

# MONOLITOS *HONEYCOMB* PARA UNA QUÍMICA SOSTENIBLE.

Vidal-Muñoz. H.

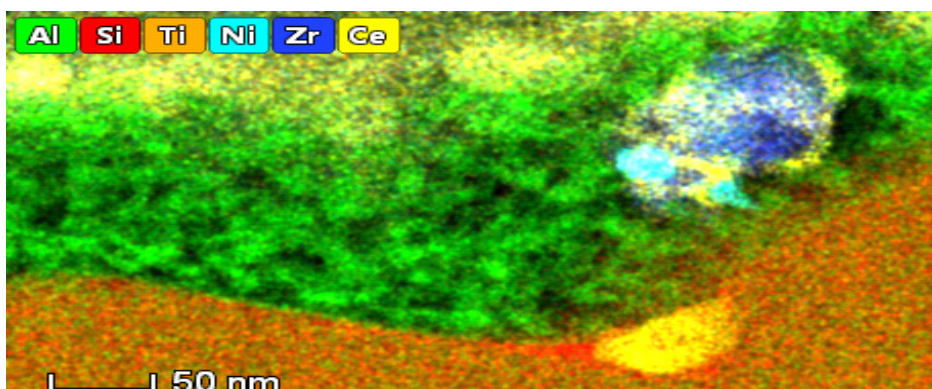
Equipo de investigación Química de Sólidos y Catálisis, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

La catálisis heterogénea es una de las principales herramientas para disminuir el consumo de materias primas en la industria química a través de un incremento en la selectividad de los procesos, y para reducir las emisiones de contaminantes al medioambiente. En este ámbito, los reactores estructurados y, en particular, los catalizadores monolíticos con forma de panal de abeja (*honeycomb*), ofrecen desde hace tiempo enormes ventajas respecto a los reactores convencionales de lecho empacado, siendo la más conocida su baja pérdida de carga al estar constituidos por múltiples canales abiertos al sentido del flujo. Además, permiten maximizar el contacto entre las fases catalíticamente activas (en estado sólido), depositadas sobre las paredes de dichos canales, y las moléculas de reactivos (en fase líquida o gas). Por último, al tratarse de estructuras unitarias son fácilmente manejables y reemplazables cuando se saturan o desactivan.

Hace ya casi medio siglo de las primeras aplicaciones de este tipo de catalizadores en el campo de la automoción y de las mayores industrias responsables de la contaminación atmosférica. No obstante, la investigación sobre el desarrollo optimizado de los mismos es un área de la ciencia que dista de estar agotada y admite claro espacio para la mejora. En este sentido, en este proyecto se propusieron 4 campos de actuación en los que el empleo de reactores monolíticos tipo *honeycomb* no se había explorado aun

suficientemente: 1) Monolitos de arcilla y carbón para el secuestro de  $\text{CO}_2$  y su posterior conversión en productos de valor añadido; 2) Monolitos de arcilla para la eliminación de metales pesados en aguas residuales; 3) Monolitos cerámicos y metálicos como soporte de catalizadores a base de cobre para la oxidación preferencial de monóxido de carbono en presencia de hidrógeno (*CO-PROX*); y 4) Monolitos cerámicos y metálicos como soporte de catalizadores a base de níquel para el reformado seco de metano. Se pretendía evaluar el potencial de estos sistemas para que fueran una alternativa eficiente y competitiva a las tecnologías ya existentes en cada línea de investigación identificada como nuevo nicho de aplicación. Por ello el equipo de esta propuesta estuvo integrado por investigadores del IMEYMAT de hasta 4 áreas de conocimiento diferentes: Química Inorgánica, Química Analítica, Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Física de la Materia Condensada. Sólo así podía abordarse con garantías el reto que supone un problema multidisciplinar como el propuesto.

En relación con el objetivo 1, por primera vez se consiguieron preparar monolitos integrales de carbón con alta densidad de celda, comparables a los comerciales de cordierita, y con resistencia mecánica aceptable. Se exploró su interacción con el  $\text{CO}_2$  mediante experimentos de adsorción volumétrica en estático a diferente temperatura y en dinámico, adsorción frente al tiempo, seguida por termogravimetría,



**Figura 1.** Mapa composicional obtenido mediante técnicas de microscopía electrónica avanzada (STEM-EDX) que muestra la distribución relativa de los componentes del catalizador y su interacción, responsable de su buen comportamiento.

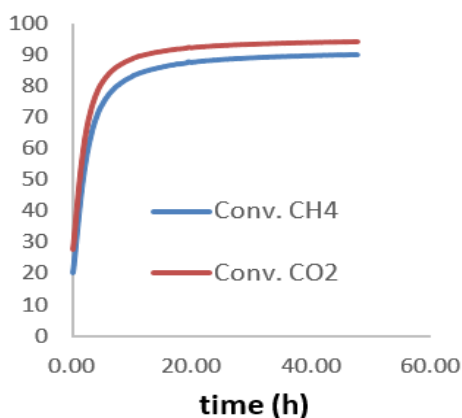
*“la catálisis heterogénea es una de las principales herramientas para reducir las emisiones de contaminantes al medioambiente”*

para ajustar los datos experimentales a modelos cinéticos de primer y segundo orden. Además, se estudió la fuerza de la interacción mediante desorción térmica programada del  $\text{CO}_2$  retenido utilizando espectrometría de masas. Los resultados obtenidos hasta ahora son prometedores ya que evidencian una capacidad 10 veces superior, tras los adecuados tratamientos de preoxidación carbonización y activación, respecto a la medida con monolitos de arcilla. Estos resultados inspiraron un Trabajo de Fin de Grado y una comunicación reciente en la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19).

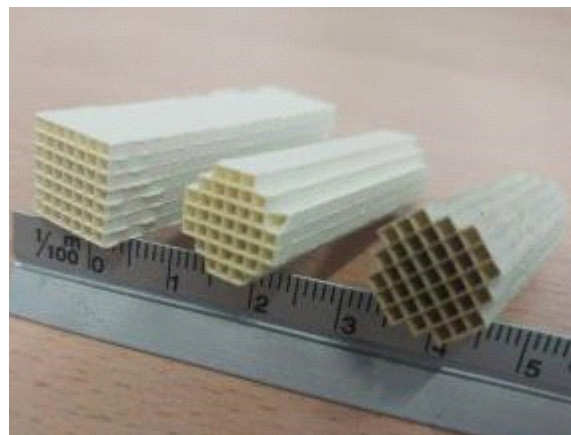
En lo que se refiere al segundo objetivo, se ha realizado una preparación y caracterización muy completa de monolitos obtenidos a partir de arcillas marroquíes, algunos de los cuales han dado resultados muy interesantes en la retención de plomo. Se han obtenido también algunos datos con cadmio y se está comenzando a trabajar también con níquel y molibdeno usando arcillas andaluzas de la Fundación Innovarcilla, en el contexto de otro Trabajo de Fin de Grado. Algunos de los resultados fueron difundidos también en el congreso SECAT'19.

En cuanto al tercer objetivo, se ha llevado a cabo una nueva preparación de un catalizador de cobre optimizado, así como su caracterización físico-química. Además, se ha realizado ya su deposición por técnicas de washcoating tanto sobre monolitos de arcilla previamente preparados en nuestro laboratorio como comerciales de cordierita. Justo ahora se está iniciando el estudio de la reacción CO-PROX.

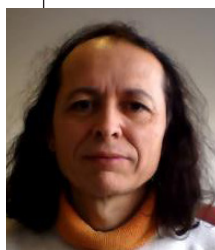
Por último, para el objetivo 4, eje central de una Tesis Doctoral en curso, se han preparado, caracterizado y aplicado con éxito catalizadores de  $\text{Ni/CeZrO}_x$  monolíticos, tanto cerámicos como metálicos, algunos de los cuales han mostrado una excelente estabilidad en el tiempo, uno de los mayores desafíos en la reacción estudiada. Varios resultados se hicieron públicos ya en el Congreso Iberoamericano de Catálisis de Coimbra en 2018, y otros en septiembre en Alemania en la 6ª Conferencia Internacional de Reactores y Catalizadores Estructurados. También se han enviado dos artículos a revistas de alto índice de impacto (Applied Catalysis B y Chemical Communications).



**Figura 2.** Curvas que ilustran la elevada actividad y estabilidad de los catalizadores monolíticos honeycomb en la reacción de reformado seco de metano.



**Figura 3.** Ejemplo de catalizador monolítico honeycomb preparado por recubrimiento de soportes de cordierita con capas ultrafinas de  $\text{Ni/Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ .



El Dr. Hilario Vidal Muñoz se licenció en Química en 1989 por la Universidad de Cádiz, donde también realizó su doctorado. En 1997 llevó a cabo una estancia de un año con una beca TMR de la UE en la Università degli Studi di Trieste (Italia) donde trabajó en la caracterización química de óxidos mixtos de Ce-Zr como modelo de catalizadores TWC. Desde 1995 pertenece al grupo de Química de Sólidos y Catálisis donde lidera una línea de investigación enfocada en catalizadores estructurados con aplicaciones medioambientales. Es Catedrático de Química Inorgánica en la UCA desde 2017.