

## CAPÍTULO 5.

### CONCLUSIONES.

En el capítulo anterior a medida que se presentaban los resultados obtenidos también se realizaba el análisis y la discusión de los mismos. En este capítulo se presentan de carácter más general las conclusiones más significativas obtenidas en este trabajo de investigación, las cuales se presentan a continuación:

1. Se han preparado y caracterizado diferentes catalizadores de óxido de cobre en óxido de aluminio (Norton), y catalizadores de óxido de cobre, de óxido de níquel y de óxidos mixtos de cobre/cobalto, cobre/hierro, cobre/manganeso y cobre/zinc en óxido de aluminio (Alcoa) de mayor área BET que el anterior óxido de aluminio.
2. Se ha estudiado la interacción de estos óxidos de cobre, níquel y mixtos de cobre/cobalto, cobre/hierro, cobre/manganeso y cobre/zinc con el soporte (óxido de aluminio) y los parámetros que modifican esta interacción, siendo los más importantes la cantidad de óxido metálico, la temperatura de calcinación y el área BET del soporte inicial (óxido de aluminio).
3. Se ha estudiado la actividad y la estabilidad de estos catalizadores, en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso según el pH de la solución inicial haciendo servir un reactor trifásico de lecho fijo en régimen trickle-bed.

4. Se ha estudiado el proceso de desactivación de los catalizadores de cobre en óxido de aluminio de menor área BET inicial observándose que cuando la solución fenólica es ligeramente ácida ( $\text{pH}=5,9$ ) son debidos a la lixiviación de la fase óxido metálico ( $\text{CuO}$ ), y también a la formación de nuevas fases cristalinas del tipo oxalato producido durante la reacción de oxidación retardando el proceso de disolución de la fase óxido metálico.
5. Se ha estudiado el proceso de desactivación de los catalizadores de óxido de cobre, de óxido de níquel y de óxidos mixtos de cobre/cobalto, cobre/hierro, cobre/manganeso y cobre/zinc en óxido de aluminio de mayor área BET inicial en la oxidación del fenol observándose que son debidos principalmente a la lixiviación de la fase óxido metálico ( $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  y  $\text{ZnO}$ ) cuando la solución fenólica se encuentra a  $\text{pH}$  ligeramente ácida ( $\text{pH}=5,9$ ) y que la posible estabilidad del catalizador cobre/zinc es debida a la formación de un aluminato de cobre promocionado por la formación del aluminato de zinc.
6. Se ha estudiado el proceso de desactivación de los catalizadores de óxido de cobre, de óxido de níquel y de óxidos mixtos de cobre/cobalto, cobre/hierro, cobre/manganeso y cobre/zinc en óxido de aluminio de mayor área BET inicial en la oxidación del fenol con la solución previamente basificada a un  $\text{pH}= 10$ , observándose que bajo estas condiciones se producen nuevas fases cristalinas del tipo oxalato producido durante la reacción de oxidación retardando el proceso de disolución de la fase óxido metálico
7. Se ha estudiado la preparación de nuevos catalizadores de cobre y/o níquel y/o zinc a partir de precursores de hidróxidos laminares dobles (hidrotalcitas).

8. Se ha relacionado la estabilidad de estos compuestos laminares, especialmente para la hidrotalcita de cobre y níquel, con la composición Cu/Al y Ni/Al.
9. Se ha estudiado la evolución de estos materiales tipo hidrotalcita, con la temperatura de calcinación, y se ha relacionado la velocidad de formación de las fases espinelas con la relación atómica Cu/Al, Ni/Al, Cu/Ni/Al, Cu/Zn/Al y Ni/Zn/al.
10. Se han obtenido por calcinación de estos materiales, fases mixtas del tipo Cu(Al)Ox y/o Ni(Al)Ox y/o Zn(Al)Ox muy dispersas y con elevadas áreas BET.
11. Se ha investigado la actividad de estas fases mixtas, Cu(Al)Ox y Ni(Al)Ox, en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso haciendo servir un reactor trifásico de lecho fijo en régimen *trickle-bed*.
12. Se ha investigado el proceso de desactivación durante la reacción de oxidación del fenol en un reactor de goteo, determinándose que es debida a diferentes procesos, entre los cuales están la disolución del óxido metálico, la formación de nuevas fases del tipo oxalato, la formación de boehmita y la regeneración de la fase hidrotalcita.
13. Por calcinación a temperaturas superiores a 650 °C de estas fases mixtas, Cu(Al)Ox, Ni(Al)Ox y Zn(Al)Ox, se han obtenido nuevas fases cristalinas tipo espinelas de cobre, níquel y zinc, muy dispersas y de elevadas áreas BET (aproximadamente de 100 m<sup>2</sup>/g).
14. Se ha investigado la actividad catalítica de las nuevas fases cristalinas tipo espinelas de cobre, níquel y zinc durante la reacción de oxidación del fenol en un reactor semibatch, permitiendo concluir que los catalizadores de aluminato de cobre o mixtos de cobre y níquel, principalmente el aluminato

mixto de cobre y níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)), son activos en la reacción de oxidación de fenol en fase acuosa utilizando un reactor semibatch.

15. Se ha investigado la actividad catalítica de las nuevas fases cristalinas tipo espinelas de cobre, níquel y zinc durante la reacción de oxidación del fenol en un reactor de goteo, permitiendo concluir que los catalizadores de aluminato de cobre o mixtos de cobre y níquel, principalmente el aluminato mixto de cobre y níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)), son estables y activos en la reacción de oxidación de fenol en fase acuosa utilizando un reactor de goteo.
16. Se ha investigado la estabilidad en la actividad catalítica de los aluminatos de cobre (HT[1/0/0/2](1023)) y de cobre níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)) durante la reacción de oxidación del fenol en un reactor semibatch en diversos tests catalíticos, permitiendo concluir que el catalizador aluminato mixto de cobre y níquel es estable y activo en la reacción de oxidación de fenol en fase acuosa utilizando un reactor semibatch, mientras que el aluminato de cobre se desactiva progresivamente como consecuencia de la formación de sustancias poliméricas sobre la superficie, que inactivan los centros activos.
17. Se ha investigado la actividad catalítica de las nuevas fases cristalinas tipo espinelas de cobre, níquel y zinc durante la reacción de oxidación del 2-clorofenol en un reactor semibatch, permitiendo concluir que los catalizadores de aluminato de cobre o mixtos de cobre y níquel, principalmente el aluminato mixto de cobre y níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)), son activos en la reacción de oxidación del 2-clorofenol en fase acuosa utilizando un reactor semibatch.
18. Se ha investigado la actividad catalítica de las nuevas fases cristalinas tipo espinelas de cobre, níquel y zinc durante la reacción de oxidación del 2-

clorofenol en un reactor de goteo, permitiendo concluir que los catalizadores de aluminato de cobre o mixtos de cobre y níquel, principalmente el aluminato mixto de cobre y níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)), son estables y activos en la reacción de oxidación de 2-clorofenol en fase acuosa utilizando un reactor de goteo.

19. Se ha investigado la estabilidad en la actividad catalítica de los aluminatos de cobre (HT[1/0/0/2](1023)) y de cobre níquel (HT[0,5/0,5/0/2](1023)) durante la reacción de oxidación del 2-clorofenol en un reactor semibatch en diversos tests catalíticos, permitiendo concluir que el catalizador aluminato mixto de cobre y níquel es estable y activo en la reacción de oxidación del 2-clorofenol en fase acuosa utilizando un reactor semibatch, mientras que el aluminato de cobre se desactiva progresivamente como consecuencia de la formación de sustancias poliméricas sobre la superficie, que inactivan los centros activos.
20. Los resultados de actividad catalítica obtenidos a partir de estas espinelas, permiten concluir que los catalizadores de aluminato de cobre o mixtos de cobre y níquel son estables y activos en la reacción de oxidación de fenol y de 2-clorofenol en fase acuosa utilizando un reactor trickle-bed, y que el aluminato mixto de cobre y níquel en una determinada proporción es estable en la oxidación catalítica del fenol y del 2-clorofenol en un reactor semibatch. Consiguiéndose de esta manera el principal objetivo planteado en el inicio de esta tesis doctoral.
21. A pesar que los catalizadores de espinelas de níquel preparados presenten una menor actividad catalítica que las espinelas de cobre, los primeros muestran una mayor selectividad para la obtención de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como productos de reacción. No obstante todos estos catalizadores, incluso a bajas conversiones (<40%), presentan una selectividad a CO<sub>2</sub> superior al 70%.

22. La utilización de un reactor tubular de lecho fijo, operando en régimen trickle-bed, evita la formación de productos de reacción poliméricos, observados por otros investigadores trabajando en reactor batch, y observados en este trabajo experimental.

Como conclusión final se puede decir que utilizando un reactor trifásico de lecho fijo en régimen trickle-bed, y utilizando espinelas de cobre o mixtas de cobre y níquel, o haciendo servir un reactor semibatch utilizando una espinel la mixta de cobre y níquel se pueden tener unos sistemas catalíticos activos y estables, que permitan la oxidación total de disoluciones acuosas de fenol o 2-clorofenol transformándolas en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos resultados abren nuevas perspectivas de una nueva tecnología que permita el tratamiento de efluentes industriales contaminantes de una manera eficaz.