \quad [\text{iv}]$$

$$C_{p\text{-BENZOQUINONA}} (\text{mg/L}) = 0.2825 A \quad (R^2 = 0.9996) \quad [\text{v}]$$

III.2. Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno

La determinación de la concentración de la muestra se realiza mediante una técnica colorimétrica, empleando un espectrofotómetro (Cary 60 Vis-UV) y un reactivo con el que el peróxido de hidrógeno forma un complejo coloreado, el oxisulfato de titanio (TiOSO_4).

Las muestras que se miden a una longitud de onda de 410 nm, y están compuestas por 4.5 ml de agua, 0.5 ml de muestra de reacción diluida y 0.5 ml de TiOSO_4 . Al añadir este reactivo, la muestra adquiere un color amarillento que será más intenso cuanto mayor sea la concentración de peróxido en la muestra.

Una vez obtenida la absorbancia (Abs), se obtiene la concentración mediante una recta de calibrado obtenida previamente, la cual aparece a continuación en la ecuación [vi]:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{ppm}) = 465 \text{ Abs} \quad (R^2 = 0.9992) \quad [\text{vi}]$$

III.3. Determinación de la concentración de Fe

La determinación del contenido en Fe de las muestras se utilizó para medir la cantidad de Fe que lixiviaba en los experimentos.

Estas medidas se llevaron a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), basada en la emisión de energía debido a los cambios energéticos de los electrones en los átomos presentes en las muestras, empleando un espectrómetro de TXRF S2 PicoFox.

Estas medidas fueron llevadas a cabo por el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

IV. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN Y CONSTANTES CINÉTICAS

Para la obtención de los valores de velocidad inicial de las reacciones estudiadas, se emplearon aquellos valores del perfil de concentración tanto de fenol como de peróxido de hidrógeno, correspondientes a tiempos de reacción cortos, en concreto 10 min.

Esto se hizo así ya que a tiempos de reacción cortos, los perfiles de concentración se pueden ajustar bien a una recta, lo que suponiendo que durante ese periodo la reacción es de primer orden; permite aplicar obtener tanto la velocidad inicial como la constante cinética de la reacción empleando la ecuación [vii]:

$$-r_{i0} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L min}} \right) = -\frac{dC_{i0}}{dt} = k_{vi} C_{i0} \quad i = \text{Fenol, H}_2\text{O}_2 \quad [\text{vii}]$$

Para ejemplificar este cálculo, se toma como referencia la reacción R3, cuyos perfiles de concentración de fenol y peróxido se muestran a continuación en la Fig.A5.

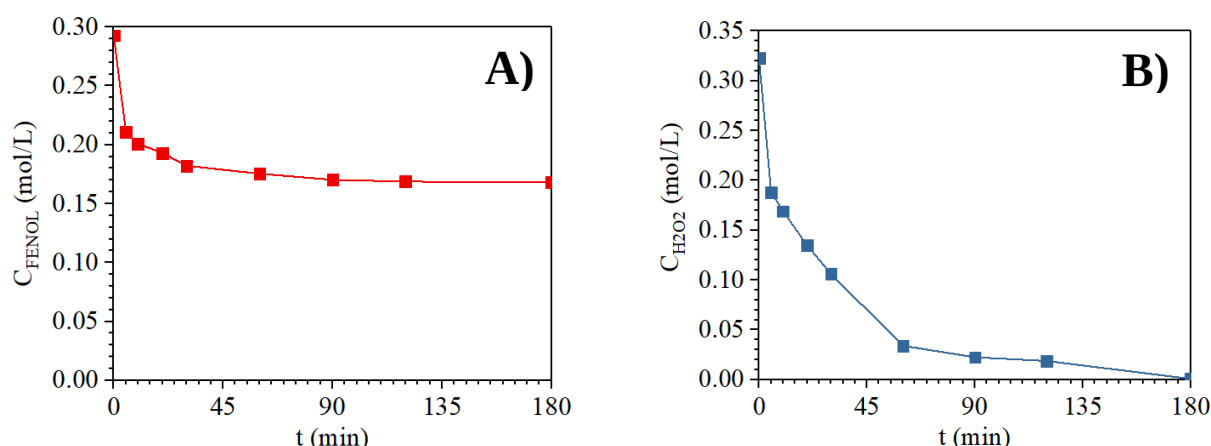


Fig. A5. Perfiles de concentración de fenol (A) y peróxido de hidrógeno (B) para la reacción R3. Condiciones de operación: $t = 3 \text{ h}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $W_{\text{CAT}} = 0.25 \text{ g}$, $C_{0, \text{FENOL}} = 0.3 \text{ M}$, Relación fenol: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$, $\omega = 770 \text{ rpm}$.

En ambos perfiles puede observarse como para tiempos de reacción cortos los perfiles siguen una tendencia que puede asemejarse a una línea recta. Si ajustamos los datos de concentración de los primeros 10 minutos en ambos casos se obtienen los resultados que se muestran a continuación en la Fig.A6:

Una vez obtenidos estos ajustes; empleando la ecuación [vii] se pueden obtener las velocidades de reacción y las constantes cinéticas para ambos compuestos.

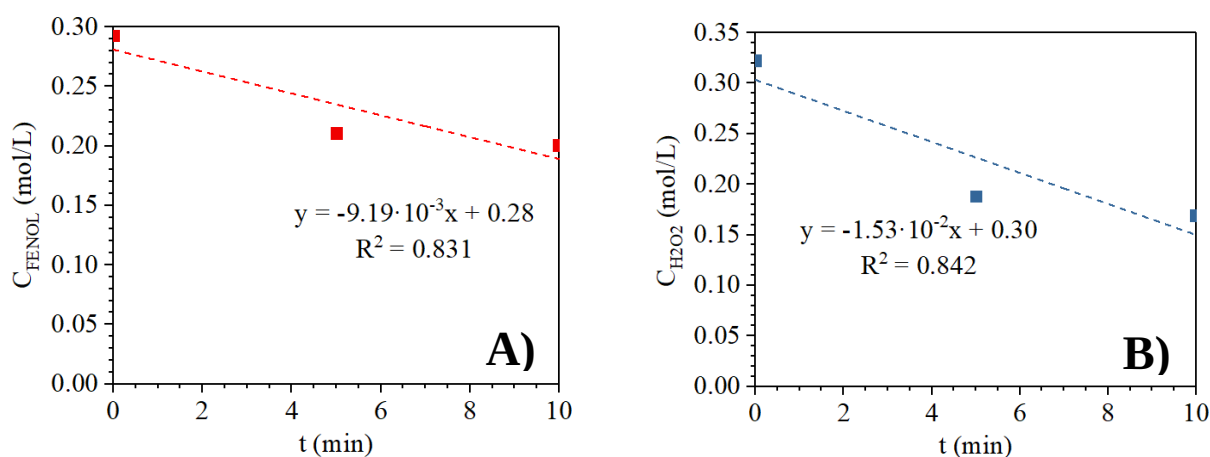


Fig. A6. Ajustes de los datos correspondientes a los 10 primeros minutos de reacción de los perfiles de concentración de fenol (A) y peróxido de hidrógeno (B) para la reacción R3.

Fenol

$$C_{FENOL} = -9.19 \cdot 10^{-3}t + 0.28$$

$$-r_{FEN0} = -\frac{dC_{FEN0}}{dt} = 9.19 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

$$k_{VFEN} (\text{min}^{-1}) = \frac{r_{FEN0} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L min}} \right)}{C_{FEN0} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)}$$

$$k_{VFEN} = \frac{9.19 \cdot 10^{-3}}{0.29} = 3.17 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

H₂O₂

$$C_{H2O2} = -1.53 \cdot 10^{-2}t + 0.30$$

$$-r_{H2O20} = -\frac{dC_{H2O20}}{dt} = 1.53 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L min}}$$

$$k_{VH2O2} (\text{min}^{-1}) = \frac{r_{H2O20} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L min}} \right)}{C_{H2O20} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)}$$

$$k_{VH2O2} = \frac{1.53 \cdot 10^{-2}}{0.32} = 4.78 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

V. OBTENCIÓN DE LAS EXPRESIONES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS SEGÚN LA LEY DE ARRHENIUS

Inicialmente, para la obtención de las constantes cinéticas, es necesario seguir el procedimiento descrito en el Anexo IV sobre la obtención de las velocidades iniciales de reacción y a partir de ellas las constantes cinéticas. Una vez obtenidas es necesario aplicar una linealización de la ecuación de Arrhenius, la cual se desarrolla a continuación en la ecuación [viii]:

$$k_V = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \rightarrow \ln k_V = \ln A - \left(\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \right) \quad [\text{viii}]$$

Si aplicamos esta linealización a las constantes cinéticas que aparecen en la tabla 6 de este trabajo, se obtienen las gráficas que se muestran a continuación en la Fig.A7

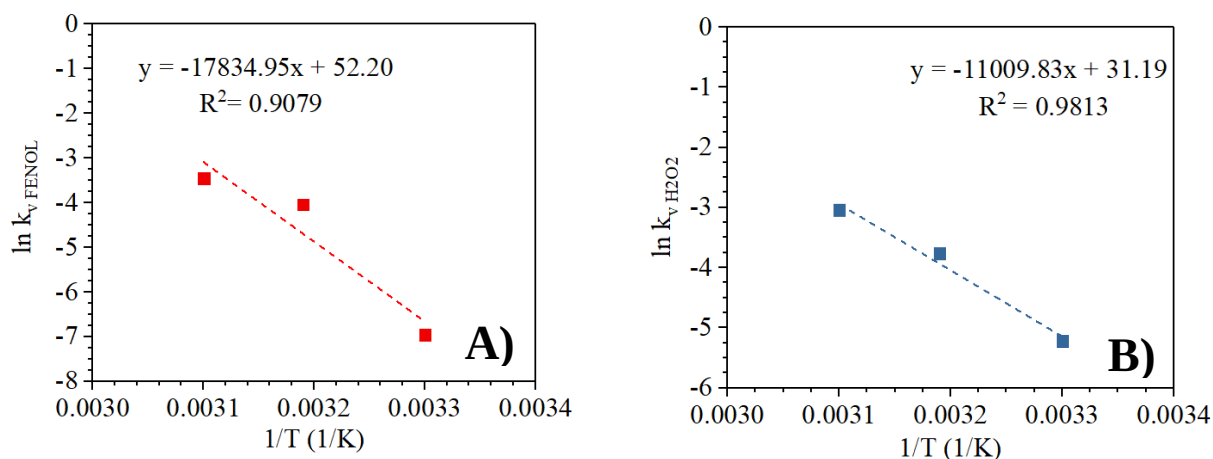


Fig.A7. Ajustes de obtenidos para la linealización de la ecuación de Arrhenius con las constantes de fenol (A) y peróxido de hidrógeno (B).

<u>Fenol</u>
$\ln k_{V_{FEN}} = \frac{-17834.95}{T} + 52.20$
$\ln A = 52.20 \rightarrow A = 4.63 \cdot 10^{22} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
$\frac{E_A}{R} = 17834.95 \rightarrow E_A = 148208 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

<u>H₂O₂</u>
$\ln k_{V_{H_2O_2}} = \frac{-11009.83}{T} + 31.19$
$\ln A = 31.19 \rightarrow A = 3.51 \cdot 10^{13} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
$\frac{E_A}{R} = 11009.83 \rightarrow E_A = 91491 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

VI. CARACTERIZACIÓN DE LOS MONOLITOS IMPRESOS

Debido al tratamiento de calcinación, dónde se eliminan los compuestos orgánicos, y al proceso posterior de sinterización, los monolitos sufren una pérdida de masa y contracciones en altura y diámetro. En la tabla A2 se muestra a modo de ejemplo la evolución de estas propiedades en una de las piezas impresas.

Tabla A2. Ejemplo de la evolución de la masa (W), altura (H) y diámetro (ϕ) de un monolito tras cada tratamiento térmico.

Pieza	Impresa			Calcinada			Sinterizada		
	W	H	ϕ	W	H	ϕ	W	H	ϕ
	(g)	(mm)	(mm)	(g)	(mm)	(mm)	(g)	(mm)	(mm)
SiCrad-1	1.62	15.26	13.82	1.19	15.10	13.63	1.19	15.00	13.58

En la tabla anterior puede observarse cómo los mayores cambios en la masa se producen una vez ha sido calcinada, donde para el caso que se muestra pierde un 26% de su masa, mientras que las contracciones se producen tanto en la calcinación como en la sinterización; reduciéndose tanto la altura como el diámetro un 2%.

Una vez concluidos los tratamientos térmicos, se calcula la densidad de la pieza antes de proceder a su utilización. Para ello se emplea una balanza de precisión, y un sistema de medida basado en el método de cálculo densidad de Arquímedes en un medio líquido como el que se muestra a continuación en la Fig. A8

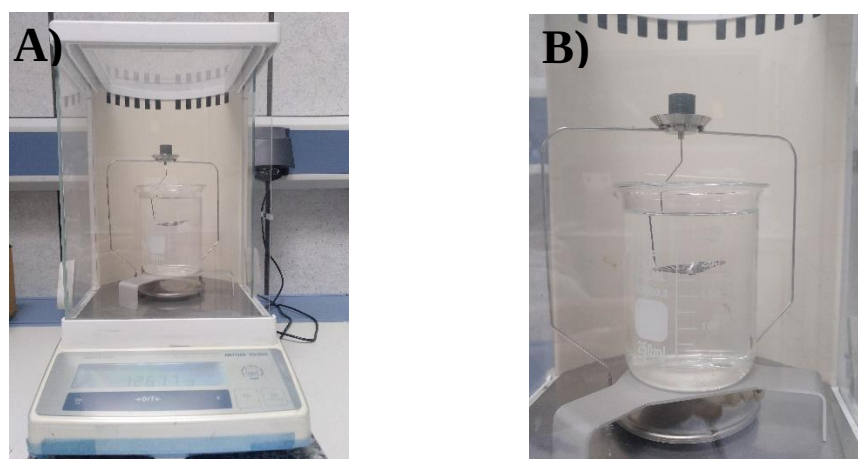


Fig. A8. A) Fotografía del sistema empleado para la determinación de la densidad de las piezas impresas y B) Fotografía ampliada de la plataforma de medida.

Para la medición de la densidad, se siguen los pasos que se detallan a continuación:

1. Inicialmente se mide el peso seco de la pieza (P_{seco}), en la plataforma superior del sistema que aparece en la Fig. A8.
2. Posteriormente se mide el peso de la pieza sumergida ($P_{\text{sumergido}}$), de igual forma que se muestra en la Fig.A8. Al estar sumergida, los poros de la pieza se van llenando de agua y se producen fluctuaciones en los valores medidos, por lo que para medir todas las piezas en las mismas condiciones, se dejan sumergidas un periodo de 5 minutos.
3. Por último se sacan las piezas del agua y se secan exteriormente con papel. Una vez secas se vuelven a pesar en la plataforma superior. Esta medida se corresponde con el peso de la pieza saturada (P_{saturado}).

Con estos tres pesos, se calculan ahora las diferentes densidades de la pieza (geométrica, bulk y aparente), así como los diferentes valores de porosidad (ϵ) (total de la estructura, rodillos, cerrada y abierta) de esta.

La densidad geométrica ($\rho_{\text{geométrica}}$), es aquella que se obtiene directamente como el cociente entre la masa y el volumen de la pieza, la densidad bulk (ρ_{bulk}) es aquella que tiene en cuenta tanto la porosidad abierta como la porosidad cerrada de los rodillos y la densidad aparente (ρ_{aparente}) la que tiene en cuenta únicamente la porosidad cerrada de los rodillos.

Por otro lado, la porosidad total de la estructura ($\epsilon_{\text{total estructura}}$) tiene en cuenta la debida a los canales y a los poros de los rodillos ($\epsilon_{\text{total rodillos}}$), ya sea ésta porosidad abierta ($\epsilon_{\text{rodillos abierta}}$) o cerrada ($\epsilon_{\text{rodillos cerrada}}$). Finalmente, puede obtenerse un valor de porosidad abierta total (ϵ) que tendrá en cuenta tanto la de los canales ($\epsilon_{\text{abierto estructura}}$) como la de los rodillos; y será la que asemejaremos a la porosidad real de la pieza.

Todas estas propiedades se obtienen según las ecuaciones [ix], [x], [xi], [xii], [xiii], [xiv], [xv], [xvi], [xvii], [xviii], [xix]:

$$\rho_{\text{geométrica}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{m}{V} \quad [\text{ix}]$$

$$\rho_{\text{bulk}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{saturado}} - P_{\text{sumergido}}} \quad [\text{x}]$$

$$\rho_{\text{aparente}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}} - P_{\text{sumergido}}} \quad [\text{xi}]$$

$$\epsilon_{\text{total estructura}} (\%) = 100 - \frac{100 \rho_{\text{geométrica}}}{\rho_{\text{SiC}}} \quad [\text{xii}]$$

$$\varepsilon_{\text{total rodillos}} (\%) = 100 - \frac{100 \rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{SiC}}} \quad [\text{xiii}]$$

$$\varepsilon_{\text{rodillos cerrada}} (\%) = 100 - \frac{100 \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{SiC}}} \quad [\text{xiv}]$$

$$\varepsilon_{\text{rodillos abierta}} (\%) = \varepsilon_{\text{total rodillos}} - \varepsilon_{\text{rodillos cerrada}} \quad [\text{xv}]$$

$$V_{\text{rodillos}} (\text{cm}^3) = \frac{m}{\rho_{\text{bulk}}} \quad [\text{xvi}]$$

$$\%_{\text{rodillos}} (\%) = 100 \frac{V_{\text{rodillos}}}{V} \quad [\text{xvii}]$$

$$\varepsilon_{\text{abierta estructura}} (\%) = \varepsilon_{\text{total estructura}} - \frac{\%_{\text{rodillos}} \varepsilon_{\text{total rodillos}}}{100} \quad [\text{xviii}]$$

$$\varepsilon (\%) = \varepsilon_{\text{abierta estructura}} + \left(\frac{\varepsilon_{\text{rodillos abierta}} \%_{\text{rodillos}}}{100} \right) \quad [\text{xix}]$$

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de estas propiedades para la pieza mostrada anteriormente en la tabla A2

$$V = h \pi \frac{\phi^2}{4} = 13.58 \text{ mm} \cdot \pi \cdot \frac{(15.00 \text{ mm})^2}{4} = 2171.50 \text{ mm}^3 = 2.17 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{geométrica}} = \frac{m}{V} = \frac{1.19 \text{ g}}{2.17 \text{ cm}^3} = 0.55 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{saturado}} - P_{\text{sumergido}}} = \frac{1.19 \text{ g}}{1.70 \text{ g} - 0.52 \text{ g}} = 1.01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}} - P_{\text{sumergido}}} = \frac{1.19 \text{ g}}{1.19 \text{ g} - 0.52 \text{ g}} = 1.78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\varepsilon_{\text{total estructura}} = 100 - \frac{100 \rho_{\text{geométrica}}}{\rho_{\text{SiC}}} = 100 - \frac{100 \cdot 0.55 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{3.22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 82.92 \%$$

$$\varepsilon_{\text{total rodillos}} = 100 - \frac{100 \rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{SiC}}} = 100 - \frac{100 \cdot 1.01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{3.22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 68.63 \%$$

$$\varepsilon_{\text{rodillos cerrada}} = 100 - \frac{100 \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{SiC}}} = 100 - \frac{100 \cdot 1.78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{3.22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 44.72 \%$$

$$\varepsilon_{\text{rodillos abierta}} = 68.63 \% - 44.72 \% = 23.91 \%$$

$$V_{\text{rodillos}} = \frac{1.19 \text{ g}}{1.01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 1.18 \text{ cm}^3$$

$$\%_{\text{rodillos}} = 100 \cdot \frac{1.18 \text{ cm}^3}{2.17 \text{ cm}^3} = 54.38\%$$

$$\varepsilon_{\text{abierta estrucutra}} (\%) = 82.92 - \frac{54.38 \cdot 68.63}{100} = 45.60\%$$

$$\varepsilon = 45.60 + \left(\frac{23.91 \cdot 54.38}{100} \right) = 58.60\%$$