

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



TESIS DOCTORAL

**REGENERACIÓN CON
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS
DE FIBRAS DE CARBÓN
ACTIVADAS SATURADAS
CON FENOL**

Jennifer Pelaz Fernández

Septiembre 2016

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



**REGENERACIÓN CON FLUIDOS
SUPERCRÍTICOS DE FIBRAS DE CARBÓN
ACTIVADAS SATURADAS CON FENOL**

TESIS DOCTORAL

Año 2016

Jennifer Pelaz Fernández

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



**REGENERACIÓN CON FLUIDOS
SUPERCRÍTICOS DE FIBRAS DE CARBÓN
ACTIVADAS SATURADAS CON FENOL**

Tesis Doctoral presentada por la Ingeniera Química
Dña. Jennifer Pelaz Fernández para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Salamanca.

Año 2016

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Pelaz', written over a faint grid background.

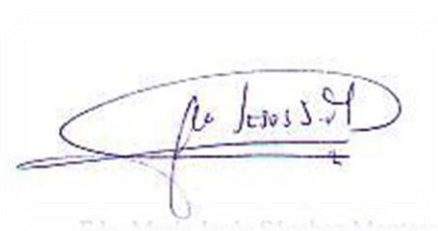
Fdo. Dña Jennifer Pelaz Fernández

Los Doctores, Dña. M^a JESÚS SÁNCHEZ MONTERO, Profesor Contratado Doctor, y
D. NICOLÁS MARTÍN SÁNCHEZ, Personal Investigador del Departamento de Química-
Física de la Universidad de Salamanca,

CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada: “*Regeneración con fluidos supercríticos de fibras de carbón saturadas con fenol*”, correspondiente al Trabajo de Investigación realizado por la Licenciada Dña. Jennifer Pelaz Fernández, bajo su dirección, en el Departamento de Química-Física, reúne, a su juicio, las condiciones necesarias para optar al Grado de Doctor, autorizando su presentación.

Salamanca, Septiembre de 2016

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Mª Jesús S. M.', enclosed within a faint rectangular border.

Fdo. María Jesús Sánchez Montero

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'NICOLÁS M.', enclosed within a faint rectangular border.

Fdo. Nicolás Martín Sánchez

El presente Trabajo se ha desarrollado dentro de las líneas de investigación del Grupo de Fluidos Supercríticos y Carbones Activados del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y forma parte del proyecto titulado: “*Tratamientos avanzados con fluidos supercríticos para la regeneración y modificación de fibras de carbón activadas*”, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad CTQ2012-30909, al que se le agradece la ayuda económica recibida.

Índice

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1.- INTRODUCCIÓN	3
1.1. MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES	5
1.1.1. Fibras de carbono	7
1.1.1.1. Preparación de FCAs	7
1.1.1.2. Aplicaciones de las FCAs	8
1.2. CONTAMINANTE: FENOL	10
1.3. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	10
1.3.1. Propiedades físicas	11
1.3.2. Aplicaciones de los fluidos supercríticos	13
1.4. ADSORCIÓN	17
1.4.1. Adsorción del fenol sobre CAs y características de la adsorción	19
1.5. REGENERACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES	21
1.5.1. Regeneración térmica	23
1.5.1.1. Métodos térmicos de desorción	25
1.5.1.2. Métodos de desorción térmica y descomposición	26
1.5.1.3. Métodos de gasificación	27
1.5.2. Regeneración microbiológica	27
1.5.3. Regeneración a vacío	28
1.5.4. Regeneración química	29
1.5.4.1. Regeneración con agua líquida	30
1.5.4.2. Regeneración con NaOH	30
1.5.4.3. Regeneración con disolventes	30
1.5.4.4. Regeneración electroquímica	31
1.5.4.5. Regeneración oxidativa	31
1.5.4.6. Regeneración supercrítica	34

1.6. REGENERACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES SATURADOS CON FENOL	35
1.7. DESTRUCCIÓN DEL CONTAMINANTE DESPUÉS DE LA REGENERACIÓN	38
1.7.1. Oxidación húmeda mediante aire u O ₂	39
1.7.2. Oxidación húmeda con agentes químicos, H ₂ O ₂ y O ₃	40
1.7.3. Tratamientos biológicos	41
1.7.4. Oxidación fotocatalítica	41
1.7.5. Oxidación electroquímica	41
1.7.6. Oxidación en ASC	42
1.7.7. Gasificación con ASC, GASC	43
OBJETIVOS	46
2.- EXPERIMENTAL	49
2.1. MATERIALES	49
2.1.1. Fibras de carbono activadas, FCAs	49
2.1.2. Agentes regenerantes	51
2.1.2.1. Agua supercrítica, ASC	51
2.1.2.2. CO ₂ supercrítico	56
2.1.3. Fenol	58
2.1.4. Otros reactivos y gases	59
2.2. METODOLOGÍA	60
2.2.1. Estudios de adsorción-regeneración	60
2.2.1.1. Estudios de adsorción en continuo	61
2.2.1.2. Estudios de adsorción en batch: envejecimiento	63
2.2.1.3. Estudios de regeneración	64

2.2.2. Estudios de degradación y gasificación de fenol	68
2.2.2.1. Instalación de degradación de fenol	68
2.2.2.2. Espectrofotometría de las muestras líquidas	76
2.2.2.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS) de las muestras líquidas	76
2.2.2.4. Porcentajes de fenol degradado y gasificado	77
2.2.3. Caracterización textural de las FCAs	79
2.2.3.1. Cálculo de la superficie específica: Modelo de Brunauer, Emmett y Teller	80
2.2.3.2. Cálculo del volumen de microporos: Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)	81
2.2.3.3. Cálculo del volumen total de poro	83
2.2.3.4. Cálculo del volumen de mesoporo	83
2.2.3.5. Equipos de adsorción de gases	83
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
3.1. ESTUDIOS DE REGENERACIÓN	87
3.1.1. Regeneración con CO ₂ supercrítico	87
3.1.1.1. Estudio del efecto de la temperatura sobre la regeneración	87
3.1.1.2. Estudio del efecto del tiempo sobre la regeneración	91
3.1.1.3. Estudio del efecto del caudal sobre la regeneración	91
3.1.1.4. Estudio del efecto de la presión sobre la regeneración	93
3.1.1.5. Caracterización textural de las fibras original y regeneradas	94
3.1.2. Ensayos de regeneración con ASC	97
3.1.2.1. Estudio del efecto de la temperatura y el tiempo sobre la regeneración	97
3.1.2.2. Estudio del efecto del caudal sobre la regeneración	101
3.1.3. Estudios de envejecimiento	102
3.1.3.1. Estudio de regeneración de FCAs envejecidas	103
3.1.3.2. Estudio de regeneración de FCAs envejecidas y envasadas a vacío	107

3.2. DEGRADACIÓN DEL FENOL CON VAPOR Y ASC	109
3.2.1. Antecedentes	110
3.2.1.1. Reacciones primarias	110
<i>i)</i> Pirólisis	110
<i>ii)</i> Deshidroxilación e hidrogenación	113
<i>iii)</i> Apertura de anillo fenólico y gasificación	114
3.2.1.2. Reacciones en las que participan los productos obtenidos en la degradación del fenol	115
<i>i)</i> Polimerización	115
<i>ii)</i> Gasificación	116
<i>iii)</i> Carbonización	116
3.2.1.3. Otras reacciones	117
<i>i)</i> Reacción de intercambio gas-agua: condiciones sub y supercríticas	118
<i>ii)</i> Reacción de metanación	119
3.2.2. Análisis del efluente gaseoso	120
3.2.2.1. Porcentaje gasificado	123
3.2.2.2. Concentraciones de los gases	126
<i>i)</i> CO y CO ₂	126
<i>ii)</i> CH ₄	130
<i>iii)</i> H ₂	131
3.2.3. Análisis del efluente líquido	134
3.2.3.1. Espectrofotometría UV-VIS	135
3.2.3.2. CG-MS	139
<i>i)</i> Evolución del porcentaje degradado	139
<i>ii)</i> Compuestos intermedios	143
3.2.4. Mecanismo	149
4.- CONCLUSIONES	159
5.- BIBLIOGRAFÍA	165

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales carbonosos adsorbentes, como carbones activados, CAs, y las fibras de carbón activadas, FCAs, están considerados como adsorbentes universales y son potencialmente utilizables en la purificación de cualquier efluente gaseoso o líquido contaminado con sustancias de naturaleza orgánica, debido a sus excelentes propiedades adsorbentes y su gran área superficial. En la actualidad su campo de aplicación es amplísimo y abarca diversos campos de las industrias química, farmacéutica, alimentaria, etc, siendo la purificación de agua potable, el tratamiento de aguas terciarias residuales y el tratamiento de aguas industriales los de mayor demanda.

La contaminación del agua con componentes orgánicos peligrosos ha sido reconocida como uno de los problemas medioambientales más importantes (Charinpanitkul et al., 2011) siendo el fenol el contaminante que se encuentra con más frecuencia en las aguas de consumo humano y residuales. Debido a su habitual presencia en el agua y a su alta toxicidad, varias han sido las tecnologías utilizadas para su eliminación, aunque la más común es la ya comentada adsorción sobre lechos de CA.

La progresiva acumulación de contaminantes que se van adsorbiendo sobre la superficie del material carbonoso, conduce a una reducción gradual de su capacidad de adsorción. Una vez saturado, se convierte en un residuo tóxico y peligroso que hay que gestionar. En la mayoría de los casos es incinerado, opción que presenta claras desventajas como la generación de subproductos tóxicos y la imposibilidad de reutilizar ese material. Sin duda, la alternativa más atractiva es la regeneración. La regeneración persigue que los compuestos adsorbidos abandonen la superficie del material carbonoso sin dañar su estructura porosa para que éste recupere su capacidad original de adsorción. En este sentido, la eficacia y el coste de la regeneración tienen un papel fundamental en la viabilidad del proceso global de adsorción.

El campo de la regeneración de materiales carbonosos adsorbentes ha recibido un gran interés que ha dado lugar a numerosos métodos de regeneración, clasificados en 4 grandes grupos: métodos térmicos, químicos, biológicos y la regeneración a vacío. En la práctica, a escala industrial la regeneración térmica con vapor de agua a altas temperaturas es el único método que se utiliza. Sin embargo, a pesar de obtener rendimientos considerables, las agresivas condiciones empleadas dañan la porosidad de los adsorbentes y provocan importantes pérdidas de masa.

Por esta razón, hoy en día se sigue buscando un método capaz de regenerar estos adsorbentes con eficacia y que además sea tecnológicamente viable, evite la producción de subproductos tóxicos y minimice los requerimientos energéticos (y por tanto económicos).

Entre todas las opciones existentes, la regeneración con fluidos supercríticos es una de las opciones más interesantes. Consiste en la eliminación de los contaminantes que saturan los adsorbentes mediante su exposición a agua o CO_2 en condiciones supercríticas. Al pasar al estado supercrítico ambos fluidos se convierten en excelentes disolventes de los compuestos orgánicos, a los que hay que unir las elevadas temperaturas necesarias para alcanzar dicho estado. Ambas propiedades les confieren un gran potencial para ser utilizados en la eliminación de los contaminantes retenidos en los CAs. Además, desde un punto de vista medioambiental se trata de una tecnología limpia que emplea agentes regenerantes inocuos y no genera otros compuestos tóxicos.

A pesar de las evidentes ventajas que presenta este método, su investigación hasta la fecha es bastante escasa, sobre todo en el caso del agua supercrítica (ASC). Los trabajos que emplean CO_2 supercrítico son más numerosos, aunque se han centrado en la regeneración a bajas temperaturas de CAs saturados con compuestos volátiles fácilmente eliminables. Por tanto, se puede afirmar que la regeneración con fluidos supercríticos de adsorbentes carbonosos saturados con el contaminante más común, el fenol, es un campo apenas explorado.

Habitualmente, cuando se regenera un adsorbente con fluidos supercríticos el compuesto retenido se elimina sin que éste sea destruido. Esta situación es ventajosa cuando se trata de adsorbatos valiosos puesto que permite su recuperación y posterior reutilización. Sin embargo, en el caso de compuestos tóxicos como el fenol, obliga a realizar un tratamiento posterior en el que el contaminante sea definitivamente destruido. En condiciones de temperatura suficientemente altas, el ASC no sólo disuelve compuestos orgánicos sino que se convierte en un poderoso agente reactivo. Este fluido degrada eficazmente contaminantes orgánicos hasta convertirlos en CO_2 y dos gases de gran interés: H_2 y CH_4 . La capacidad del ASC para degradar y gasificar fenol se ha empezado a investigar en los últimos años, aunque los mecanismos implicados y la eficacia real del método aún siguen siendo una incógnita.

En este contexto, este Trabajo profundiza en la investigación de la regeneración de un sólido carbonoso adsorbente, en concreto una FCA, saturado con fenol empleando agua y CO_2 supercríticos como agentes regenerantes. Como complemento a esta primera parte, también se estudia la destrucción del fenol obtenido en la regeneración mediante su tratamiento con ASC.

Este Trabajo se enmarca dentro de las líneas de investigación sobre el uso de los fluidos supercríticos y los materiales carbonosos llevadas a cabo por el *Grupo de Fluidos Supercríticos y Carbones Activados* del Departamento de Química-Física de la Universidad de Salamanca. En concreto, esta investigación se ha realizado dentro del Proyecto CTQ 2012-30909 del Ministerio de Economía y Competitividad, relativo al estudio de procesos con fluidos supercríticos para la regeneración y modificación de FCAs.

1.1. MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES

Los materiales carbonosos adsorbentes son de difícil clasificación dada la complejidad de sus características morfológicas y superficiales y de sus propiedades. No obstante, lo habitual es que se clasifiquen atendiendo a la morfología y tamaño de sus partículas.

De manera general, estos materiales pueden presentarse de las siguientes formas:

- Carbón activado granular.
- Carbón activado en polvo.
- Fibras de carbón activadas, FCAs, ya sea en forma de tela o cordón.
- Monolitos, composites o extruidos en forma de pellets.

Los poros de los materiales adsorbentes se pueden clasificar en tres grupos según las recomendaciones de la IUPAC de acuerdo con sus tamaños (Sing et al., 1985):

- Macroporos: poros cuya anchura excede los 50 nm.
- Mesoporos: anchura entre 2 nm y 50 nm.
- Microporos: la anchura de los poros no excede los 2 nm. El llenado de estos poros tiene lugar a bajas presiones relativas y son los principales responsables de la elevada capacidad de adsorción del carbón activado, CA.

La distribución de tamaño de poro depende fundamentalmente del material de partida y del procedimiento seguido en la preparación del adsorbente. Los macroporos proporcionan la entrada de los adsorbatos a la superficie interna del carbón, es decir, se abren directamente a la superficie exterior. Los mesoporos se ramifican a partir de los macroporos y son las vías de transporte hasta los microporos, donde se encuentran los sitios de adsorción. Los macroporos son denominados poros de admisión, los mesoporos de difusión y acceso o poros de transporte y los microporos, poros de adsorción.

Aunque en un material carbonoso la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos, los mesoporos y macroporos juegan un papel importante en el proceso de adsorción porque sirven de “arterias” de transporte del adsorbible hasta el microporo. Por ello, que un adsorbente presente una determinada superficie, no depende únicamente del volumen de poros sino también de una adecuada distribución de tamaños de poro.

Un adsorbente eficaz tiene que cumplir una serie de requisitos directamente relacionados con sus características texturales y naturaleza química. Debe poseer elevada capacidad de adsorción y alta selectividad hacia el adsorbato. También es interesante que el material adsorbente pueda utilizarse varias veces mediante su regeneración después ser

saturado (ciclos de adsorción/regeneración). Ha de presentar una elevada retención en el tiempo, es decir, que las especies adsorbidas bajo las condiciones experimentales empleadas, permanezcan un largo periodo de tiempo sin ser desorbidas. Por último, también debe presentar una buena relación coste/efectividad.

Los materiales carbonosos porosos reúnen todas esas propiedades, razón por la cual se han utilizado y se siguen utilizando como adsorbentes de forma habitual. Entre ellos, la configuración más extendida es la de CA ya sea en forma granular o en polvo.

Sin embargo, de entre todos los materiales carbonosos las FCAs son las que proporcionan mejores resultados como adsorbentes ya que presentan importantes ventajas frente a los tradicionales CAs. Destacan sus altas capacidad y velocidad de adsorción y la resistencia mínima a la transferencia de materia debido a su pequeño diámetro (Das et al., 2004). Presentan mayor superficie específica y debido a que sus poros son más uniformes y menos ramificados (principalmente microporos con poca o ninguna mesoporosidad, directamente expuestos en la superficie) la adsorción es más rápida y eficaz (Liu et al., 2010). En contrapartida, presentan un elevado coste en comparación con los CAs y es difícil que se mantengan las propiedades físicas y mecánicas de la fibra de carbono original al sufrir un tratamiento relativamente agresivo en la activación. Por tanto, sus propiedades mecánicas definitivas están íntimamente relacionadas con las condiciones experimentales utilizadas en su preparación y el tipo de agente activante utilizado.

A pesar de sus excelentes propiedades, el uso de FCAs es mucho menos común que el de los CAs tradicionales, aunque su eficacia como adsorbentes en diferentes aplicaciones ha sido ampliamente demostrada. Dado el elevado coste que implica su preparación, la posibilidad de regenerar el material saturado para poder utilizarlo en nuevas etapas de adsorción resulta vital para la economía de un proceso que emplee FCAs como adsorbentes, pero la posibilidad de rehabilitar su estructura porosa una vez saturada es un campo que apenas se ha investigado.

Esta situación nos ha llevado a escoger una tela de FCA como adsorbente para investigar la recuperación de su capacidad de adsorción una vez que ésta se ha agotado.

A continuación se detalla la estructura, preparación y propiedades de las FCAs.

1.1.1. Fibras de carbón

Las fibras de carbón son materiales carbonosos que poseen unas propiedades físicas y químicas excepcionales. La IUPAC las define como “filamentos que contienen al menos un 92% de carbono, usualmente en estado no grafitico”. Se obtienen por pirólisis a altas temperaturas a partir de fibras naturales (celulosa) o sintéticas (poliacrilonitrilo...) o de fibras procedentes de precursores orgánicos tales como resinas o breas (Rodríguez-Reinoso, 1989).

Cuando estas fibras se someten a la acción de gases o productos químicos oxidantes, parte de su estructura carbonosa se consume provocando un desarrollo de su porosidad, lo que las convierte en FCAs.

1.1.1.1. Preparación de FCAs

La preparación de las FCAs se realiza siguiendo procedimientos muy establecidos tradicionalmente como son la activación física y la activación química.

Las propiedades, el desarrollo de porosidad y distribución de tamaño de poros de estos materiales, serán influenciados por las características del precursor, la presencia de impurezas inorgánicas en el material, el agente activante y las condiciones del proceso de activación (Bansal et al., 1988).

En la *activación física*, el mecanismo transcurre en dos etapas a temperaturas elevadas. La primera etapa de carbonización o pirólisis en la que se obtienen fibras carbonizadas a partir del precursor y otra etapa de activación que desarrolla la porosidad incipiente del residuo carbonoso obtenido en la etapa anterior. En el caso de la *activación química*, el proceso global tiene lugar en una sola etapa y el rendimiento es superior que en el caso anterior. La activación se lleva a cabo con distintos reactivos químicos en un proceso a menores temperaturas que las utilizadas con la activación física. De esta forma se evita la formación de alquitranes que cuando solidifican bloquean los poros del material durante la pirólisis propia de la activación física. Las principales desventajas de este proceso están relacionadas con la recuperación del agente químico.

En general, tanto con la activación física como química se obtienen materiales con un área superficial específica elevada y muy microporosos.

A continuación, se presenta la *figura 1.1* que esquematiza, el procedimiento para la preparación de FCAs.

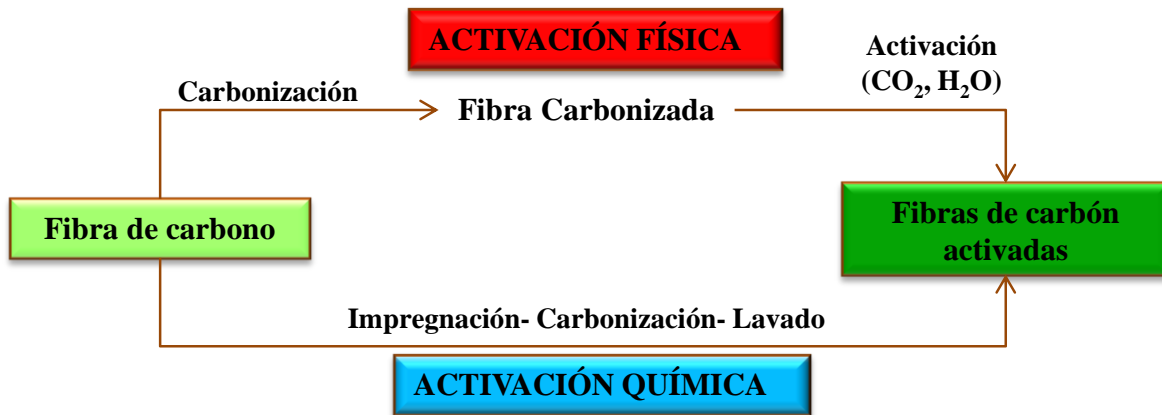


Figura 1.1.- Esquema de la preparación de FCAs.

1.1.1.2. Aplicaciones de las FCAs

Las características físicas y la gran capacidad de adsorción que presentan las FCAs han permitido su uso en numerosas aplicaciones.

Dentro de estas aplicaciones destacan (Alcañiz-Monge et al., 1998):

i) Tratamiento de gases

- Purificación de aire. Las FCAs presentan una elevada capacidad de adsorción en fase gaseosa (NH_3 , SH_2 y mercaptanos), por lo que se han empleado como filtros en sistemas de acondicionamiento de aire tanto en viviendas como en industrias, oficinas y hospitales.
- Recuperación de disolventes en industrias muy variadas como: plásticos, adhesivos, farmacéutica, textil, pintura, etc.
- Separación de mezclas gaseosas. Se han empleado en distintos procesos de separación, aprovechando su estrecha microporosidad: N_2 y O_2 del aire e H_2 del gas de reformado de metano.

- Control de la polución atmosférica. Se capturan y almacenan contaminantes atmosféricos como NO_x y SO_x en las FCAs y posteriormente se transforman en productos con un importante valor económico como son el HNO_3 y H_2SO_4 (Daley et al., 1996; Gaur et al., 2006; Ling et al., 1999; Mochida et al., 2000).

ii) Tratamiento de corrientes líquidas

Las FCAs muestran una excelente capacidad de adsorción de contaminantes líquidos y gases disueltos en líquidos, tales como fenoles, butano, cianuros, sulfuro de hidrógeno y óxidos de nitrógeno. Son muy efectivas en la eliminación de trazas presentes en agua, empleándose en el tratamiento de corrientes generadas en plantas industriales y para la purificación de aguas de consumo humano (Brasquet et al., 1997; Phan et al., 2006).

iii) Almacenamiento de gases

La contaminación generada por los combustibles fósiles y el progresivo agotamiento de los mismos está obligando a buscar alternativas energéticas. Una de ellas es el uso de gases medioambientalmente respetables que pueden aprovecharse como combustibles, como el CH_4 y el H_2 . Uno de los mayores problemas de esta opción es el transporte de los gases una vez generados. Dentro de esta problemática, se ha estudiado la posibilidad de llevar a cabo su transporte usando las FCAs como medio de almacenaje tanto del H_2 (Salvador et al., 2011) como del CH_4 (Lozano-Castelló et al., 2002).

iv) Otras aplicaciones

- Eliminación de olores en refrigeradores, plantillas de calzado...
- Electrónica como por ejemplo en la fabricación de condensadores de doble capa.
- Elaboración de ropa, máscaras protectoras y material sanitario.
- Catalizadores, bien como soporte o como propio catalizador.
- Purificación de medicamentos y productos químicos.
- Adsorción de gases radiactivos en centrales nucleares.
- Decoloración del azúcar.
- Descomposición del ozono.

1.2. CONTAMINANTE: FENOL

Por diversos motivos, el contaminante modelo elegido para la saturación de las FCAs es el fenol. El fenol es una sustancia catalogada como tóxica para los seres humanos y para el medio ambiente (Dąbrowski et al., 2005; Fierro et al., 2008). Es producto de numerosas aplicaciones químicas, farmacéuticas, petroleras y en la fabricación de papel, madera, caucho, colorantes, etc., por lo que es frecuente encontrarlo en ambientes acuáticos provenientes principalmente de vertidos industriales. También puede llegar a las aguas residuales urbanas por procesos naturales, como la descomposición de la vegetación y de los residuos animales.

El fenol es considerado como contaminante prioritario según la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU incluso a bajas concentraciones y como Residuo Tóxico y Peligroso en la Comunidad Europea. La concentración máxima de fenol en las aguas está limitado por ley a 0.5 mg/l en aguas de bebida y de 0.5 a 1.0 mg/l para aguas industriales. Como se comenta más adelante, el método más extendido de purificación de aguas contaminadas con fenol es la adsorción sobre materiales carbonosos, así que es un contaminante habitual a eliminar en la regeneración de CAs agotados.

Por otro lado, los materiales adsorbentes saturados con fenol están entre los más difíciles de regenerar por los distintos procedimientos que se conocen ya que el fenol se adsorbe fuertemente sobre ellos. Además, su destrucción es complicada hasta con métodos tan eficaces como la gasificación con agua supercrítica, GASC, puesto que es un compuesto muy resistente y además genera subproductos indeseables (Huelsman et al., 2012, 2013; Kruse, 2008).

Por todas estas razones, el fenol se ha elegido como contaminante modelo para la saturación de las FCAs.

1.3. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Un fluido supercrítico es una sustancia que se encuentra por encima de la temperatura crítica, T_c , y la presión crítica, P_c . El punto crítico representa las más altas temperatura y presión a las cuales una sustancia puede existir como gas y líquido en equilibrio.

En un diagrama de fases típico, los estados sólido, líquido y gaseoso están separados por las correspondientes líneas de equilibrio en la que coexisten ambos estados. Al final de la curva de equilibrio líquido-gas, se encuentra el punto crítico. La región del diagrama en la que la temperatura y la presión son superiores a los valores del punto crítico, constituye

la región supercrítica. En esa región no existen líneas de equilibrio entre la región supercrítica y las zonas de líquido y gas.

Aunque el conocimiento de la existencia del estado supercrítico se remonta a hace unos 200 años, lo que se sabe de este estado de la materia es bastante poco. En 1869 Andrews (Andrews, 1869) definió por primera vez con precisión el punto crítico del CO₂.

A comienzos del siglo XX, se desarrollaron varios procesos industriales en condiciones supercríticas, tales como la síntesis de amoníaco y la polimerización del etileno, con la finalidad de obtener condiciones de reacción más favorables. La investigación sobre fluidos supercríticos, las reacciones y procesos que se desarrollan en ellos, se ha impulsado en las dos últimas décadas, debido a sus ventajas en cuanto a las condiciones de reacción y como sustitutos de otros disolventes orgánicos más tóxicos o peligrosos.

1.3.1. Propiedades físicas

En el caso de los fluidos supercríticos los valores de propiedades tan importantes como la densidad, la tensión superficial, la difusividad o la viscosidad, se encuentran entre los que presentan los gases y los líquidos.

Hay que puntualizar que las propiedades del fluido supercrítico varían de manera distinta en las proximidades del punto crítico que una vez que nos adentramos en la región supercrítica. En la región del diagrama de fases cercana al punto crítico, la mayoría de las propiedades varían amplia y bruscamente. La poca estabilidad que hay en los alrededores del punto crítico, supone que pequeños cambios en la temperatura o la presión, producen grandes variaciones en las propiedades que dependen de ellas. Una vez dentro de la región supercrítica, las propiedades del fluido siguen variando cuando se modifican las condiciones experimentales, pero no lo hacen de una manera tan brusca.

La propiedad más apreciable de los fluidos supercríticos es su gran compresibilidad, gracias a la cual su *densidad* se puede modificar fácilmente. En la región supercrítica la densidad aumenta notablemente con la presión y disminuye al aumentar la temperatura, pero en cualquier caso su valor suele estar más próximo a los valores de los líquidos. Estas elevadas densidades favorecen las interacciones entre las moléculas del fluido y las del soluto, explicando así sus buenas propiedades disolventes. A alta temperatura, la *viscosidad* está cercana a la de los gases, incrementando la velocidad de difusión (Loppinet-Serani et al., 2008) y por tanto los coeficientes de difusión son mayores que los del estado líquido, lo que facilita la transferencia de materia. La *tensión superficial* es muy baja, permitiendo una alta penetrabilidad del fluido a través de sólidos porosos y lechos

INTRODUCCIÓN

empaquetados. Esta combinación de propiedades entre el gas y el líquido hace que los fluidos supercríticos sean una buena opción como disolventes para muchas reacciones.

En la *figura 1.2* se recoge un esquema con las propiedades más generales:



Figura 1.2.- Propiedades generales de los fluidos supercríticos.

Inhomogeneidades: Formación de clusters (Kajimoto, 1999; Tucker, 1999).

Una de las características más sorprendentes de los fluidos supercríticos son sus inhomogeneidades.

En las proximidades del punto crítico las moléculas del fluido supercrítico son capaces, por sí mismas, de formar “clústers” o agregados de varias moléculas, apareciendo zonas puntuales en las que se produce un aumento de la densidad, por lo que el fluido no es homogéneo (*figura 1.3, estado 1*). Esta disposición es claramente diferente a la de los líquidos, que presentan un nivel de homogeneidad mucho mayor.

A medida que aumenta la temperatura y nos alejamos del punto crítico, estos agregados desaparecen, la homogeneidad del fluido aumenta y su densidad es más uniforme (*figura 1.3, estado 2*). Sin embargo, ante la presencia de un soluto, el fluido interacciona con éste (Debenedetti, 1987), formando un clúster de moléculas de disolvente a su alrededor lo que provoca un aumento de la densidad local (*figura 1.3, estado 3*). La forma del clúster y el número de moléculas que lo integran no son constantes. La región cercana a la molécula de

soluto es bastante dinámica con moléculas de disolvente penetrando y abandonando la zona.

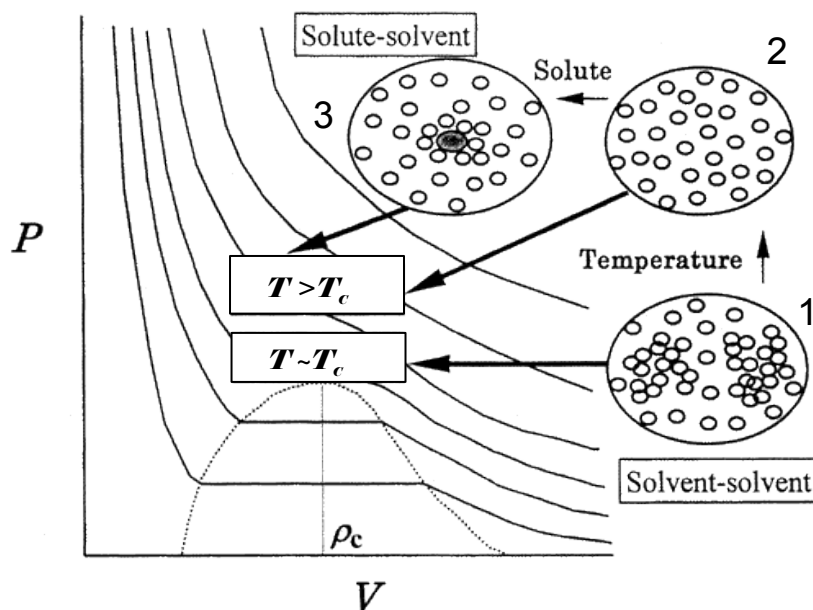


Figura 1.3.- Formación de agregados (clúster) y sus cambios en función de la temperatura y la presencia de moléculas de soluto.

El efecto que los clúster pueden ejercer en procesos es contradictorio. Por un lado, pueden actuar como un obstáculo que dificulta el movimiento de los solutos lo que, en caso de ocurrir una reacción soluto-fluido supercrítico, puede ralentizar la velocidad de la misma. En otras ocasiones, facilitan la formación del estado de transición de la reacción y como consecuencia, reducen su energía de activación (Akiya et al., 1998; Yagasaki et al., 2002).

1.3.2. Aplicaciones de los fluidos supercríticos

La tecnología de los fluidos supercríticos está incluida dentro de las tecnologías limpias es decir, las tecnologías que son respetuosas con el medio ambiente. Debido a sus especiales propiedades, sus aplicaciones son amplias y muy variadas, siendo los fluidos más utilizados el agua y el CO_2 supercríticos.

Las aplicaciones más importantes de estos fluidos son las que siguen (Knez et al., 2014; Sotelo et al., 2003).

i) Extracción y lixiviación con fluidos supercríticos

Estas aplicaciones se basan en su difusividad y poder solubilizante. La solubilidad de sólidos y líquidos en los fluidos supercríticos se incrementa mucho como consecuencia del gran aumento de la densidad en las proximidades del punto crítico.

El CO₂ supercrítico es el compuesto más empleado en esta aplicación debido a sus bajas constantes críticas, buenas propiedades disolventes, no ser tóxico, inflamable o corrosivo y por ser fácil de eliminar de los productos.

Esta tecnología se ha aplicado a procesos tales como:

- Descafeinado de té y café.
- Recuperación de teobromina de cáscara de cacao.
- Extracción de componentes de plantas medicinales o aromáticas (manzanilla, anís, romero).
- Recuperación de ingredientes de alimentos (colorantes, carotenoides, antioxidantes).
- Obtención de aromas o especias (vainilla, pimienta, jengibre, aroma de licores).
- Preparación de alimentos bajos en grasa y colesterol.
- Limpieza en seco de textiles o componentes electrónicos.
- Extracción fraccionada de mezclas.
- Extracción de contaminantes de suelos y otros residuos sólidos.

ii) Preparación y síntesis de materiales

Los fluidos supercríticos permiten la preparación de materiales sólidos con propiedades controladas, como son los aerogeles o la síntesis de partículas ultrafinas.

Los aerogeles son materiales sólidos que se obtienen a partir de geles húmedos mediante un secado en condiciones especiales que permite conservar la estructura del gel original. La obtención de micropartículas con distribución de tamaños controlados puede lograrse utilizando fluidos supercríticos con mejores resultados que mediante la cristalización convencional además de evitar en muchos casos el empleo de disolventes orgánicos convencionales.

iii) *Fluidos supercríticos como medio de reacción* (Knez et al., 2014; Marrone, 2013; Munshi et al., 2009; Savage, 1999; Savage et al., 1995)

A día de hoy se conoce en profundidad el efecto de las propiedades peculiares de estos fluidos en múltiples reacciones que tienen lugar en sistemas homogéneos y heterogéneos.

Son especialmente interesantes como medios de reacción en procesos orgánicos por varias razones. Por un lado, además de presentar baja viscosidad y alta difusividad, sus propiedades disolventes son únicas y fácilmente modificables. Por otro lado, las elevadas presiones propias del estado supercrítico afectan al volumen de activación y éste a la cinética de reacción. Finalmente la separación de los productos del medio de reacción es sencilla.

➤ Fase homogénea (Jessop et al., 1999)

Gracias a las características de los fluidos supercríticos comentadas anteriormente, estos pueden usarse como disolventes en reacciones orgánicas como sustitutos de los disolventes orgánicos tradicionales, altamente tóxicos y/o contaminantes. Se han estudiado múltiples reacciones orgánicas en fase homogénea en condiciones supercríticas, empleando como disolvente principalmente CO₂ y, en menor extensión, agua.

Las principales reacciones orgánicas en fase homogénea que han sido estudiadas son (Jessop et al., 1999; Oakes et al., 2001; Savage, 1999): reacciones de hidrogenación (particularmente beneficiadas por la alta miscibilidad del H₂ en los fluidos supercríticos), hidroformilación, reacciones fotoquímicas y radicalarias, cicloadición de Friedel-Crafts, polimerización...

La oxidación de contaminantes en agua supercrítica, ASC, es una de las aplicaciones más importantes y constituye un método adecuado para la destrucción de residuos peligrosos. Estos procesos se basan en la capacidad del fluido supercrítico para disolver por completo los compuestos orgánicos y el oxígeno. Al encontrarse el combustible y el oxidante en una única fase, se produce una oxidación rápida y altamente eficaz. Esta técnica puede destruir más del 99.9% de los materiales orgánicos peligrosos convirtiéndolos en una mezcla final totalmente inocua.

➤ Fase heterogénea (Baiker, 1999)

A diferencia de la reacción anterior en la que se existía una sola fase, en la reacción heterogénea hay dos fases presentes. Por un lado, la fase supercrítica en la que están disueltos los reactivos y, por otro lado, una fase sólida constituida por el catalizador.

Alguna de las reacciones heterogéneas que tiene lugar en condiciones supercríticas son: reacciones de alquilación con zeolitas (Fan et al., 1997) aminación con Co-Fe como catalizador (Fischer et al., 1999) cracking con H-Y zeolita (Dardas et al., 1996) síntesis de Fischer-Tropsch con Fe (Snavely et al., 1997), isomerización con Pt/ γ -Al₂O₃ (Subramaniam et al., 1994) o reacciones de oxidación con Co/Al₂O₃ (Dooley et al., 1987). El uso del fluido supercrítico resulta muy interesante porque desaparecen las limitaciones a la transferencia de materia y se habilita toda la superficie catalítica disponible, acelerando las reacciones que tengan un control por difusión. Todas las etapas cinéticas involucradas pueden manejarse directa o indirectamente a través de la presión, lo que proporciona un gran control de la velocidad y la selectividad de la reacción. Además reducen la desactivación del catalizador.

iv) Fluidos supercríticos como reactivos

En condiciones de presión y temperatura adecuadas, el agua no es solo un excelente disolvente de compuestos orgánicos y gases, sino que se convierte en un poderoso agente reactivo. Uno de los procesos en los que se aprovechan estas propiedades es la gasificación supercrítica de la biomasa.

La biomasa es una fuente de energía importante que ha sido señalada como una de las alternativas al petróleo. Su gasificación con ASC consiste en producir gas combustible a partir de recursos orgánicos con altos contenido de humedad sin tener que recurrir a temperaturas excesivamente altas. Diferentes compuestos orgánicos, lodos de drenaje, desperdicios agrícolas y residuos del procesado de alimentos son algunos de los materiales que se emplean como materia prima en esta gasificación (Elliott et al., 1994). En este proceso el agua contenida en la biomasa húmeda actúa como disolvente y reactivo a la vez, evitándose el proceso de secado necesario en los métodos convencionales de gasificación. La gasificación de la biomasa se ha estudiado en varios trabajos (Elliott, 2008; Kruse, 2008; Matsumura et al., 2005).

En las dos últimas décadas, la elevada reactividad del ASC también se ha aprovechado para gasificar carbones con el objetivo de producir H₂ (Martin-Sanchez, 2014; Xu et al., 1996).

1.4. ADSORCIÓN

La IUPAC define como adsorción al “enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial”. En el proceso, que transcurre en un sistema heterogéneo, se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de la otra fase. La sustancia que es susceptible de ser adsorbida, se denomina adsorbato y la especie que es capaz de retener el adsorbato sobre su superficie o estructura porosa, se denomina adsorbente.

La adsorción de contaminantes orgánicos sobre CAs ha sido estudiada en numerosas revisiones (Bansal et al., 1988) y los resultados demuestran que depende principalmente de las características del material adsorbente, de las propiedades moleculares del contaminante y de las condiciones de operación. Las características del CA como el área superficial, la distribución de tamaño de poros, los grupos superficiales funcionales o el contenido en cenizas tienen un papel fundamental en este proceso (Haghseresht et al., 2002; Li et al., 2002; Liu et al., 2010). La afinidad entre el adsorbente y el compuesto a adsorber también depende de la naturaleza de éste. Su peso y tamaño molecular y la relación entre sus grupos funcionales y la química superficial del adsorbente determinarán la cantidad de adsorbato retenido y la intensidad de la adsorción (Haghseresht et al., 2002; Terzyk, 2004). Por último, las condiciones experimentales como el pH, la temperatura la presión, las fuerzas iónicas y la concentración del adsorbato también influyen en la adsorción (Al-Degs et al., 2008; Haghseresht et al., 2002).

Dependiendo de todas estas variables se establecen diferentes interacciones entre el adsorbente y el adsorbato que provocan que éste quede retenido en la superficie del sólido. En función del tipo de interacción establecido, se definen dos clases de adsorción:

- **Adsorción física o fisisorción:** se producen interacciones del tipo de Van der Waals. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, por lo que puede trasladarse libremente por la interfase. Es un proceso reversible y la entalpía de adsorción es baja.
- **Adsorción química o quimisorción:** se produce cuando se establecen formándose enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato, ya sean iónicos o covalentes. La energía de adsorción es alta y el proceso no es fácilmente reversible.

i) Transporte del adsorbato al centro activo

En los procesos de adsorción en fase líquida, el adsorbato que se encuentra en el seno de la disolución tiene que llegar hasta el centro activo de la superficie del sólido donde se produce la adsorción. Este transporte se lleva a cabo en las siguientes etapas:

- Transporte externo del adsorbato desde el seno de la fase líquida a la película límite que rodea al adsorbente. Se produce debido al flujo convectivo y la difusión molecular.
- Transferencia del adsorbato a través de la película líquida que rodea al adsorbente hasta llegar a la superficie del mismo.
- Transporte interno a través del sólido, produciéndose la difusión del adsorbato a través de los macroporos y los mesoporos del adsorbente.
- Adsorción sobre los centros activos de la superficie, que en el caso de los CAs están ubicados en las cavidades microporosas.

ii) Procedimiento de adsorción

Los estudios cinéticos de la adsorción se llevan a cabo mediante dos configuraciones experimentales distintas: adsorción en discontinuo o en batch y adsorción en continuo.

➤ Adsorción en discontinuo

Consiste en poner en contacto una determinada cantidad de adsorbente con una disolución en la que se encuentra el adsorbato. El adsorbato y el adsorbente se mantienen en contacto de tal forma que el adsorbato va siendo progresivamente retenido sobre la superficie del sólido. Finalmente, se llega a un punto de equilibrio en el que el adsorbente ya no adsorbe más. La cantidad de adsorbato retenido depende de las condiciones de la adsorción (concentración, temperatura, presión, presencia o no de agitación...) y de las características del adsorbato y el adsorbente.

➤ Adsorción en continuo

La mayor parte de los estudios de adsorción suelen realizarse en sistemas que trabajan en discontinuo. Sin embargo, en la práctica los procesos de adsorción industriales se llevan a cabo en continuo, generalmente en columnas de lecho fijo. La disolución que contiene el adsorbato se hace circular a través del lecho adsorbente, donde se irá reteniendo.

En este caso, las columnas de adsorción no funcionan bajo condiciones de equilibrio. La disolución es introducida continuamente en la columna donde se encuentra el adsorbente y se establece un proceso de transferencia de masa entre la fase móvil (adsorbible) y la fase sólida del lecho (adsorbente). Las concentraciones en la fase líquida y en la fase sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho.

1.4.1. Adsorción del fenol sobre CAs y caracterización de la adsorción

Las corrientes de agua contaminadas con fenol pueden ser purificadas mediante diversas técnicas. Entre ellas se puede destacar la oxidación avanzada (Esplugas et al., 2002), la filtración con membrana (Rzeszutek et al., 1998), la degradación biológica, la oxidación electroquímica, la degradación fotocatalítica (Guo et al., 2006) y la adsorción (Dąbrowski et al., 2005). Dentro de estos métodos, la adsorción en CAs es la más versátil y la más ampliamente utilizada (Liu et al., 2010; Nevskaia et al., 2001). La elección de la adsorción sobre los CAs como método de purificación conlleva algunas ventajas. Los CAs pueden eliminar eficientemente el contaminante (Liu et al., 2010) incluso cuando éste se encuentra presente en bajas concentraciones, la operación es relativamente fácil y segura, puede realizarse en sistemas en continuo o en batch, no se forman lodos y se puede llevar a cabo empleando adsorbentes regenerados (Fierro et al., 2008).

Los mecanismos de adsorción del fenol han sido objeto de numerosas investigaciones (Leng et al., 1997; Magne et al., 1986; Mattson et al., 1969). Varias han sido las técnicas utilizadas para adquirir información acerca de cómo el fenol se adsorbe sobre los materiales carbonosos adsorbentes y la naturaleza de esta adsorción, permitiendo determinar las etapas y los requerimientos necesarios para arrancar el contaminante de la superficie del material adsorbente: termogravimetría diferencial (DTG), estudios de desorción a temperatura programada con gas inerte conectados a un espectrómetro de masas (TPD-MS) y estudios de desorción a temperatura programada empleando agua comprimida como fluido circulante y la espectrofotometría como técnica de análisis. La técnica DTG consiste en medir la pérdida de masa que experimenta una muestra saturada con fenol a medida que se calienta en atmósfera inerte. La información obtenida por esta técnica se completa con los datos obtenidos en la TPD-MS (Ferro-Garcia et al., 1995; Moreno-Castilla et al., 1995). En concreto, esta segunda técnica informa de qué fracción de la masa que la muestra pierde durante el calentamiento se transforma en gases ligeros, H₂, CO y CO₂. Uno de los inconvenientes de estas técnicas es que, debido a la intensidad de la adsorción del fenol, es necesario alcanzar elevadas temperaturas. Salvador et al., (Salvador et al., 1996; Salvador et al., 1992; Salvador et al., 2005) aprovecharon la elevada capacidad de extracción del agua comprimida para superar este problema. En concreto, someten a la muestra saturada con fenol a una corriente de agua comprimida que se calienta progresivamente y analizan cómo el contaminante se va desorbiendo/extrayendo con el aumento de la temperatura. El mayor inconveniente de esta técnica es que sólo se puede caracterizar el fenol que no es degradado en el agua comprimida, por lo que sólo aporta información hasta alcanzar una temperatura en torno a 450-500°C.

A pesar de ser técnicas diferentes, las conclusiones obtenidas en todas ellas son semejantes: la naturaleza de la adsorción de fenol sobre estos materiales es doble, pues una parte es retenida por interacciones de carácter físico mientras que otra es quimisorbida.

La *fracción fisisorbida* es aquella en la que existe una débil interacción física entre el fenol y el material adsorbente. Debido a esta baja interacción, el adsorbato puede ser eliminado sin degradación a bajas temperaturas. Hay disparidades a la hora de definir el intervalo de temperatura en la que esta fracción del fenol se elimina por desorción térmica sin ser degradado. Krebs et al, indican que hasta los 400°C sólo se desorbe el compuesto original sin sufrir degradación (Krebs et al., 1985). En cambio Wang et al, indican que a esa temperatura ya se ha iniciado la degradación del fenol (Wang et al., 1985). En concreto, registran la velocidad de desorción en función de la temperatura y observan dos máximos a 300°C y a 600°C indicando que el primero corresponde a la fracción fisisorbida. Finalmente, Moreno-Castilla et al., indican que la etapa en la que se extrae el fenol fisisorbido tiene lugar a 150°C (Moreno-Castilla et al., 1995). Otras investigaciones indican que el pico de desorción de la parte desorbida aparece a 220°C (Ania, C. O. et al., 2005) y otros acotan el intervalo desde 165 a 260°C (Nevskaia et al., 2001).

La *fracción quimisorbida* del fenol es aquella en la que la interacción entre el fenol y el material adsorbente es más intensa debido a reacciones de acoplamiento oxidativo del fenol, a causa de las cuales éste polimeriza parcialmente sobre el CA (Leng et al., 1997; Magne et al., 1986). Debido a esta fuerte unión, la descomposición en la superficie carbonosa es energéticamente menos exigente que la desorción (Suzuki et al., 1978). Por esta razón, cuando un CA saturado con fenol se expone a un gas inerte progresivamente calentado, esta fracción primero se descompone térmicamente sobre la superficie y son los productos de esa descomposición los que arrastra el gas inerte. La quimisorción del fenol ha sido estudiada en varios trabajos (Magne et al., 1986; Mattson et al., 1969; Snoeyink et al., 1969). Magne et al. indican que el fenol débilmente adsorbido (fenol fisisorbido) puede convertirse en quimisorbido con el transcurso del tiempo o incrementando la temperatura y que la quimisorción se inhibe por la presencia de oxígenos superficiales en los adsorbentes carbonosos. Según estos autores, los sitios responsables de la quimisorción del fenol son los libres de oxígeno (Magne et al., 1986). Grant et al, describen la naturaleza y el mecanismo de la quimisorción del fenol y explican el por qué de que los compuestos fenólicos sean difíciles de desorber desde el CA. Según estos autores, el fenol sufre reacciones de acoplamiento oxidativo catalizadas por la propia superficie del adsorbente que provocan que polimerice dando lugar a productos que quedan fuertemente retenidos (Grant et al., 1990). Los productos de reacción de la oxidación del fenol son dímeros y polímeros superiores y estas reacciones están favorecidas por factores tales como el tiempo de contacto, altos valores de pH, altas temperaturas y la presencia de oxígeno disuelto en el medio en el que se encuentra contenido el adsorbente (Dąbrowski et al., 2005). La reacción

de polimerización por acoplamiento oxidativo del fenol en el carbón ha sido estudiada y confirmada en varios estudios (Terzyk, 2003; Vidic et al., 1997).

1.5. REGENERACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES

La adsorción sobre los CAs previamente descrita sirve para purificar corrientes acuosas. No obstante, la progresiva acumulación de contaminantes en la superficie carbonosa conlleva una reducción de su capacidad de adsorción hasta que finalmente el material se satura por completo. La regeneración persigue eliminar de la estructura del material carbonoso los compuestos adsorbidos y recuperar así su capacidad de adsorción. De esta forma, el adsorbente regenerado puede ser reutilizado en otra etapa de adsorción, completando así el ciclo adsorción - regeneración mostrado en la *figura 1.4*:

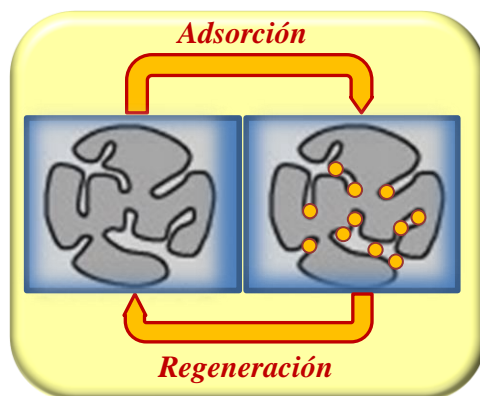


Figura 1.4.- Ciclo de adsorción-regeneración del CA.

Durante el proceso de regeneración los materiales carbonosos adsorbentes se someten a aquellas condiciones en las que se altera el equilibrio de adsorción a favor de la desorción. Este desplazamiento se puede conseguir por procedimientos muy diversos, tales como elevar la temperatura, cambiar el equilibrio de ionización ácido-base o utilizando disolventes apropiados.

A parte de la eficacia del método, algunos factores que determinan la viabilidad de la regeneración son:

- Costes económicos:
 - a) De la obtención/preparación del adsorbente.
 - b) Derivados de la construcción y mantenimiento de las instalaciones.

- c) Asociados al gasto energético que impliquen las condiciones de regeneración escogidas.
- Viabilidad medioambiental: se ha de evitar la generación de subproductos.
- Posibilidad de reutilizar los adsorbentes en varios ciclos: las condiciones escogidas deben servir para eliminar los adsorbatos retenidos sin dañar la estructura porosa adsorbente ni provocar pérdidas de masa significativas.

Todos estos parámetros son decisivos a la hora de escoger el método de regeneración.

La importancia de este proceso se refleja en los numerosos artículos científicos y patentes publicados sobre el tema. La amplitud y variedad de la investigación realizada en el campo ha dado lugar a multitud de métodos, que han sido convenientemente clasificados por nuestro Grupo de Investigación en un reciente trabajo. En él, cada método particular se clasifica dentro de uno de los cuatro grandes métodos existentes (regeneración térmica, química, microbiológica y de vacío) considerando el mecanismo que rige la regeneración y el agente regenerante empleado en cada caso (Salvador et al., 2015a; Salvador et al., 2015b).

➤ Mecanismo de la regeneración

Para conseguir que el equilibrio de adsorción se desplace a la desorción y llevar a cabo la regeneración se pueden utilizar diferentes métodos: calentamiento, despresurización, variación de pH... El adsorbato también puede ser eliminado mediante la conversión en productos más fácilmente extraíbles a través de reacciones químicas o procesos de degradación.

➤ Agente de regeneración

Es el elemento que induce la regeneración. Entre ellos se pueden enumerar: especies químicas inertes (gases inertes, vapor), reactivos (gases oxidantes o reactivos inorgánicos), corrientes eléctricas, disolventes (orgánicos o supercríticos), ondas físicas o microorganismos. Además, se ha de tener en cuenta que se pueden emplear catalizadores o luz ultravioleta que también influyen en la regeneración.

La *tabla 1.1* muestra los mecanismos involucrados y los agentes de regeneración empleados en los cuatro grandes métodos de regeneración.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1.- Clasificación general de los métodos de regeneración de materiales carbonosos adsorbentes (Salvador et al., 2015a).

		Mecanismo de regeneración				
		Extracción	Cambios en el pH	Reacción/ Degradación	Desorción térmica	Vacío
Agente de regeneración	Gases calientes			REGENERACIÓN TÉRMICA		
	Ondas físicas					
	Corrientes eléctricas					
	Agentes químicos	REGENERACIÓN QUÍMICA				
	Fluidos supercríticos					
	Microorganismos	REGENERACIÓN MICROBIOLÓGICA				
				REG. a VACÍO		

Un método de regeneración eficaz será capaz de eliminar los adsorbatos retenidos sin provocar modificaciones de la porosidad y las características químicas superficiales del adsorbente. Habitualmente esto no es posible debido a la existencia de interacciones irreversibles adsorbente-adsorbato, a la destrucción de algunos poros o al establecimiento de interacciones químicas entre los productos de regeneración y el adsorbente.

A continuación se presenta una pequeña descripción de todos los métodos de regeneración clasificados dentro de los cuatro métodos generales.

1.5.1. Regeneración térmica

Consiste básicamente en calentar el material saturado y proporcionar la cantidad de energía necesaria para eliminar el adsorbato retenido. Este tipo de regeneración es la más empleada a nivel industrial debido a que es relativamente sencilla y barata, ya que prescinde de los caros compuestos químicos necesarios en otros métodos.

En la revisión de Salvador et al., se profundiza en la clasificación de este método y se establecen varias subdivisiones en función del mecanismo de regeneración y el agente regenerante, *figura 1.5*.

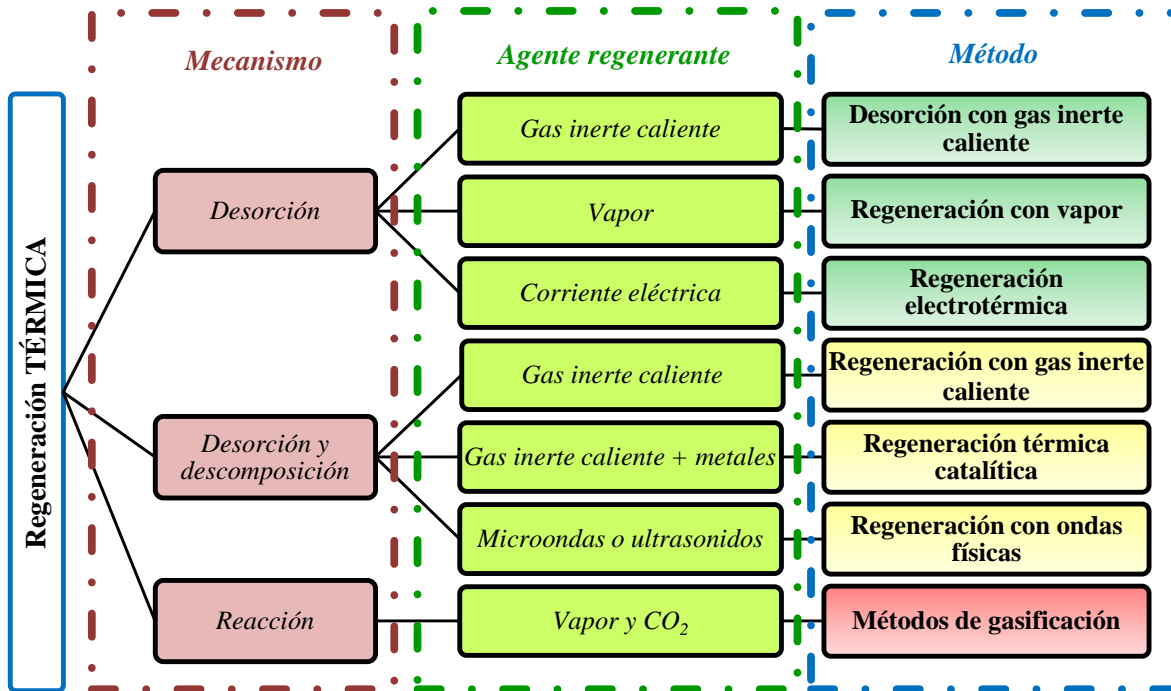


Figura 1.5.- Clasificación de los métodos de la regeneración térmica en función del mecanismo.

Los *métodos térmicos de desorción* se encargan de regenerar materiales saturados con adsorbatos que pueden eliminarse totalmente por desorción sin sufrir degradación. Sin embargo, existen otros compuestos que no pueden eliminarse por simple desorción y deben ser degradados para poder eliminarlos, *métodos de desorción y descomposición*. Cuando los adsorbentes que contienen esos compuestos son sometidos a un gas inerte a alta temperatura, son eliminados pero sobre el CA se forma un residuo carbonoso. La formación de este carbonizado residual conlleva la pérdida de la actividad adsorbente del CA (Dunn et al., 2001; Pinilla et al., 2007) por lo que ha de ser eliminado. Para conseguirlo es necesaria una reacción química (Chihara et al., 1981a) consistente en una gasificación del residuo usando gases de carácter oxidante suave como el CO₂ o el vapor de agua a altas temperaturas, *métodos de gasificación* (Ferro-García et al., 1996; Moreno-Castilla et al., 1995).

1.5.1.1. Métodos térmicos de desorción

Se centran en la regeneración de adsorbentes saturados con compuestos que pueden eliminarse totalmente por desorción sin que se produzca la degradación de los adsorbatos. Para ello, se proporciona suficiente cantidad de energía térmica para romper las interacciones adsorbente-adsorbato. Estos métodos se emplean comúnmente para recuperar compuestos volátiles orgánicos como el benceno (Yun et al., 2000), el tolueno (Germerdonk et al., 1993; Kim et al., 2006; Torrents et al., 1997; Yun et al., 2000), la metiletilcetona (Sullivan et al., 2004), etc.

En función de la fuente de energía pueden diferenciarse, a su vez, tres técnicas. La desorción puede lograrse circulando gases inertes a baja temperatura (inferiores a 300°C), vapor a baja temperatura o aplicando una corriente eléctrica.

i) Desorción con gas inerte caliente

Utiliza un gas inerte a temperaturas más bajas que 300°C que calienta el adsorbente y provoca la desorción del adsorbato. Representa la desorción tradicional, siendo el método más común en esta clasificación. Es muy eficiente pero presenta los siguientes inconvenientes: etapas de desorción lentas, baja eficiencia energética y dificultad en la recuperación del adsorbato eliminado (puesto que el contaminante suele estar muy diluido en la purga caliente) (Bonjour et al., 2005).

ii) Regeneración con vapor

Las temperaturas utilizadas son inferiores a 200°C. La etapa de desorción también es lenta y la presencia de humedad remanente en los CAs después del tratamiento de regeneración dificulta adsorciones posteriores (Germerdonk et al., 1993; Gu et al., 2005).

iii) Regeneración electrotérmica

Se utiliza una corriente eléctrica de bajo voltaje para provocar la desorción (Grande et al., 2008). Debido a la resistividad eléctrica de los materiales carbonosos, la energía eléctrica se transforma directamente en energía térmica. El calor generado por efecto Joule sirve para liberar el adsorbato retenido que es arrastrado por un gas de purga regenerándose el adsorbente (Subrenat et al., 2001). El proceso es más rápido y eficiente pero es incapaz de regenerar las morfologías tradicionales de materiales carbonosos, ya sean en forma granular o en polvo (Snyder et al., 2001).

1.5.1.2. Métodos de desorción térmica y descomposición

Existen compuestos que se desorben desde la superficie del adsorbente en su forma original por simple calentamiento pero otros compuestos no pueden ser eliminados por simple desorción y su eliminación no es tan sencilla. En este caso, la intensidad de la adsorción es tal, que la energía térmica suministrada los degrada antes de desorberlos. Por lo tanto, experimentan una descomposición que los transforma en otros compuestos que sí se pueden eliminar.

Los métodos que responden a esa descripción son la desorción y descomposición con gas inerte caliente, la regeneración térmica catalítica y la regeneración con ondas físicas.

i) Regeneración con gas inerte caliente

En este método se utilizan gases inertes a altas temperaturas, 800-900°C. Los contaminantes sufren una o varias descomposiciones térmicas durante el calentamiento. Algunos de los productos de descomposición son volátiles y abandonan el adsorbente, pero otros permanecen sobre la superficie del material carbonoso formando un residuo carbonizado (Dunn et al., 2001). Este residuo provoca una progresiva obstrucción de la porosidad, lo que a su vez causa una disminución gradual de la capacidad de adsorción (Ania, C. O. et al., 2005). Para recuperar totalmente la actividad del adsorbente, es necesario realizar un tratamiento adicional consistente en la gasificación posterior del carbonizado producido (Chihara et al., 1981b; Suzuki et al., 1978).

ii) Regeneración térmica catalítica

El proceso es el mismo que en la técnica anterior pero en este caso los CAs son impregnados con metales para mejorar la degradación de los contaminantes. Se pretende aumentar la eficacia de regeneración y disminuir la temperatura de trabajo con respecto al proceso anterior.

iii) Regeneración con ondas físicas

Los adsorbatos son destruidos mediante ondas físicas, aunque en este caso después de haber sido desorbidos. Se han desarrollado técnicas basadas en ondas electromagnéticas y mecánicas. Las ondas electromagnéticas empleadas son las *microondas*, que inducen movimientos moleculares en el adsorbente por rotación de dipolos y migración de iones (Wei et al., 2012). La agitación de sus moléculas provoca que el sólido se caliente directamente desde su interior (Foo et al., 2012). Este fenómeno permite un calentamiento

más rápido y homogéneo que en otras técnicas (Zhang et al., 2012). El inconveniente es que se producen daños en la estructura porosa que afectan a las capacidades de adsorción y en consecuencia a los rendimientos del proceso. Además se producen pérdidas de masa del adsorbente debido a estos daños. En el caso de los *ultrasonidos* (Lim et al., 2005) (ondas mecánicas) el calentamiento del sólido se produce a través del agua en el que está sumergido. Durante su propagación en ese medio, la intensidad de estas ondas se va atenuando porque el agua va absorbiendo parte de su energía. Como consecuencia de esta absorción se van formando en su seno las llamadas burbujas de cavitación. Cuando estas burbujas alcanzan un tamaño crítico (Breitbach et al., 2003; Schueller et al., 2001), implosionan liberando grandes cantidades de energía. En el caso de que dicha implosión se produzca cerca del adsorbente, éste absorbe parte de esa energía y se calienta. En definitiva, se trata de un calentamiento externo frente al calentamiento interno típico de las microondas. La forma que los ultrasonidos calientan el CA lleva implícita la principal desventaja del método, ya que las partes más internas del adsorbente no llegan a calentarse y la eliminación del adsorbato es deficiente.

1.5.1.3. Métodos de gasificación

Este método está estrechamente relacionado con las técnicas de desorción y descomposición con purga de gas inerte caliente. El residuo carbonoso generado sobre los CAs en este tratamiento, produce la pérdida de la actividad del adsorbente ya que bloquea la porosidad (Pinilla et al., 2007) con la consecuente disminución de parámetros como el área superficial específica y el volumen de poro. Por ello, es necesaria una reacción química para eliminar el carbonizado residual y regenerar así el área original del carbón (Chihara et al., 1981a). Esto se consigue mediante una gasificación con gases de carácter oxidante suave como el CO₂ y vapor. El requerimiento energético es elevado ya que las temperaturas empleadas son del orden de 800-900°C. El residuo formado se elimina y permite recuperar parcialmente la capacidad de adsorción original de los CAs. Sin embargo, además de los gastos energéticos asociados al proceso, las altas temperaturas necesarias pueden dañar la estructura porosa del adsorbente y producir elevadas pérdidas de masa convirtiéndolo en una aplicación industrial inviable (Hutchins, 1973).

1.5.2. Regeneración microbiológica

La regeneración microbiológica emplea como agente de regeneración microorganismos aerobios, anaerobios o una mezcla de ambos que degradan el material biodegradable adsorbido (Scholz et al., 1998; Walker et al., 1998). Se aplica a CAs saturados con compuestos orgánicos biodegradables y consiste en poner en contacto el carbón agotado con un cultivo de microorganismos. Estos microorganismos metabolizan los compuestos

adsorbidos y consecuentemente los eliminan, recuperando la capacidad de adsorción en parte (Ha et al., 2000).

Existen dos métodos incluidos en este grupo. En algunos casos los CAs son inoculados con microorganismos antes de la etapa de adsorción y estos degradan los adsorbatos durante la adsorción y una vez que ésta ha acabado. Sin embargo en la bioregeneración propiamente dicha, se inoculan los microorganismos una vez que el adsorbente se ha saturado con el fin de degradar los contaminantes ya adsorbidos.

La efectividad de este método de regeneración depende de la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos adsorbidos. Es un método relativamente económico y potencialmente interesante, pero tiene aplicaciones bastante restringidas debido a la sensibilidad de los sistemas microbiológicos a las condiciones medioambientales. Normalmente solo se consigue una recuperación parcial de la capacidad de adsorción del carbón regenerado porque la eliminación de los adsorbatos está limitada por el crecimiento de los microorganismos y por la cantidad de contaminantes que éstos pueden metabolizar. Además, la capacidad de adsorción disminuye debido a la retención sobre la superficie carbonosa de las propias bacterias así como de algunos de sus metabolitos extracelulares y productos de la biodegradación, los cuales obstruyen los poros.

1.5.3. Regeneración a vacío

Este tipo de regeneración consiste en la ruptura de las interacciones adsorbente-adsorbato por la reducción de la presión a la que están expuestos los lechos de adsorción. Es decir, el equilibrio de adsorción se desplaza mecánicamente hacia la desorción cuando el adsorbente contaminado es expuesto a una fuente de vacío. Este método se centra más en la separación y purificación de corrientes gaseosas que en la regeneración del adsorbente propiamente dicho. Por tanto, el potencial de desorción de vacío aún no se ha empleado para desarrollar un método de regeneración propiamente dicho.

La regeneración a vacío presenta ciertas ventajas frente a las otras formas de desorción: los ciclos son muy cortos, no deja residuos húmedos contraproducentes en el CA ni es necesaria una etapa de enfriamiento (Ritter et al., 1991) y se pueden obtener corrientes con elevadas concentraciones de adsorbato, lo que facilita su posterior separación (Lopes et al., 2011). También se pueden enumerar ciertos inconvenientes: los lechos no se consiguen regenerar totalmente (Ritter et al., 1991) y solo es capaz de extraer compuestos débilmente retenidos, como compuestos orgánicos volátiles, y la tecnología utilizada requiere un gasto económico mucho mayor que en otros tipos de regeneración en que simplemente se usa vapor o un gas inerte caliente.

1.5.4. Regeneración química

La regeneración química consiste en el empleo de diferentes agentes químicos para eliminar los adsorbatos retenidos. Supone una alternativa a la regeneración térmica y presenta algunas ventajas frente a ella como son la reducción de los requerimientos energéticos al no realizar grandes calentamientos o también la disminución de las pérdidas del CA. Sin embargo presenta también inconvenientes como la escasa eficacia de regeneración, elevado coste de los reactivos que hay que utilizar, o el peligro de contaminación que representa trabajar con alguno de ellos.

En la *figura 1.6* se muestra la clasificación de los métodos incluidos en la regeneración química, el agente regenerante y los mecanismos implicados en cada uno de ellos.

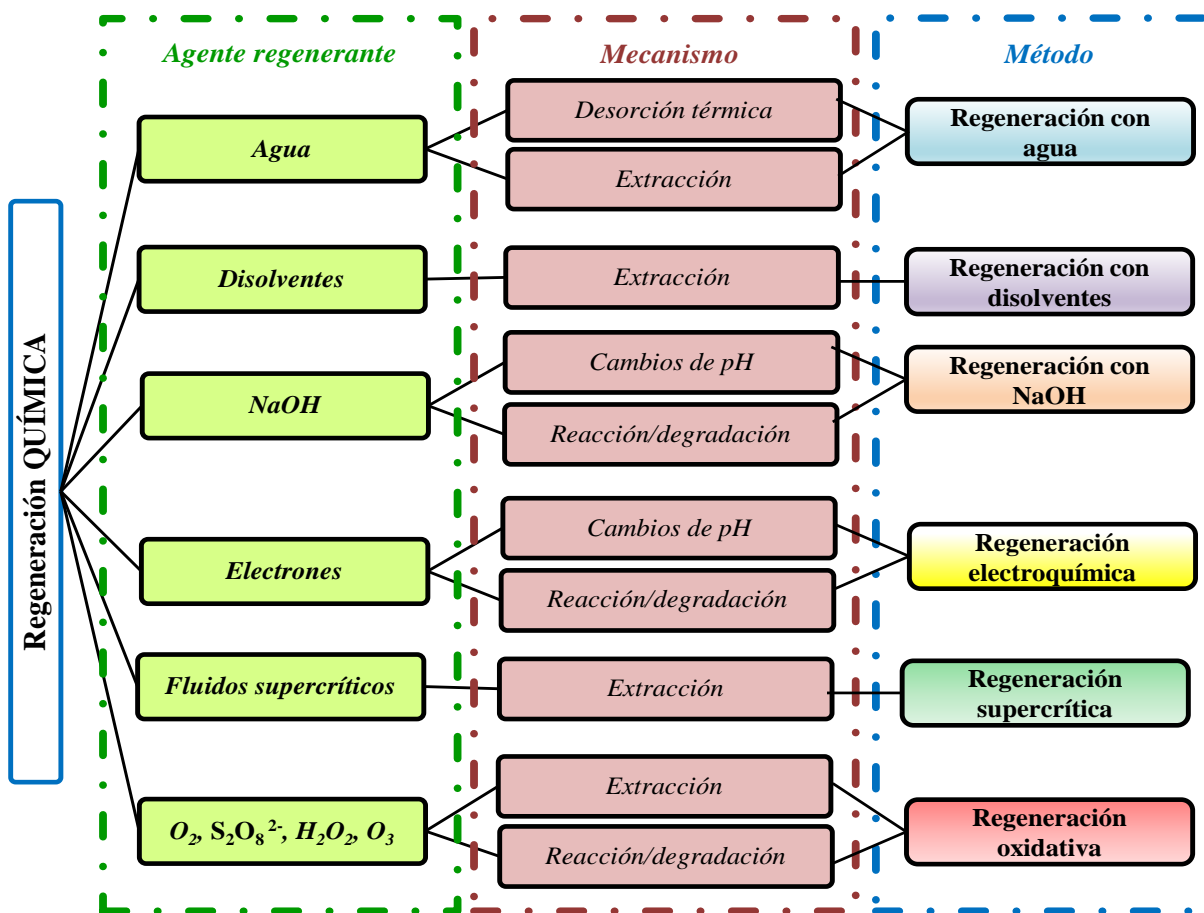


Figura 1.6.- Clasificación de los métodos de regeneración química.

1.5.4.1. Regeneración con agua líquida

La regeneración con agua líquida a temperatura y presión atmosférica es el método más sencillo de regeneración de materiales carbonosos adsorbentes. Esta regeneración está gobernada por el mecanismo de extracción (aunque también se produce desorción térmica). En este caso el agua actúa como disolvente, que en contacto con el adsorbente saturado, extrae los adsorbatos retenidos regenerando la superficie carbonosa. Debido a la baja solubilidad en agua de los compuestos orgánicos, es un método con bajas eficacias de extracción y regeneración.

1.5.4.2. Regeneración con NaOH

En este caso los CAs son rehabilitados poniéndolos en contacto con disoluciones de NaOH. Los mecanismos por los que se lleva a cabo la regeneración son por reacción/degradación y mediante cambios de pH. La intensificación de las fuerzas repulsivas entre las moléculas adsorbidas en forma aniónica y la superficie del carbón cargada negativamente es el origen de la desorción. Estas fuerzas repulsivas se incrementan con el aumento de pH (Leng et al., 1996). Este método es una alternativa atractiva pues no utiliza reactivos químicos caros y las condiciones de regeneración son suaves. Sin embargo se necesitan largos tiempos de regeneración y no es un método muy eficaz. Además de esta ineficacia, la etapa de regeneración tiene que seguirse de un tratamiento de lavado para eliminar los grupos OH⁻ que contaminan la superficie de los adsorbentes antes de la adsorción posterior.

1.5.4.3. Regeneración con disolventes

En esta técnica se utilizan disolventes orgánicos capaces de eliminar los contaminantes adsorbidos por extracción. Es uno de los métodos tradicionalmente más utilizados y mejora la regeneración térmica en que no se produce pérdida de masa, no daña la estructura porosa y los adsorbatos son fácilmente recuperables (Cooney et al., 1983; Sutikno et al., 1983; Tamon et al., 1990). Por contra, aumenta los costes debido al empleo de disolventes orgánicos, conlleva problemas medioambientales ya que estos productos químicos son contaminantes y/o tóxicos y además tampoco recupera la capacidad de adsorción completamente (Martin et al., 1987; Sutikno et al., 1983).

1.5.4.4. Regeneración electroquímica

En este caso, los CAs son rehabilitados a través de cambios en el pH y/o la degradación de los compuestos retenidos utilizando corrientes eléctricas como agente de regeneración. Consiste en regenerar un material carbonoso saturado sumergiéndolo en una disolución de electrolito y sometiénolo a una corriente eléctrica que se genera entre dos electrodos (Wang et al., 2009). La desorción se consigue alterando los equilibrios de adsorción químicamente. El pH es un parámetro que permite desplazar el equilibrio puesto que cambios en el mismo supone cambios en la naturaleza de la adsorción. Lo que se consigue con esta técnica es que la superficie carbonosa se cargue negativamente y aparezcan fuerzas repulsivas adsorbente-adsorbato, promoviénolo la desorción (Zhang, 2002).

Por lo general, las condiciones impuestas no sólo provocan la desorción de los adsorbatos, sino también su destrucción siendo los electrones de la corriente los únicos reactivos implicados. Es un método muy eficaz y a la vez que se regenera el adsorbente, el adsorbato se destruye sin necesidad de disolventes que contaminen el medio, aunque también presenta ciertas desventajas: debido a la configuración de la celdas electroquímicas es imposible regenerar grandes cantidades de CA, presentan bajas eficiencias energéticas por las altas intensidades de corriente empleadas, se necesitan largos tiempos de regeneración y también se producen daños en la estructura de los CAs (Ania et al., 2008; Zhang, 2002).

1.5.4.5. Regeneración oxidativa

En este caso se usan agentes químicos oxidantes que reaccionan con las sustancias adsorbidas y generan productos de reacción fácilmente eliminables. El mecanismo principal por el que se lleva a cabo esta regeneración es reacción/degradación aunque en algunas ocasiones la extracción también juega un papel importante. Todos los métodos incluidos en este apartado son gobernados por los mismos mecanismos aunque difieren en las técnicas y agentes utilizadas para conseguir la regeneración.

La clasificación realizada por Salvador et al. distingue dos variantes dependiendo del uso o no de O₂ como especie oxidante (Salvador et al., 2015b).

A) Regeneración oxidativa con O₂

i) Regeneración térmica oxidativa

En este método se hace circular una corriente de aire caliente a través de un lecho saturado y se destruyen los contaminantes orgánicos retenidos por oxidación. Puede también utilizarse para gasificar los residuos carbonizados depositados después de la descomposición y desorción térmica con purga inerte caliente (Harriott et al., 1988), aunque es una técnica muy agresiva y puede dañar la estructura porosa de los CAs.

ii) Regeneración térmica oxidativa catalizada

Es una variante de la regeneración térmica oxidativa en la que se optimiza la regeneración mediante la actividad catalítica de ciertos metales impregnados en el adsorbente. Pretende ser una alternativa económicamente más atractiva puesto que los adsorbatos retenidos se oxidan catalíticamente a temperaturas más bajas que las requeridas en la regeneración anterior (Matatov-Meytal et al., 1997).

iii) Regeneración con Ozono

Esta regeneración es muy similar a la térmica oxidativa diferenciándose únicamente en el agente de regeneración empleado, que en este caso es una mezcla de O₂/O₃. También se puede utilizar solo O₃ como gas oxidante. La elección del aire como agente de regeneración es más barata y requiere un sistema más simple que el uso de O₃. Sin embargo, el uso de O₃ tiene como ventaja principal la capacidad de eliminar los contaminantes retenidos a temperatura ambiente sin necesidad de calentamiento, debido a su mayor carácter oxidante, por lo que el consumo energético se reduce (Álvarez et al., 2004).

iv) Regeneración húmeda con aire

Este método consiste en sumergir el material adsorbente saturado en agua caliente y posteriormente circular una corriente de aire u O₂. El agua caliente y el O₂ disuelven, oxidan y destruyen las sustancias adsorbidas permitiendo descomponer compuestos orgánicos en condiciones suaves de presión y temperatura. La manera en la que sucede la regeneración es contraria a como sucedía en los tres métodos anteriores, en los que la eliminación de los adsorbatos se producía por una degradación que permitía su desorción. En este caso, el agua caliente primero extrae los adsorbatos de la superficie carbonosa y posteriormente son oxidados por el O₂ disuelto (Mvndale et al., 1991). El principal

inconveniente de este método es que el O₂ también oxida el carbón. Por encima de 250°C la oxidación del carbón es tan rápida que se producen pérdidas significativas del mismo durante el tratamiento.

B) Regeneración oxidativa sin O₂

Dentro de estas técnicas, se han utilizado otros oxidantes como disoluciones acuosas de S₂O₈²⁻ o H₂O₂. Otros elementos como los catalizadores o la luz ultravioleta, también tienen su influencia en el proceso.

i) Fotocatalítica

Consiste en regenerar materiales carbonosos recubiertos con TiO₂. Después de la saturación, los CAs se ponen en contacto con agua y se irradian con luz ultravioleta. Debido al carácter fotocatalítico del TiO₂, es capaz de mineralizar los compuestos adsorbidos y no necesita otros agentes químicos adicionales. Los rendimientos de la regeneración mejoran cuando la temperatura y la intensidad de la luz se incrementan, consiguiendo mejorar la desorción y la oxidación de los contaminantes, pero aun así éste es un método poco eficiente (Liu et al., 2004).

ii) Regeneración con H₂O₂

Se basa en la descomposición del H₂O₂ en radicales OH·, los cuales proporcionan un potencial suficiente para oxidar distintos compuestos orgánicos. Dentro de este grupo se encuentran otras dos subdivisiones en función del medio utilizado para generar esos radicales OH:

- *Regeneración húmeda con H₂O₂ y fotoregeneración húmeda con H₂O₂*. Consisten en la adición de una disolución de H₂O₂ caliente al agua donde se encuentra sumergido el CA. Los OH· se forman por la descomposición térmica del H₂O₂, mientras que en la fotoregeneración se utiliza la luz ultravioleta como radiación para promover la formación de los OH·. La desventaja principal de estos métodos es que requieren largos tiempos de regeneración (Horng et al., 2008)
- *Regeneración fenton (RF) y regeneración fotofenton (RFF)*. El reactivo fenton es una mezcla de H₂O₂ y sales ferrosas, que reaccionan para generar radicales OH· que a su vez oxidan los compuestos retenidos (Muranaka et al., 2010), *ecuación 1.1*.



Aunque los iones ferrosos se van consumiendo, simultáneamente se van regenerando en una reacción paralela de los iones férricos formados con el H₂O₂ (Huling et al., 2007), *ecuación 1.2*.



A pesar del fuerte carácter oxidante de los reactivos empleados, la RF no consigue mineralizar por completo los compuestos obtenidos y requieren largos tiempos de tratamiento para regenerar los CAs. Por otro lado, llegará un momento en que a pesar de la reacción mostrada en la *ecuación 1.2*, los iones ferrosos se consumen por completo, con lo que la velocidad de regeneración disminuye de forma notable. Esta situación se mejora con la irradiación de luz UV (RFF), que promueve la reacción de regeneración de esos iones. Una de las grandes ventajas de estos métodos es que son capaces de rehabilitar los CAs sin necesidad de calentamiento, aunque por otro lado se trata de métodos agresivos que además necesitan de reactivos químicos relativamente caros.

iii) Regeneración con persulfato

Las sales de persulfato se disocian en el agua para dar el anión persulfato, S₂O₈²⁻, un fuerte oxidante pero incapaz de regenerar los CAs eficazmente (Liang et al., 2010; Liang et al., 2009).

1.5.4.6. Regeneración supercrítica

Un fluido sufre importantes cambios en sus propiedades cuando supera su punto crítico. En estas condiciones, las propiedades que adquieren esos fluidos los permiten arrancar o extraer de la superficie del material adsorbente los compuestos allí retenidos con mayor facilidad. La solubilidad de los compuestos orgánicos en el fluido supercrítico es mayor y su alta difusividad favorece la transferencia de materia dentro de la desarrollada estructura de los materiales carbonosos adsorbentes. Además, el uso de ASC y CO₂ supercrítico no supone problemas medioambientales. Es una tecnología limpia. Se solventan así los problemas de contaminación que conlleva el uso de disolventes orgánicos en la regeneración con disolventes.

En el caso del ASC, hay una clara desventaja que son las severas condiciones requeridas para alcanzar el punto crítico, (P_c: 221 bar, T_c: 374 °C) por lo que se aumenta el coste implicado en el desarrollo y mantenimiento de las instalaciones adecuadas para trabajar a altas presiones (Salvador et al., 2005). No obstante, presenta una serie de claras ventajas: es un método rápido, eficaz y que no origina pérdidas de masa por lo que los CAs regenerados con este método pueden usarse en varios ciclos de adsorción-regeneración.

Además, el proceso consiste solamente en una fase de extracción, no hay que secar los CAs antes, ni eliminar un disolvente retenido después.

Debido a la dificultad para trabajar con agua en condiciones supercríticas, la investigación de la regeneración de materiales carbonosos adsorbentes con este fluido es escasa a pesar de las numerosas ventajas mencionadas y ser uno de los métodos más eficaces de entre todos los estudiados

Gracias a que sus constantes críticas son bajas, la regeneración con CO₂ supercrítico sí que se ha investigado más en profundidad. Este fluido se ha revelado como un agente de regeneración capaz de limpiar eficazmente los CAs saturados con compuestos débilmente retenidos (acetato de etilo, benceno, tolueno) (Chihara et al., 1997; Ryu et al., 2000; Srinivasan et al., 1990; Tan et al., 2008; Tan et al., 1988, 1989, 1990). Sin embargo, en las condiciones investigadas hasta la fecha (temperaturas inferiores a 100°C), se ha demostrado que no puede regenerar por completo adsorbentes que contienen contaminantes tan fuertemente adsorbidos como el fenol (Humayun et al., 1998).

1.6. REGENERACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES SATURADOS CON FENOL

Son muchas las investigaciones que utilizan el fenol como modelo de adsorbato. Se trata de un contaminante muy común en el campo de la regeneración debido a su habitual presencia en aguas de deshecho y destinadas al consumo. Esta molécula orgánica se adsorbe fuertemente sobre la superficie carbonosa, por lo que su eliminación es muy difícil. Por esta razón se han probado numerosos métodos de regeneración para intentar rehabilitar CAs saturados con este compuesto.

A continuación, a modo de resumen, se muestran los resultados de algunas investigaciones en las que se regeneran materiales carbonosos adsorbentes saturados con fenol. Para poder evaluar la eficacia de cada método, se emplean un parámetro denominado:

Rendimiento de regeneración, RR. Consiste en la relación entre las capacidades de adsorción del material regenerado y el original.

En algunos casos, debido a la falta de datos numéricos, el RR en ocasiones se obtiene de manera aproximada a partir de valores gráficos. Los valores RR calculados de esta manera están seguidos por el símbolo ~.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.2.- RR (%) y condiciones de regeneración de algunos métodos empleados en la regeneración química de materiales carbonosos adsorbentes saturados con fenol.

Ref.	Método	RR (%) Ciclo 1	RR (%) Ciclo n	Características
(Leng et al., 1996)	<i>Regeneración con agua</i>	6.2	-	T: 23 °C; t: 24 h
(Martin et al., 1984)		~ 90	-	T: 100 °C; t: 4.5 h
(Cooney et al., 1983)	<i>Regeneración con disolventes</i>	88	(4) 82	Metanol; t: 0.25
(Sutikno et al., 1983)		~ 90	(5) ~ 75	Acetona; t: 0.5-0.75 h
(Chang et al., 1981)		85	(4) 74	2-Propanol; t: 0.5 h
(Tamon et al., 1990)		96	(5) 80	Etanol; t: 0.75 h
(Martin et al., 1984)	<i>Regeneración con NaOH</i>	44	-	[NaOH]: 6 M; t: 2 h
(Goto et al., 1986)		~ 90	-	[NaOH]: 1 M; T: 30°C; t: 0.4 h
(Cañizares et al., 2004)	<i>Regeneración electroquímica</i>	~ 80	(4) ~ 70	I: 1000 Ma
(Brown et al., 2004)		~ 90	(4) ~ 100	I: 1000 mA; t:0.17
(Narbaitz et al., 1994)		88	(5) ~ 80	I: 50 mA; t: 5h
(Berenguer et al., 2010)		80	-	I: 1000 mA; t: 3h
(Zhang, 2002)		~75	(4) ~ 70	I: 50 mA; t: 5h
(Salvador et al., 2013)	<i>Regeneración supercrítica</i>	106	-	ASC; T: 450 °C / P: 260 bar / t:0.1 h
(Sánchez-Montero et al., 2006)		108	-	ASC; T: 410 °C; P: 275 bar; t: 0.4 h
(Humayun et al., 1998)		35	-	CO ₂ supercrítico; T: 50 °C; P: 209 bar; t: 0.4h
(Álvarez et al., 2004)	<i>Oxidativa con O₂: Regeneración con O₃</i>	75	(3) 68	2.08 g O ₃ / g fenol; t: 1h
(Liu et al., 2004)	<i>Oxidativa sin O₂: Reg. fotocatalítica</i>	78	(3) ~ 50	Catalizador: TiO ₂ -Ag; T: 50 °C; t: 72h
(Muranaka et al., 2010)	<i>Oxidativa sin O₂: Regeneración fenton</i>	-	(5) 45	T: 30 °C; t: 5h

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.3.- RR (%) y condiciones de regeneración de algunos métodos empleados en la regeneración térmica de materiales carbonosos adsorbentes saturados con fenol.

Ref.	Método	RR (%) Ciclo1	RR (%) Ciclo n	Características
(Ania, C.O. et al., 2005)	<i>Microondas</i>	188	26 (6)	T: 850°C; t _R : 4min
(Van Deventer et al., 1988)	<i>Gas inerte caliente + Métodos de gasificación</i>	~ 110		T: 700°C; t _{gas} : 10-30 min. ~ 6% pérdidas
(Chiang et al., 1997)		88		T: 900°C; 10% pérdidas
(Kato et al., 1980)		~ 95		T: 920°C; t _{gas} : 10-20 min; 0% pérdidas

Tabla 1.4.- RR (%) y condiciones de regeneración de algunos métodos empleados en la regeneración microbiológica de materiales carbonosos adsorbentes saturados con fenol.

Ref	RR (%) Ciclo1	Características
(Ha et al., 2000)	73	t _R ~ 336 h
(Aktaş et al., 2006)	58	t _R : 72 h; PAC activado físicamente
	94	t _R : 72 h; PAC activado químicamente

A pesar de los numerosos métodos empleados en la regeneración de estos materiales saturados con fenol, los resultados no suelen ser satisfactorios. Analizando las *tablas 1.2, 1.3 y 1.4*, se observa que en muchos de los métodos se obtienen bajos rendimientos de regeneración debido a la dificultad de eliminar el fenol. En aquellos métodos donde se consiguen altos rendimientos (métodos de gasificación), estos se consiguen a expensas de provocar pérdidas de masa del adsorbente debido al tratamiento agresivo que supone, lo que implica daños en el material. Además, en general todos los métodos presentan RR bajos cuando se suceden varios ciclos de adsorción-regeneración.

Uno de los métodos más interesantes y potencialmente más eficaces de los mostrados en la *tabla 1.2* es la regeneración con fluidos supercríticos. En el caso del ASC, los pocos trabajos publicados sobre el tema muestran que en condiciones supercríticas este fluido parece ser un eficaz agente de regeneración. No obstante y a pesar de su potencial, la investigación de este método es muy escasa. El efecto de muchos de los parámetros implicados sigue siendo una incógnita, las condiciones de regeneración no se han optimizado adecuadamente y no se han estudiado los mecanismos que rigen el proceso. De hecho no se ha encontrado ningún trabajo en que el ASC se utilice para regenerar el material escogido en esta investigación, las FCAs. En cuanto al CO₂ supercrítico, hasta el

momento se ha mostrado como un agente de regeneración incapaz de eliminar el fenol retenido en diferentes materiales carbonosos. La razón de esta incapacidad son las suaves condiciones experimentales que se han llegado a alcanzar en los pocos trabajos en los que el CO₂ supercrítico se ha utilizado para eliminar fenol. Un endurecimiento de dichas condiciones se puede traducir en un incremento de su capacidad de extracción, mejorando la viabilidad del método.

En definitiva, el potencial de estos métodos unido a los escasos conocimientos que se tienen de los mismos, nos han llevado a escoger los tratamientos con ASC y CO₂ supercríticos como métodos de regeneración de las FCAs saturadas con fenol.

1.7. DESTRUCCIÓN DEL CONTAMINANTE DESPUÉS DE LA REGENERACIÓN

A pesar de las agresivas condiciones empleadas en muchos de los métodos previamente descritos, cuando se trata de un contaminante tan resistente como el fenol no se suele destruir la totalidad del compuesto durante la etapa de regeneración. Es más, la mayoría de métodos que se pueden emplear para limpiar los adsorbentes no provocan ningún tipo de degradación en el adsorbato. En definitiva y como resultado de esta situación, uno de los productos obtenidos en la regeneración será una disolución del compuesto que originalmente contaminaba una corriente de agua. Para evitar que el fenol regrese a la naturaleza, será necesario aplicar un tratamiento final de destrucción que lo degrade a otros compuestos preferentemente inocuos.

Existen varios métodos que afrontan esta problemática y que son capaces de destruir este contaminante. En general, todos ellos se caracterizan por emplear elevadas temperaturas y/o reactivos químicos capaces de degradar el fenol. En este punto se puede plantear la posibilidad de emplear estas técnicas para purificar la corriente contaminada original en lugar de utilizar la técnica de adsorción. En ese caso, no serían necesarias las posteriores etapas de regeneración y destrucción del contaminante. No obstante, es necesario señalar que en esa etapa inicial de purificación se tratan grandes caudales de corrientes que contienen bajas concentraciones de fenol disuelto. Por esta razón, el empleo de estas técnicas energéticamente exigentes y que además suelen emplear reactivos químicos sería económicamente inviable. Además, hay que tener en cuenta que en algunos casos se pueden generar subproductos que, si bien serán menos peligrosos que el contaminante original, pueden ser incompatibles con el consumo humano, por lo que no podrían utilizarse en la purificación de aquellas corrientes destinadas a tal fin.

En definitiva, el empleo de estas técnicas de destrucción del fenol adquiere sentido cuando éste se encuentra muy concentrado en volúmenes de disolución relativamente pequeños, como los obtenidos tras la regeneración.

Como se puede comprobar a continuación, las metodologías propuestas coinciden con las de algunos de los métodos de regeneración previamente descritos. El problema de emplear estas técnicas en la rehabilitación del adsorbente reside en la agresividad de las condiciones empleadas. En caso de endurecer las condiciones (temperatura, potencial de oxidación, etc.) durante la regeneración para buscar la degradación total del fenol en una única etapa, se puede dañar la estructura del adsorbente, reduciendo su vida útil o impidiendo directamente que éste puede volver a ser utilizado. Esta situación va en contra de lo que hemos definido como un método de regeneración eficaz: “*aquel capaz de eliminar los adsorbatos retenidos sin provocar daños en la porosidad de los adsorbentes*”. Por lo tanto, la forma más eficiente y lógica de proceder será un proceso dividido en dos etapas:

- 1) Regeneración en unas condiciones en las que el fenol se elimine y se destruya la mayor cantidad de contaminante sin dañar la estructura adsorbente del material.
- 2) Tratamiento posterior en unas condiciones suficientemente agresivas como para destruir todo el fenol.

A continuación, se citan algunos de los métodos de destrucción de fenol más importantes.

1.7.1. Oxidación húmeda mediante aire u O₂

Consiste en circular una corriente de aire u O₂ a través de la disolución de fenol. Se trata de un proceso eficaz pero cuando no está catalizado requiere altas temperaturas y presiones para completar la oxidación en un tiempo razonable.

i) Oxidación húmeda con aire

Se basa en la capacidad del O₂ para generar iones reactivos en disolución, *ecuación 1.3*.



Una de las ventajas de este método es su capacidad para degradar fenol sin emitir NO_x, SO₂, HCl... (Kolaczowski et al., 1999). Las condiciones típicas utilizadas se encuentran en intervalos de temperatura desde 180 a 315 °C, de presión desde 20 a 150 bar (Luck,

1999) y de tiempos de residencia de 15 a 120 min. Sin embargo, con esta técnica es imposible conseguir una mineralización completa del contaminante.

ii) Oxidación húmeda catalítica con aire

Con el fin de aumentar la velocidad de oxidación y favorecer la destrucción del contaminante, el método anterior se puede mejorar empleando metales como Cu y Fe soportados sobre alúmina o CA. El CA sin metales impregnados también puede actuar como catalizador pero suele consumirse por oxidación (Bhargava et al., 2006; Levec et al., 2007). Por razones prácticas los catalizadores sólidos son más utilizados, ya que se evita la necesidad de una etapa de separación del catalizador y la contaminación del residuo. Las condiciones utilizadas para la destrucción del fenol mediante este método están en el rango de temperaturas de 100 a 200°C y de presión de 3-35 bar y tiempos menores de 20 min.

iii) Polimerización oxidativa con O_2 en presencia de enzimas

Enzimas como la tirosina y la lacasa convierten al fenol en o-quinonas usando O_2 . Estos componentes se convierten en compuestos más pesados que son más fáciles de filtrar y/o ser adsorbidos sobre sólidos (Durán et al., 2000). El método se realiza a temperaturas entre 20 y 50 °C y presión atmosférica (Gómez et al., 2007).

1.7.2. Oxidación húmeda con agentes químicos, H_2O_2 y O_3

Dentro de esta oxidación, hay diferentes oxidantes químicos siendo los más usados, el O_3 y el H_2O_2 .

El fenol puede destruirse mediante una oxidación húmeda con H_2O_2 en un proceso análogo al descrito previamente en los métodos de regeneración: el H_2O_2 se descompone en radicales $OH\cdot$ que degradan la molécula orgánica. Para mejorar la formación de los radicales, se pueden emplear diferentes catalizadores entre los que destacan los iones Fe^{2+} , en presencia de los cuales se produce la reacción de Fenton (Neyens et al., 2003), previamente descrita. Los cationes metálicos se pueden incorporar a través de sales ferrosas (sistema catalítico homogéneo) o sólidos impregnados con esos iones de hierro (sistema catalítico heterogéneo). A pesar de que ésta es la opción más habitual, también se han investigado otras, como el uso de materiales impregnados con cobre o la catálisis con peroxidasas, las cuales provocan la polimerización del fenol en polímeros no tóxicos.

En cuanto a la oxidación con O_3 , se trata de un poderoso agente oxidante (Chedeville et al., 2007) pero reacciona lentamente con los componentes orgánicos aromáticos y en muchos casos no consigue oxidarlos por completo. Para mejorar el proceso, se emplean como catalizadores sales ferrosas (catálisis homogénea) o sólidos con elevados contenidos

de cobalto (catálisis heterogénea), cuya acción se optimiza en presencia de luz ultravioleta y H_2O_2 .

1.7.3. Tratamientos biológicos

En el proceso de biodegradación, ciertos microorganismos emplean el fenol como sustrato alimenticio (Long Jiang et al., 2006; Vidya Shetty et al., 2007) y lo transforman en productos de una toxicidad menor. Los tratamientos biológicos presentan varias desventajas. Debido a la resistencia del fenol a la biodegradación y al carácter tóxico que éste puede representar para algunos microorganismos, la degradación biológica de estos desechos no es recomendable para concentraciones mayores de 200 ppm y además se requieren largos tiempos de residencia para que los microorganismos lo metabolicen (Liotta et al., 2009).

1.7.4. Oxidación fotocatalítica

En los últimos años se ha investigado una nueva y prometedora alternativa de degradación del fenol: los procesos de oxidación fotocatalítica en presencia de TiO_2 y luz ultravioleta (Grabowska et al., 2012; Guo et al., 2006). A pesar de resultar un proceso en el que los subproductos obtenidos son menos tóxicos que en el resto, la principal desventaja son las bajas eficiencias obtenidas, la desactivación del catalizador y la necesidad de regenerarlo para recuperar su actividad catalítica (Ahmed et al., 2010).

1.7.5. Oxidación electroquímica

Este tipo de oxidación tiene lugar en el seno de una celda electroquímica en la que una disolución de fenol está expuesta a la corriente eléctrica que circula entre el ánodo y el cátodo. Se puede llevar a cabo de dos maneras diferentes.

i) Procesos de electro-oxidación indirectos (Neyens et al., 2003)

Consiste en la generación en los electrodos de especies oxidantes a partir de ciertos reactivos que se incorporan al electrolito, las cuales reaccionan con el fenol y lo destruyen. En función de los reactivos utilizados se producirán diferentes especies oxidantes como cloro e hipocloritos (generados en el ánodo), o especies precursoras de los radicales OH^\cdot como el H_2O_2 o el O_3 (ambos generados en el cátodo a partir del O_2 disuelto en el electrolito). En el caso del H_2O_2 , su posterior descomposición para generar radicales OH^\cdot puede mejorarse añadiendo sales ferrosas al electrolito en un proceso conocido como “oxidación electrofenton” (Panizza et al., 2001). La principal ventaja es el empleo de

reactivos con un coste inferior a los necesarios en otros métodos, pues las especies oxidantes se generan en la propia celda.

ii) Oxidación directa anódica (Chen, 2004)

En este caso el fenol se oxida directamente en el ánodo, aunque el proceso se puede llevar a cabo de dos formas diferentes. Una alternativa consiste en generar radicales OH^\cdot que quedan adsorbidos sobre el electrodo y la otra en producir una capa de óxido sobre el propio material que actúa como ánodo, la cual actúa como sitio activo de la reacción. Al interaccionar con los radicales OH^\cdot o la capa de óxido, el fenol es destruido. En ambos casos el agua de la disolución aporta el O_2 necesario, por lo que no hace falta aportar O_2 como reactivo y además el grado de mineralización alcanzado es mayor que en el caso anterior. Por el contrario, el ánodo debe tener unas características muy especiales para poder albergar esas reacciones, por lo que es necesario trabajar con materiales muy específicos que presenten adecuada actividad y estabilidad en el tiempo.

1.7.6. Oxidación en ASC

La oxidación en ASC es una prometedora tecnología para la destrucción de contaminantes orgánicos peligrosos. Este tipo de oxidaciones ofrecen una vía alternativa, eficaz y medioambientalmente respetuosa de destrucción de residuos orgánicos peligrosos. En esas condiciones no se producen dioxinas, furanos, NO_x , ni otros productos peligrosos, lo que pone de manifiesto la inocuidad de la técnica.

En este caso, el proceso consiste en mezclar O_2 /aire con una disolución acuosa de fenol en condiciones supercríticas. Gracias a las diferentes propiedades del agua en la región supercrítica, la reacción transcurre en una única fase donde el O_2 es capaz de oxidar las sustancias orgánicas. De esta forma, aumentan la rapidez y eficacia del proceso frente a la oxidación húmeda tradicional llevada a cabo a menores presiones y temperaturas. Además la mineralización del fenol es total. Tiene lugar a alta temperatura y presión, por encima del punto crítico del agua (374 °C y 221 bar), usualmente en el rango de temperaturas de 400 a 650°C y 250 a 350 bar (Crooker et al., 2000).

Entre sus principales desventajas se encuentran la fuerte naturaleza corrosiva del medio de reacción y la precipitación de sólidos en el medio de reacción, lo que supone un importante contratiempo desde el punto de vista técnico.

Los primeros estudios realizados sobre el tema fueron realizados por Thornton et al. Estos autores investigaron la cinética y las vías de la reacción de la oxidación de fenol en ASC (Thornton et al., 1991; Thornton et al., 1990, 1992). Gopalan et al, detallaron

posteriormente un mecanismo y modelo cinético (Gopalan et al., 1994, 1995). Existen otras referencias bibliográficas referentes a la oxidación supercrítica de fenol en las que se emplean diferentes catalizadores para acelerar la reacción como $\text{MnO}_2/\text{CuO}_2$ soportado en alúmina (Zhang et al., 1998), CA (Matsumura et al., 2000; Nunoura et al., 2002) o $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Yu et al., 2000).

1.7.7. Gasificación con ASC, GASC

La GASC se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura por encima del punto crítico del agua (T^a 374 °C y 221 bar). Debido a las propiedades del agua en estado supercrítico ésta no solo actúa como disolvente de los materiales orgánicos sino que en condiciones de temperatura lo suficientemente elevadas también actúa como reactivo (Huelsman et al., 2012; Selvi Gökkaya et al., 2015). La gasificación con ASC es un proceso limpio y eficiente, capaz de degradar contaminantes y revalorizarlos.

Una revisión bibliográfica de la GASC del fenol pone de manifiesto que esta reacción no ha sido investigada en profundidad.

En los pocos trabajos realizados sobre el tema (DiLeo et al., 2008; DiLeo et al., 2007; Goodwin et al., 2009; Guan et al., 2016; Huelsman et al., 2012, 2013; Yong et al., 2013, 2014), las condiciones varían en el intervalo de presiones de 230 a 486 bar y las temperaturas de 400 a 750°C. También existen investigaciones en las que gasifican fenol mezclado con otros componentes como: glucosa (Castello et al., 2015; Weiss-Hortala et al., 2010), anilina (Su et al., 2015), xilosa (Goodwin et al., 2010) o glicina (DiLeo et al., 2008).

Los productos gaseosos originados mayoritariamente en la GASC de fenol son una mezcla de H_2 , CH_4 , CO_2 y CO (DiLeo et al., 2008; DiLeo et al., 2007; Goodwin et al., 2009; Huelsman et al., 2012, 2013). Los autores remarcan la importancia de la temperatura y del empleo de catalizadores en la eficacia de la gasificación. Las cantidades de fenol gasificadas y las concentraciones de los gases obtenidos dependen fuertemente de ambos parámetros. Por ejemplo, en los trabajos de DiLeo et al. y Guan et al. se cataliza la GASC del fenol con Ni y Ru respectivamente e indican que no se detecta CO posiblemente debido a la aceleración de las reacciones secundarias donde se consume este producto como la reacción de intercambio gas-agua o el equilibrio de metanación (DiLeo et al., 2007; Guan et al., 2016). Por su parte, Yong et al., indican que no se producen ni CH_4 ni CO en las condiciones utilizadas, 250 bar y un intervalo desde 370 a 450 °C (Yong et al., 2013).

INTRODUCCIÓN

A continuación se muestra un resumen de los trabajos de GASC del fenol en la que se incluyen los porcentajes de degradación y gasificación, las condiciones de reacción y los catalizadores empleados.

Tabla 1.5.- Principales trabajos encontrados sobre la GASC del fenol y condiciones de proceso.

Autor	T (°C)	P (bar)	t (min)	[Fenol] M	Catalizador	Configuración	% Deg.	% Gasf.
(DiLeo et al., 2007)	600	275	60	0.540	-	Batch	68	-
	700	321	45	0.540	Ni	Batch	~ 100	-
(Huelsman et al., 2012, 2013)	500	275	30	0.095	-	Batch	5	-
	600	275	30	0.095	-	Batch	47	-
	700	275	30	0.095	-	Batch	~ 100	-
(Goodwin et al., 2009)	750	250	0.5	0.213	Ni	Batch	100	60
(Yong et al., 2013, 2014)	370	250	1.7	0.010	-	Continuo	~ 22	~ 5
	450	250	1.4	0.010	-	Continuo	~ 68	~ 8
(Guan et al., 2016)	550	300	20	0.540	Ru/CeO ₂	Batch	100	87

Los datos presentados en la *tabla 1.5* muestran que solo se consigue degradar la totalidad del fenol cuando se calienta el ASC por encima de 700°C y se emplean catalizadores que aceleren la reacción. Además, nunca se obtiene un porcentaje de gasificación del 100% a pesar de las severas condiciones empleadas en alguno de los trabajos. Es decir, se trata de un proceso con unos fuertes requerimientos energéticos. Sin embargo, a pesar de ese inconveniente, el proceso GASC reúne una serie de características que otros métodos no presentan y que lo hacen especialmente interesante:

- No necesita ningún reactivo adicional, la reacción tiene lugar entre el fenol y el agua en que está disuelto el propio contaminante.
- Es un proceso limpio. La mineralización es casi total y se evita la formación de las dioxinas y furanos asociados a otros procesos de alta temperatura.
- La formación de residuos sólidos carbonizados es menor que en las reacciones de oxidación.

INTRODUCCIÓN

- Como productos de la reacción se obtienen gases valiosos como H_2 y CH_4 . Es decir, la GASC transforma un compuesto contaminante en combustibles medioambientales respetuosos.

Desde el punto de vista estrictamente científico, el estudio de la reacción fenol-ASC también resulta muy atractivo debido a la escasa investigación realizada sobre el tema hasta la fecha. Los mecanismos a través de los cuales transcurre la gasificación siguen sin estar claros y el efecto de muchas variables no se ha explorado en profundidad, especialmente en el caso de la presión.

Finalmente, en el marco de este Trabajo también puede resultar muy práctico entender cómo interaccionan el ASC y el fenol, pues puede aportar una información muy valiosa sobre otro de los temas investigados, la regeneración de FCAs saturadas con fenol empleando ASC.

Teniendo en cuenta estas razones, el estudio de regeneración con fluidos supercríticos se completará con un estudio acerca de la GASC de fenol.

OBJETIVOS

La Trabajo está dividido en dos partes en las que se pretende alcanzar dos *objetivos globales* diferentes pero estrechamente vinculados entre sí: el primero de ellos consiste en realizar un estudio de regeneración de FCAs saturadas con fenol empleando fluidos supercríticos como agentes regenerantes. El segundo de los objetivos consiste en destruir el contaminante procedente de la regeneración mediante la degradación y gasificación del mismo con ASC.

Como *objetivos específicos* se pueden señalar:

1. Construir una instalación para la regeneración de FCAs contaminadas con fenol empleando agua y CO₂ en estado supercrítico.
2. Analizar el efecto de las variables experimentales (tiempo de regeneración, temperatura, presión, caudal y número de ciclos adsorción-regeneración) en la eficacia de la regeneración y en la recuperación de las características texturales (área superficial específica, volumen de microporo) con estos dos agentes regenerantes.
3. Investigar las rutas a través de las cuales el CO₂ supercrítico y el ASC eliminan el fenol retenido en las FCAs.
4. Estudiar cómo afecta el tiempo de envejecimiento del fenol sobre la fibra a *i*) la eficacia de regeneración, *ii*) la forma en que el contaminante se elimina del adsorbente e *iii*) la recuperación de las características texturales de la FCA. Analizar si esas diferencias se deben a cambios en la naturaleza de la adsorción asociados al tiempo de envejecimiento y la naturaleza del medio de adsorción.
5. Puesta a punto de una instalación para estudiar la degradación/gasificación del fenol con ASC.
6. Determinar la influencia de las variables experimentales (temperatura, presión, tiempo de reacción, concentración inicial) en los porcentajes de fenol degradado y gasificado y en las características de las corrientes gaseosas y líquidas obtenidas.
7. Identificar las etapas implicadas en la reacción y proponer un posible mecanismo para la degradación y gasificación del fenol con ASC.

2. Experimental

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

2.1.1. Fibras de carbón activadas, FCAs

En esta investigación utilizamos como material adsorbente una FCA en forma de tela suministrada por la empresa Kynol (Japón). El material de partida es una resina polimérica de base fenólica, *Novolac*. La resina polimérica, *Novolac*, presenta una estructura tridimensional cruzada y amorfa, semejante a las resinas fenólicas, con un contenido en carbono de aproximadamente el 78 %. La *figura 2.1* muestra la estructura química típica de la resina *Novolac*.

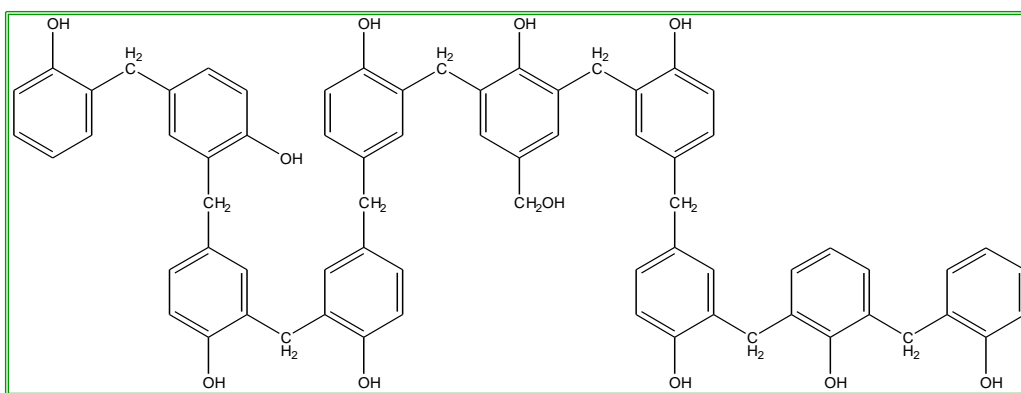


Figura 2.1.- Estructura de la resina *Novolac*.

Con la adición de formaldehído se forma la fibra *Novoloid*, que presenta la estructura química mostrada en la *figura 2.2*. Dicha fibra tiene aproximadamente la siguiente composición: 76 % de carbono, 18 % de oxígeno y 6 % de hidrógeno.

EXPERIMENTAL

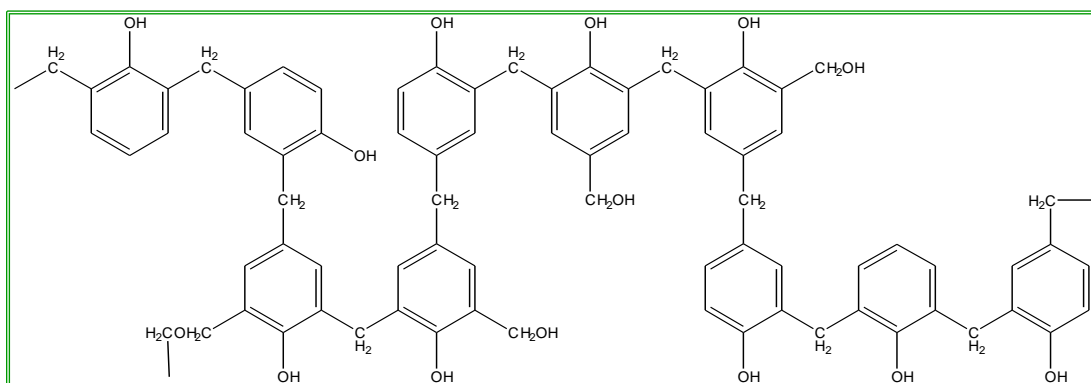


Figura 2.2.- Estructura de la resina Novoloid.

Como consecuencia de esa estructura, la fibra Novoloid es insoluble y no funde, poseyendo unas propiedades físicas y químicas que la distinguen de todas las demás fibras naturales y artificiales.

Finalmente, en única etapa en la que se combina la carbonización y la activación de la fibra textil fenólica Novoloid, se obtiene la FCA utilizada.

A continuación, se muestran algunas propiedades de la FCA utilizada, *tabla 2.1*:

Tabla 2.1.- Propiedades de la FCA utilizada.

Propiedad		Valor
Rendimiento, wt (%)		33
Diámetro, μ		9.2
Propiedades mecánicas	Resistencia a la tracción (kg/mm ²)	40
	Elongación (%)	2.8
	Módulo de Young (kg/mm ²)	1400
Capacidad de adsorción de gases a 20 °C, wt (%)	Benceno	53
	Tolueno	57
	Tricloroetileno	83
Recuperación de humedad (20 °C, 65%, RH) wt %		37
Capacidad de adsorción de azul de metileno (ml/g)		200

Las FCAs Kynol en forma de tela utilizadas poseen una distribución de tamaño de poro que se correlaciona con áreas superficiales específicas de hasta 2500 m²/g. El diámetro de la fibra es del orden de 10 micras.

2.1.2. Agentes regenerantes

2.1.2.1. Agua supercrítica, ASC

El agua es un compuesto anómalo si se compara con otros compuestos puesto que presenta uno de los puntos críticos más altos (T_c : 374 °C y P_c : 221 bar, *tabla 2.2*) que en principio no le correspondería si se tiene en cuenta el pequeño tamaño de su molécula.

En la *tabla 2.2* se muestran los puntos críticos de algunos fluidos supercríticos.

Tabla 2.2.- Temperatura y presión críticas de algunas sustancias.

Sustancia	T_c (°C)	P_c (bar)
C_2H_6	32.3	48.8
CO_2	31.3	73.8
N_2O	36.5	72.4
NH_3	132.4	113.6
C_5H_{12}	196.6	33.7
C_2H_5OH	240.8	61.4
$C_{10}H_{22}$	344.6	21.2
H_2O	374	221
CH_4	-82.5	45.8
C_2H_4	10	50.5

El agua se puede presentar en múltiples estados de agregación en función de las condiciones experimentales en las que se encuentre. La *figura 2.3* muestra algunos de ellos.

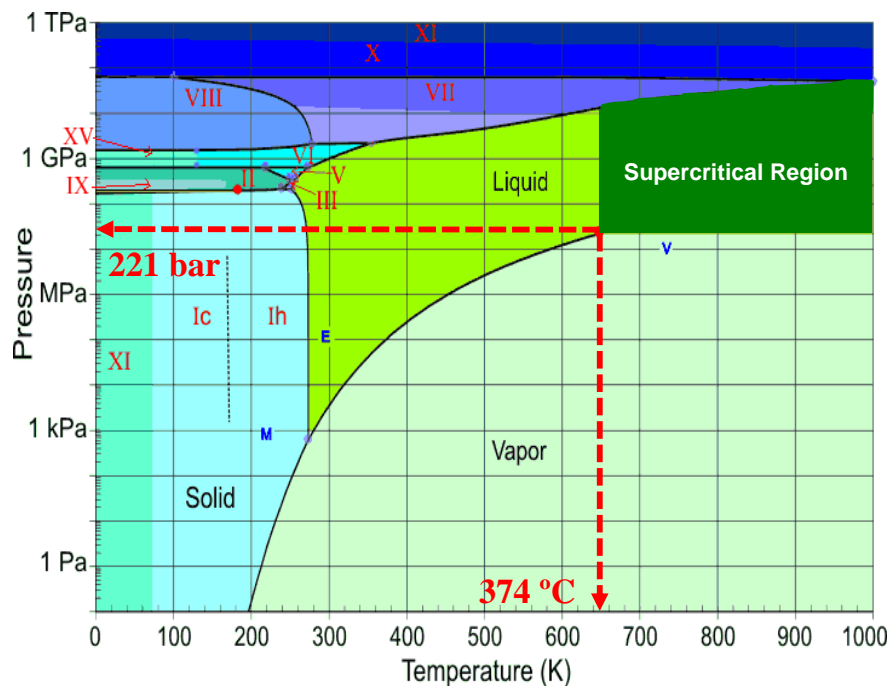


Figura 2.3.- Diagrama de fases del agua.

Este diagrama extendido hasta zonas de muy alta presión ($0-10^{12}$ Pa), refleja la no existencia de líneas de equilibrio entre la región supercrítica y la del líquido y el vapor, pasando el agua de estos estados a la zona supercrítica de una manera homogénea.

Propiedades del ASC

Las propiedades del agua líquida se deben a que sus moléculas están unidas por enlaces de hidrógeno y como consecuencia forman una red ordenada. A medida que se aumenta la temperatura y disminuye la densidad, estos enlaces se rompen y su número disminuye (Mizan et al., 1996). Una vez que se alcanzan las condiciones supercríticas, debido a la progresiva desaparición de esta red infinita de enlaces de hidrógeno, la estructura del agua es significativamente diferente siendo mucho más desordenada (Aleksandr et al., 2005). Las moléculas de agua se agrupan formando agregados o clústers que permanecen unidos entre sí mediante enlaces de hidrógeno, aunque el tamaño de estos clústers disminuye a altas temperaturas y bajas densidades (Akiya et al., 2002).

Los importantes cambios que experimenta la estructura del agua en estado supercrítico le confieren unas propiedades peculiares. A continuación, se comentan algunas:

EXPERIMENTAL

La *constante dieléctrica* del agua varía desde 78.5 a 1 bar y 25 °C, a 5-10 en las proximidades del punto crítico y hasta 1-2 a 450 °C y presión crítica, *figura 2.4* (Uematsu et al., 1980).

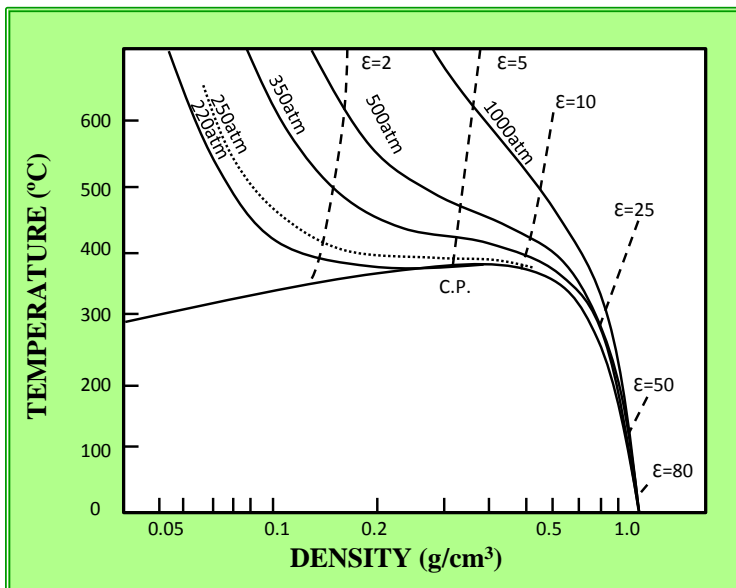


Figura 2.4.- Constante dieléctrica del agua en función de la temperatura y la densidad.

Los cambios en la constante dieléctrica se traducen en que las interacciones soluto-disolvente y disolvente-disolvente se ven afectados por la presión y por la temperatura. Por ejemplo, el agua líquida en condiciones estándar es capaz de enmascarar con efectividad las cargas de iones, por lo que puede disolver los compuestos iónicos. Sin embargo, en condiciones sub- y supercríticas, la baja constante dieléctrica hace que el agua ya no sea capaz de apantallar los iones eficazmente. Estos últimos se reagrupan y por tanto no se disuelven, estando como pares iónicos (Chialvo et al., 1998; Wallen et al., 1998). En esta región, la constante dieléctrica del agua es tan baja que el ASC se comporta como un disolvente apolar ya que disuelve todo tipo de compuestos orgánicos y gases tales como O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, etc. Simultáneamente, la solubilidad de las sales inorgánicas disminuye drásticamente.

EXPERIMENTAL

La *figura 2.5* muestra la evolución del *producto iónico* del agua con la temperatura y la presión.

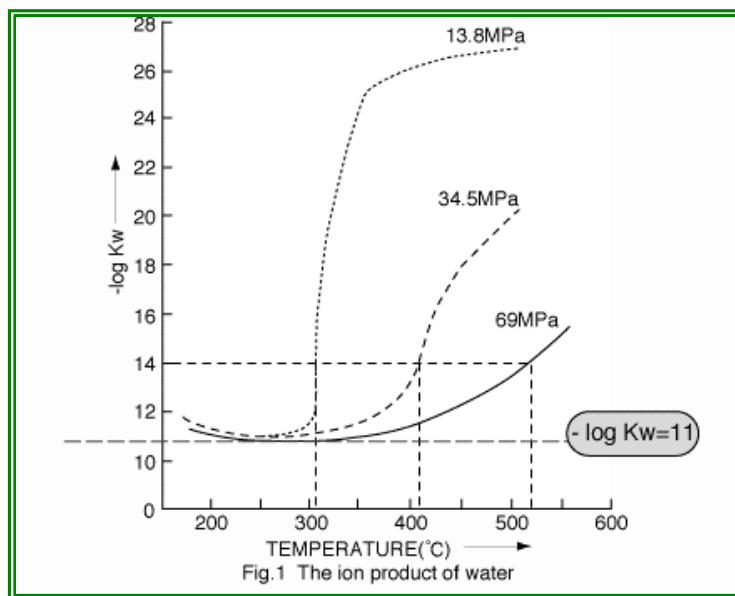


Figura 2.5.- *Producto iónico del agua.*

En condiciones estándar su valor es de aproximadamente 10^{-14} . En la región subcrítica, alcanza un valor máximo de 10^{-11} pero a temperaturas más altas disminuye considerablemente. Esto se interpreta como que en las cercanías del punto crítico el agua es una fuente de iones OH^- y H^+ (que favorece las reacciones de hidrólisis y descomposición) frente al agua líquida y supercrítica, ambas ligeramente disociadas. El ASC actúa como un gas denso no polar y sus propiedades de solvatación son parecidas a las de un compuesto orgánico de baja polaridad.

La *densidad* es una de las características más importantes de cualquier sustancia, ya que condiciona muchas de sus propiedades. La *figura 2.6* muestra los cambios que experimenta la densidad del agua en un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

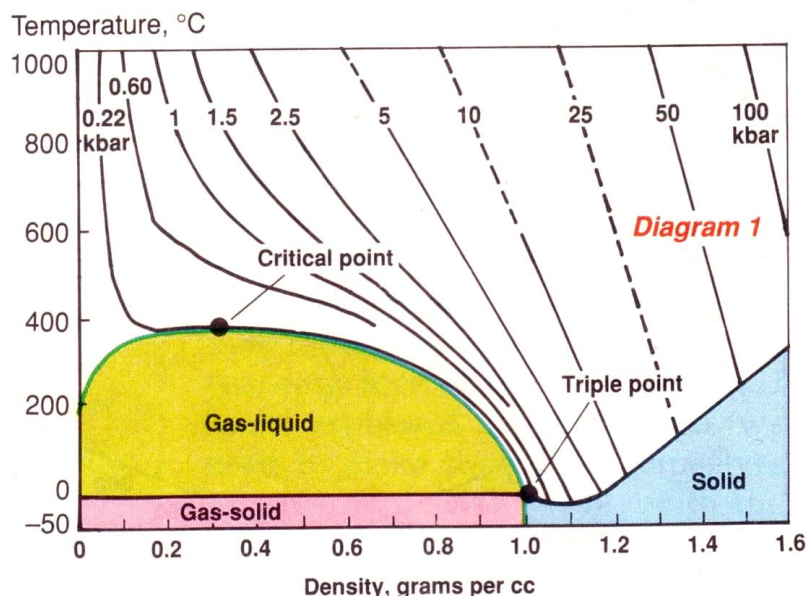


Figura 2.6.- Variación de la densidad del agua con la temperatura.

En la cercanía del punto crítico, el agua se caracteriza por tener una compresibilidad infinita. Por esta razón, pequeños cambios de temperatura y presión provocan grandes variaciones de la densidad (Aleksandr et al., 2005). Una vez dentro de la región supercrítica, la densidad del ASC puede superar la del agua líquida para presiones superiores a 5000 bar.

El ASC posee baja *viscosidad* y alta *difusividad* porque la ruptura de la red de enlaces de hidrógeno reduce la resistencia a los movimientos traslacionales y rotacionales. En la región por encima del punto crítico estas propiedades varían poco con la temperatura.

La *capacidad calorífica* es la propiedad que experimenta mayores variaciones en las cercanías del punto crítico, de manera que alcanza un valor infinito en ese punto. En la *figura 2.7* se muestra la variación de la capacidad calorífica con la presión y la temperatura.

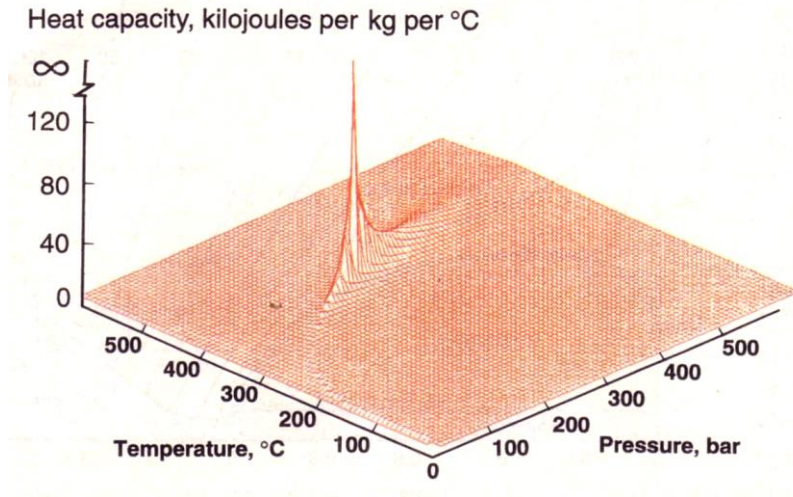


Figura 2.7.- Variación de la capacidad calorífica con la presión y temperatura.

2.1.2.2. CO₂ supercrítico

El CO₂ es un gas incoloro e inodoro y no es tóxico. No es combustible ni comburente y se licúa fácilmente por compresión y enfriamiento.

En la *figura 2.8* se muestra el diagrama de fases P-T del CO₂, cuyas constantes en el punto crítico son T_c: 31.1 °C y P_c: 73 bar.

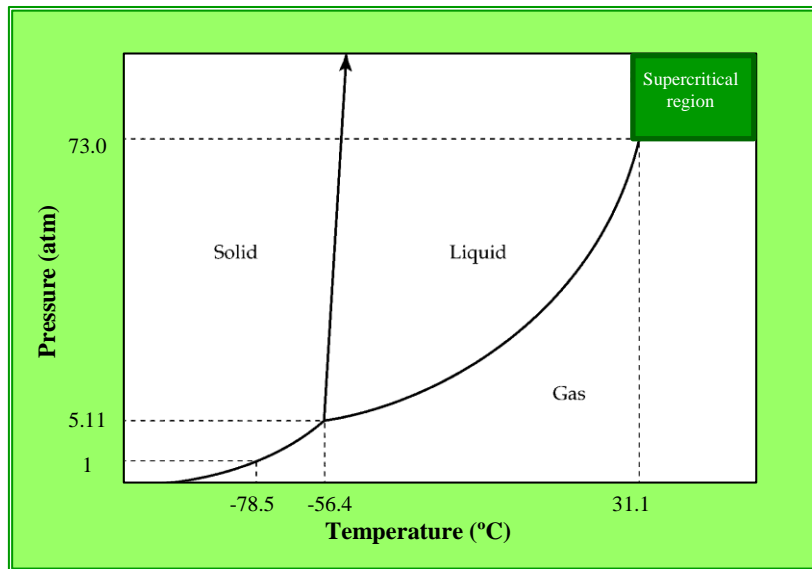


Figura 2.8.- Diagrama de fases del CO₂.

EXPERIMENTAL

Por encima de su temperatura y presión críticas presenta propiedades intermedias entre el gas y el líquido, característica del estado supercrítico al igual que sucedía con el ASC.

Gracias a su baja temperatura crítica es ideal para la extracción de muchos compuestos termolábiles. Es fácilmente separable del soluto, no es reactivo y es abundante y barato. Debido a estas características el CO_2 es el fluido supercrítico más utilizado.

Propiedades del CO_2 supercrítico

En la *figura 2.9* se presentan la variación de algunas propiedades del CO_2 con la presión y la temperatura:

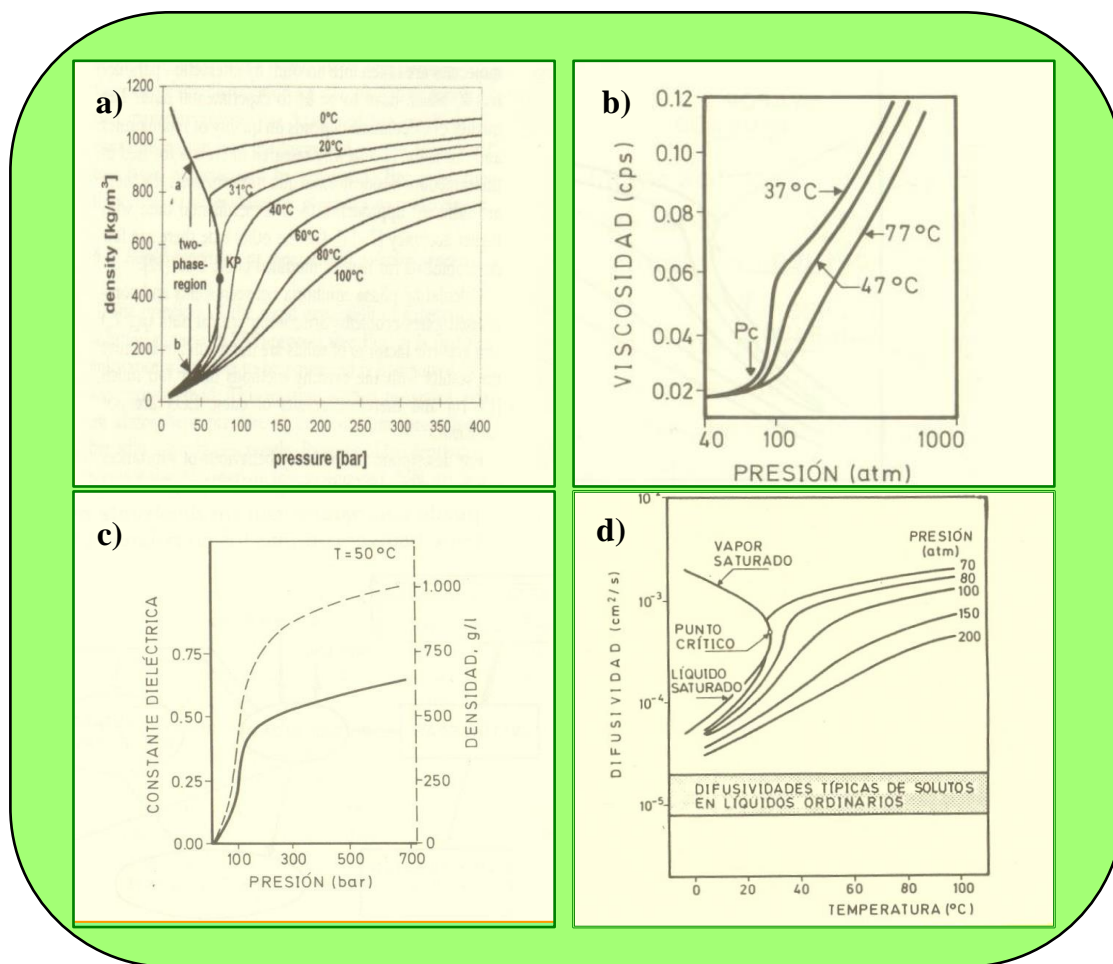


Figura 2.9.- Variación de las siguientes propiedades del CO_2 supercrítico: **a)** densidad, **b)** viscosidad, **c)** constante dieléctrica, **d)** difusividad de un soluto en CO_2 .

EXPERIMENTAL

Todas las propiedades, a semejanza de lo que ocurría con el ASC se ven afectadas en mayor o menor medida por la presión y la temperatura.

La *densidad* del CO₂ supercrítico se ve fuertemente afectada por ambas experimentado grandes fluctuaciones en los alrededores del punto crítico (*figura 2.9-a*). La *viscosidad* también está afectada, disminuyendo al aumentar la temperatura y disminuir la presión (*figura 2.9-b*). La *constante dieléctrica* de esta sustancia es muy pequeña, característica de un disolvente apolar, si bien con la presión y la temperatura aumenta ligeramente (*figura 2.9-c*). La *difusividad* de los solutos en CO₂ se ve también influenciada por ambas variables y en general es siempre mayor que en líquidos ordinarios (*figura 2.9-d*).

2.1.3. Fenol

Para los estudios llevados a cabo en este Trabajo se selecciona el fenol como contaminante modelo.

El fenol es suministrado por la marca comercial *Merck*. Es un sólido cristalino a temperatura ambiente, soluble en agua, alcohol, éter y cloroformo. Su fórmula empírica es C₆H₅OH, con un peso molecular de 94.11 g mol⁻¹.

Las características más destacadas del fenol se muestran en la *tabla 2.3*:

Tabla 2.3.- *Propiedades físicas del fenol.*

Propiedades	Valor
Peso molecular (g/mol)	94.11
Punto de ebullición (°C)	101.8
Densidad (20 °C) (g/cm ³)	1.06
Punto de inflamabilidad (°C)	81
Temperatura de ignición (°C)	595
Punto de fusión	40.8
Valor de pH	5 (50 g/l, H ₂ O, 20°C)
Solubilidad (g/l) (20 °C)	84

2.1.4. Otros reactivos y gases

Para la realización del trabajo experimental se emplearon los siguientes productos:

- Agua desionizada y desgasificada empleada en la regeneración con ASC y la GASC del fenol. Es purificada en un equipo *Milli-Q Gradient A UV Millipore*, de la casa Rios S.
- N₂ líquido como baño termostático en el equipo de adsorción.
- N₂ gas de elevada pureza (99.999 %), empleado como adsorbato en la medida de áreas superficiales y en la eliminación del O₂ disuelto en el agua.
- He de elevada pureza (99.999 %), para la calibración de los espacios libres de los bulbos portamuestras en el equipo de adsorción.
- Ar de elevada pureza (99.999 %), usado como gas de arrastre y limpieza en el espectrómetro de masas y en la limpieza de la línea de análisis de gases antes del inicio de la GASC de fenol.
- H₂, CO, CH₄ y CO₂ de elevada pureza (99.999 %), para la calibración del espectrómetro de masas.
- CO₂ de elevada pureza (99.999%) para los experimentos de regeneración.
- Líquido refrigerante empleado en la camisa externa de la trama fría, proporcionado por Industrias DURAX.

2.2. METODOLOGÍA

2.2.1. Estudios de adsorción-regeneración

Las muestras de tela de FCA son sometidas a ciclos de adsorción-regeneración para comprobar si la capacidad de adsorción de la FCA regenerada se mantiene respecto a la original. La primera saturación de la FCA original se realiza de dos formas diferentes.

En un primer grupo de experimentos, se realizan adsorciones en continuo de la disolución de fenol sobre la fibra. Las muestras saturadas mediante este procedimiento se emplean (entre otros objetivos) para profundizar en el efecto que las diferentes variables experimentales investigadas ejercen en la eficacia de la regeneración posterior.

En un segundo grupo de experimentos, se realizan adsorciones en discontinuo o batch poniendo en contacto la tela con una disolución de fenol durante varios días o semanas. El objetivo de esta segunda tanda de experimentos es analizar si los fluidos supercríticos son capaces de eliminar el fenol retenido sobre la fibra durante un cierto tiempo de envejecimiento. Para ello, se emplean unas condiciones de regeneración que demuestran ser efectivas en la tanda inicial de experimentos.

Una vez que se obtiene la muestra de FCA saturada de fenol, ésta se regenera empleando ASC o CO₂ supercrítico. Después de este tratamiento, la capacidad de adsorción de la FCA regenerada siempre se evalúa realizando una etapa final de adsorción en continuo, independientemente de cómo se ha saturado la muestra inicialmente. Esta metodología no se limita a un único ciclo adsorción-regeneración, sino que permite realizar varios ciclos consecutivos. De esta forma se puede evaluar si los fluidos supercríticos regeneran con eficacia el adsorbente incluso después de que éste haya sido saturado y regenerado en varias ocasiones.

2.2.1.1. Estudios de adsorción en continuo

Estos experimentos se llevaron a cabo de manera sistemática en una instalación cuyo esquema y fotografía se muestran en la *figura 2.10*:

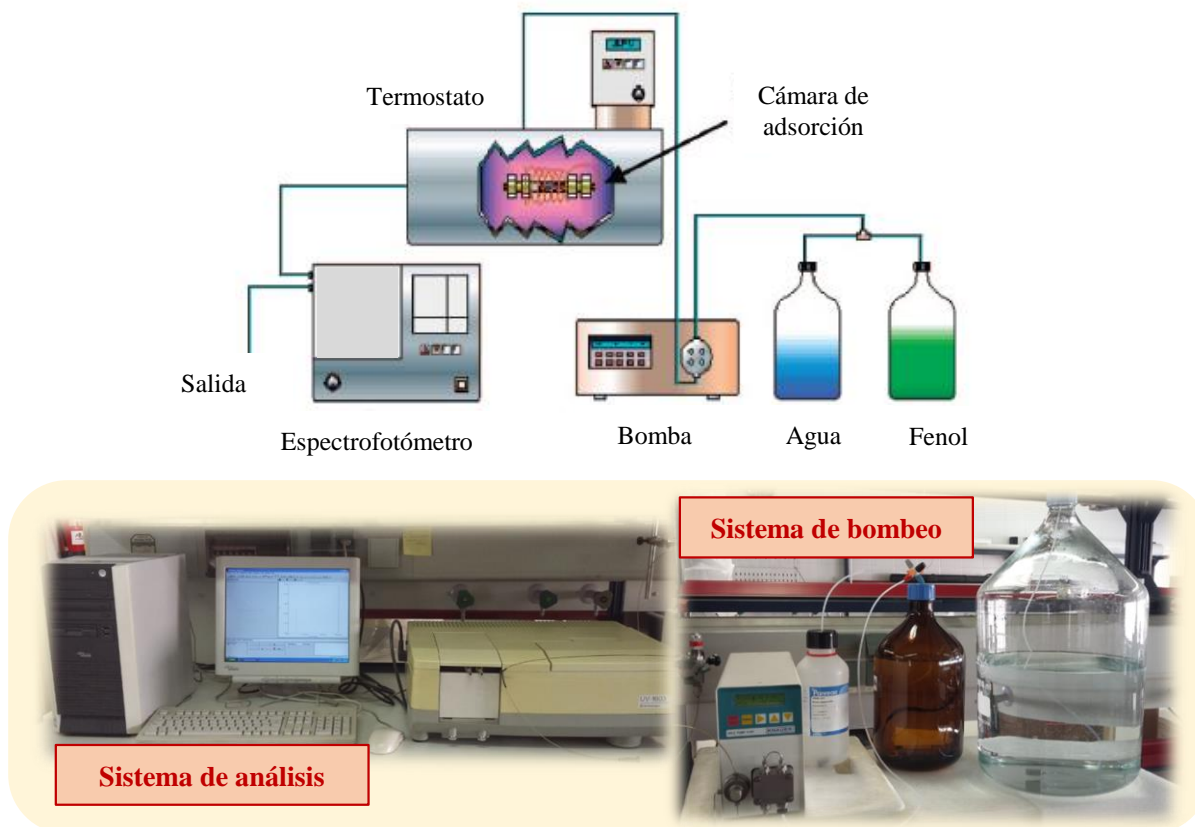


Figura 2.10.- Instalación para realizar los ensayos de adsorción en continuo.

Consta de una cámara tubular cilíndrica de Hastelloy, denominada cámara de adsorción, donde se introducen 0.1850 g de FCA formando un lecho empaquetado. Dicha cámara se encuentra sumergida en un baño termostático a 27 °C. La disolución de fenol ($5.35 \cdot 10^{-4}$ M), almacenada en un depósito, es bombeada con un caudal constante de $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ a través del lecho mediante una bomba pistón, HPLC, modelo LC-10AS de Shimadzu.

La disolución circulante, después de atravesar el lecho, se analiza en continuo en un espectrofotómetro UV-VIS modelo UV-1603 de Shimadzu a la longitud de onda de 270 nm. Los datos de absorbancia/tiempo son recogidos y almacenados, proporcionando la curva de ruptura. Finalmente la disolución efluente del espectrofotómetro se recoge en un matraz, determinando el volumen y la absorbancia de la misma.

EXPERIMENTAL

La figura 2.11 representa una curva de ruptura típica donde se representa la relación entre las concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo.

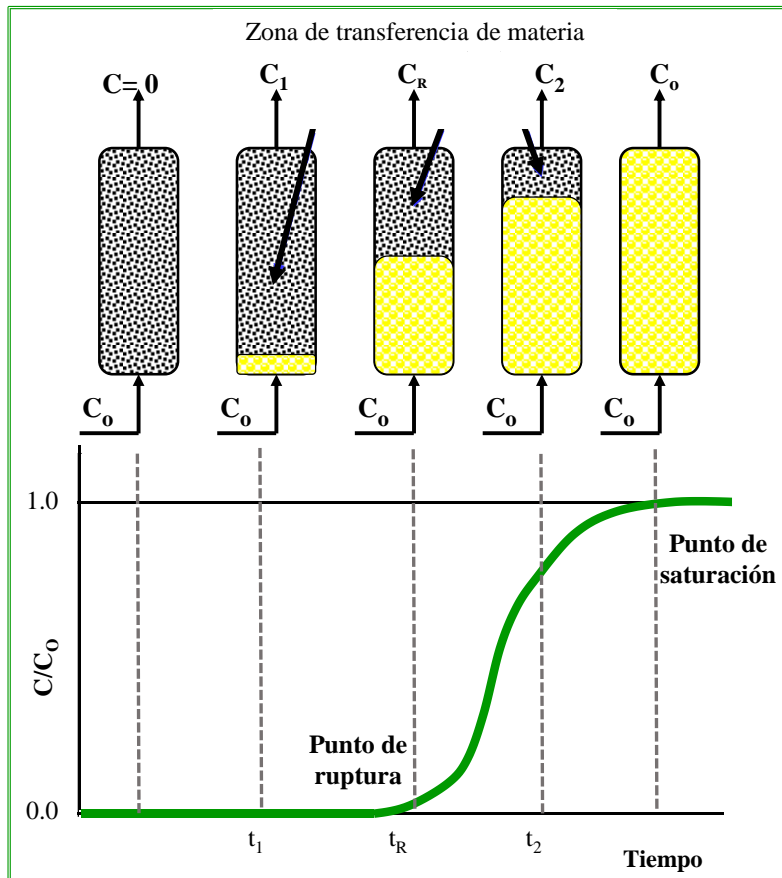


Figura 2.11.- Curva de ruptura característica de la adsorción en continuo en un lecho empaquetado.

Al inicio del proceso, el adsorbente está completamente limpio por lo que todo el soluto es retenido y el efluente que lo transportaba abandona el lecho libre del contaminante. A medida que transcurre el tiempo, el adsorbente se va saturando y el adsorbato cada vez se va reteniendo en menor cantidad y por ello aparece en la corriente de salida en pequeñas cantidades. Finalmente llega un momento en el que el lecho no admite más cantidad de contaminante y por tanto se ha llegado a la saturación total.

Hay dos puntos remarcables en la curva de ruptura:

- *Punto de ruptura.* Es el punto o tiempo en que el adsorbato empieza a no ser retenido completamente.
- *Punto de saturación:* en este momento el lecho está totalmente saturado y las concentraciones a la entrada y salida del efluente son prácticamente iguales. Desde un punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación se establece cuando la concentración en el efluente está comprendida entre el 0.90 y el 0.95 de la concentración inicial.

Para cuantificar la cantidad de fenol adsorbido por la fibra se puede proceder de dos formas. Bien a partir de la curva de ruptura, mediante integración del área sobre la curva o bien a partir del análisis espectrofotométrico de la disolución efluente, (*ecuación 2.1*).

$$\text{moles ads}_l = \frac{A_o - A_l}{\varepsilon \cdot l} * V \quad (\text{Ec. 2.1})$$

siendo A_o la absorbancia de la disolución original, A_l la absorbancia de la disolución efluente, ε el coeficiente de absortividad molar (cm^3/mol), l la longitud de paso óptico de la cubeta portamuestras (cm^{-1}) y V es volumen de disolución efluente (cm^3).

2.2.1.2. Estudios de adsorción en batch: envejecimiento

Aunque en la mayoría de los trabajos de investigación la etapa de adsorción se realiza en continuo y seguidamente la regeneración, en los procesos reales donde se emplean los materiales adsorbentes para retener un determinado contaminante, este material está largos periodos de tiempo en contacto con el contaminante. Por este motivo, se realizan dos tipos de experimentos de adsorción en batch:

- En un experimento, 4.1154 g de FCA se ponen en contacto con 2.0 dm^3 de disolución de fenol de concentración $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ durante 7 días. A continuación la fibra se extrae de la disolución, se lava con agua desionizada para eliminar el fenol no retenido y se seca a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, diferentes porciones de la fibra se envasan a vacío.
- En otro experimento, 1.2117 g de FCA se ponen en contacto con 2.0 dm^3 de disolución de fenol de concentración $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ durante 48 días. A continuación la fibra se extrae de la disolución, se lava con agua desionizada para eliminar el fenol no retenido y se seca a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

EXPERIMENTAL

En cada uno de los experimentos se determina la cantidad de fenol adsorbido por la FCA a partir de medidas espectrofotométricas. De este modo, a la hora de coger una cantidad de fibra envejecida para realizar la regeneración suponemos que la adsorción de fenol ha sido homogénea en toda la fibra y se tiene en cuenta la masa de fenol adsorbido.

2.2.1.3. Estudios de regeneración

Para realizar los experimentos de regeneración se utilizaba una instalación que permite trabajar con CO_2 supercrítico o con ASC. La principal novedad de la misma es el sistema de calentamiento que es de tipo inductivo, permitiendo alcanzar la temperatura de regeneración en un breve periodo de tiempo.

En la *figura 2.12* se muestran fotografías de las principales partes que constituyen la instalación.

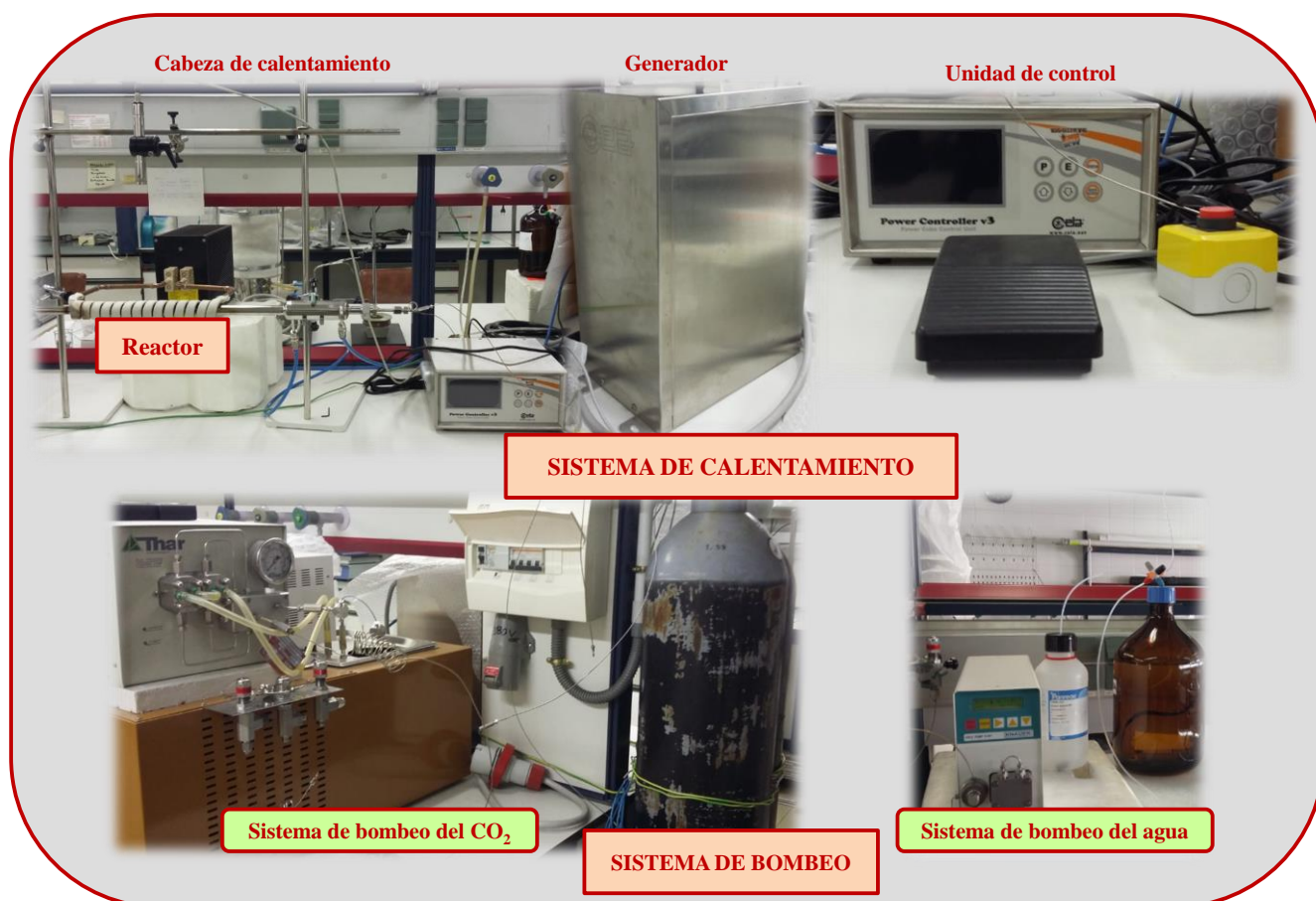


Figura 2.12.- Instalación para la regeneración con agua y CO_2 supercríticos.

EXPERIMENTAL

El reactor es un tubo cilíndrico de Hastelloy en cuyo interior se introduce la cámara de adsorción que contiene la FCA saturada con fenol. Con este diseño la muestra permanece en la cámara de adsorción en todo momento, evitando tener que ser manipulada y por tanto no hay pérdida de masa de la misma.

El reactor es calentado por inducción. En la *figura 2.13* se muestra un esquema de los componentes de este sistema.

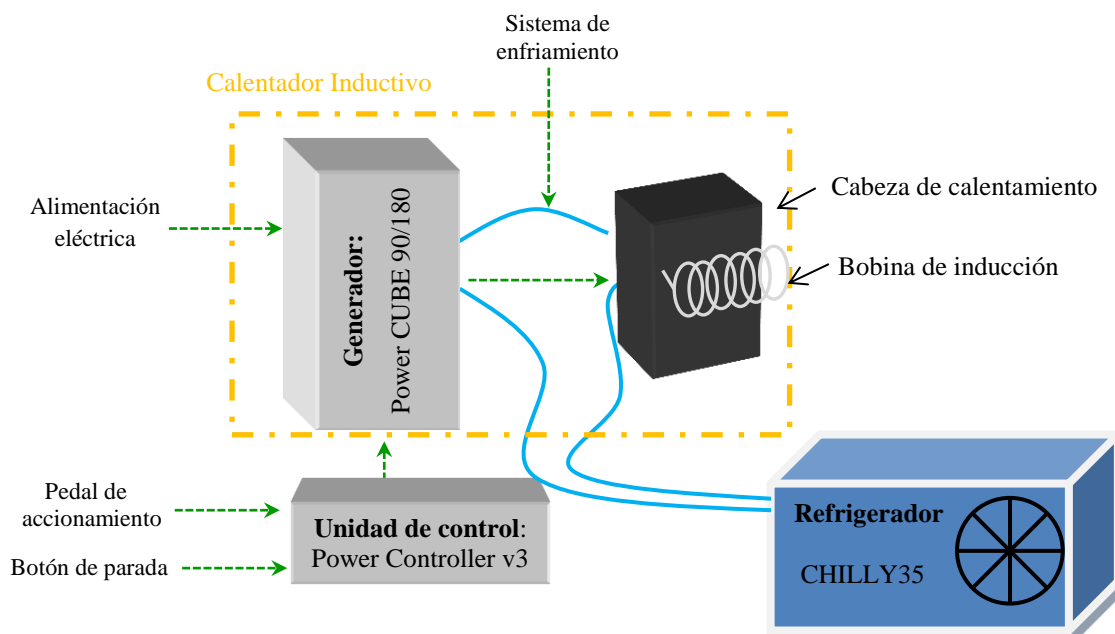


Figura 2.13.- Esquema en bloques del equipo de inducción.

El generador de corriente alterna (de la marca *CEIA*, tipo *Power Cube 90/180*) hace circular una corriente a través de la bobina de inducción, generándose en ésta un campo magnético que induce una corriente en el reactor de regeneración colocado en el interior de la bobina. Un refrigerador de agua *CHILLY35* con recirculación, permite tener refrigerada la bobina. Un pirómetro óptico (marca *CEIA*), provisto de puntero láser mide la temperatura en la parte externa del reactor y un termopar *tipo K* colocado en el interior de la cámara donde esta empaquetada la FCA saturada permite medir la temperatura de la misma. Todo este sistema de calentamiento está gobernado por un microordenador que, debidamente programado, permite regular todos los parámetros de trabajo. Este controlador es de la marca *Power Cube*, *Power Controller v3*.

Finalmente la parte de la instalación correspondiente al sistema de bombeo del agente regenerante es diferente en función del agente regenerante a utilizar.

EXPERIMENTAL

En el caso del CO₂ supercrítico: el CO₂ se encuentra almacenado en una botella en estado líquido a la presión de 50 +/- 2 bar proporcionada por el equilibrio líquido-vapor. En estas condiciones y previamente enfriado a -4 °C (para ser bombeado tiene que estar en estado líquido) es impulsado mediante una bomba de líquidos de alta presión, *Thar Technologies (High Pressure P-Series Pump)* al interior del reactor. El CO₂ atraviesa el lecho de la FCA saturada, arrastrando los productos retenidos y posteriormente abandona la cámara por su parte inferior. La corriente efluente es enfriada a la salida mediante un intercambiador de calor antes de atravesar las válvulas de regulación de presión que son las encargadas de mantener la presión prefijada en el sistema. Una de ellas sirve de alivio de presión como medida de seguridad.

En el caso del ASC el sistema de bombeo es mucho más sencillo. Únicamente es necesario disponer de una bomba de líquidos de alta presión que impulsa el agua almacenada en una botella y previamente desgasificada, hacia el reactor. En este trabajo se ha utilizado una bomba de pistón *HPLC* modelo *K-501*.

A continuación se detallan los experimentos de regeneración realizados.

La regeneración con CO₂ supercrítico se ha ensayado únicamente en muestras de FCA saturadas en continuo. En la *tabla 2.4* se muestran los valores de los parámetros que se han mantenido fijos y el intervalo en el que se ha ensayado el efecto de cada una de las variables.

Tabla 2.4.- Condiciones fijas y variables utilizadas en la regeneración con CO₂ supercrítico.

CO ₂ supercrítico	Efecto del n° de Ciclos	Efecto de la T (°C)	Efecto del Tiempo (min)	Efecto del Q (cm ³ /min)	Efecto de la Presión (bar)
Condiciones Variables	4 Ciclos	200	10	1	100
		250	15	3	175
		300	25	6	225
		400	35	10	
					15
Condiciones Fijas	Q: 3cm ³ /min P: 100 bar T: 300 °C t: 15min	Q: 3cm ³ /min P: 100 bar t: 15min	Q: 3cm ³ /min P: 100 bar T: 250 °C	P: 100 bar T: 200 °C t: 15min	Q: 3cm ³ /min T: 200 °C t: 15min

EXPERIMENTAL

En cambio, los experimentos de regeneración con ASC se han realizado a FCAs saturadas tanto en continuo como a las sometidas a un proceso de envejecimiento. En las *tablas 2.5 y 2.6* se muestran las condiciones, tanto fijas como variables, elegidas en cada uno de los casos.

Tabla 2.5.- *Condiciones fijas y variables utilizadas en la regeneración con ASC de las FCAs saturadas en continuo.*

ASC	Efecto de la T (°C)	Efecto del Tiempo (min)	Efecto del Q (cm ³ /min)
Condiciones Variables	425	5	1.5
	600	7	3
		15	6
Condiciones fijas	Q: 3cm ³ /min P: 300 bar t: 7 min	Q: 3cm ³ /min P: 300 bar T: 425 °C	P: 300 bar T: 425 °C t: 7 min

Tabla 2.6.- *Condiciones utilizadas en la regeneración con ASC de las FCAs envejecidas.*

Envejecimiento de la FCA		
Días en disolución	7	48
Regeneración con ASC		
Días totales transcurridos hasta la regeneración	7, 30, 44, 66	48
Condiciones regeneración		
Estudio del efecto del tiempo de envejecimiento	5 min, 425 °C, 300 bar, 3 cm ³ /min	
Estudio del efecto del tiempo de regeneración	5 y 20 min, 425 °C, 300 bar, 3 cm ³ /min	

Para evaluar la eficacia del procedimiento de regeneración se utilizan dos parámetros:

➤ *Rendimiento de regeneración, RR*

Para calcular el rendimiento de regeneración (RR) de cada ciclo se comparan la cantidad de fenol adsorbida por la FCA después de la regeneración con la cantidad adsorbida por la FCA original en las mismas condiciones experimentales, *ecuación 2.2*.

$$RR(\%), \text{ciclo } n = \frac{\text{moles fenol adsorbidos después de } n \text{ regeneraciones}}{\text{moles fenol adsorbidos por la fibra original}} * 100 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

➤ *Rendimiento de extracción, RE*

Se analiza espectrofotométricamente la disolución efluente del reactor de regeneración a la longitud de onda de 270 nm proporcionando la cantidad de contaminante extraído en ese proceso de regeneración. La relación entre estos moles desorbidos y los moles de fenol adsorbidos en la saturación previa nos proporciona el rendimiento de extracción, *ecuación 2.3*:

$$RE(\%), \text{ciclo } n = \frac{\text{moles desorbidos después de } n \text{ regeneraciones}}{\text{moles fenol adsorbidos por la fibra original}} * 100 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

2.2.2. Estudios de degradación y gasificación de fenol

Estos estudios consisten en la degradación/gasificación en flujo de una disolución acuosa de fenol que atraviesa un reactor tubular en diferentes condiciones de temperatura, presión, tiempo de residencia y concentración.

2.2.2.1. Instalación de degradación de fenol

Los estudios de degradación de fenol se realizan en la instalación cuyo esquema y fotografía se muestran en la *figura 2.14*:

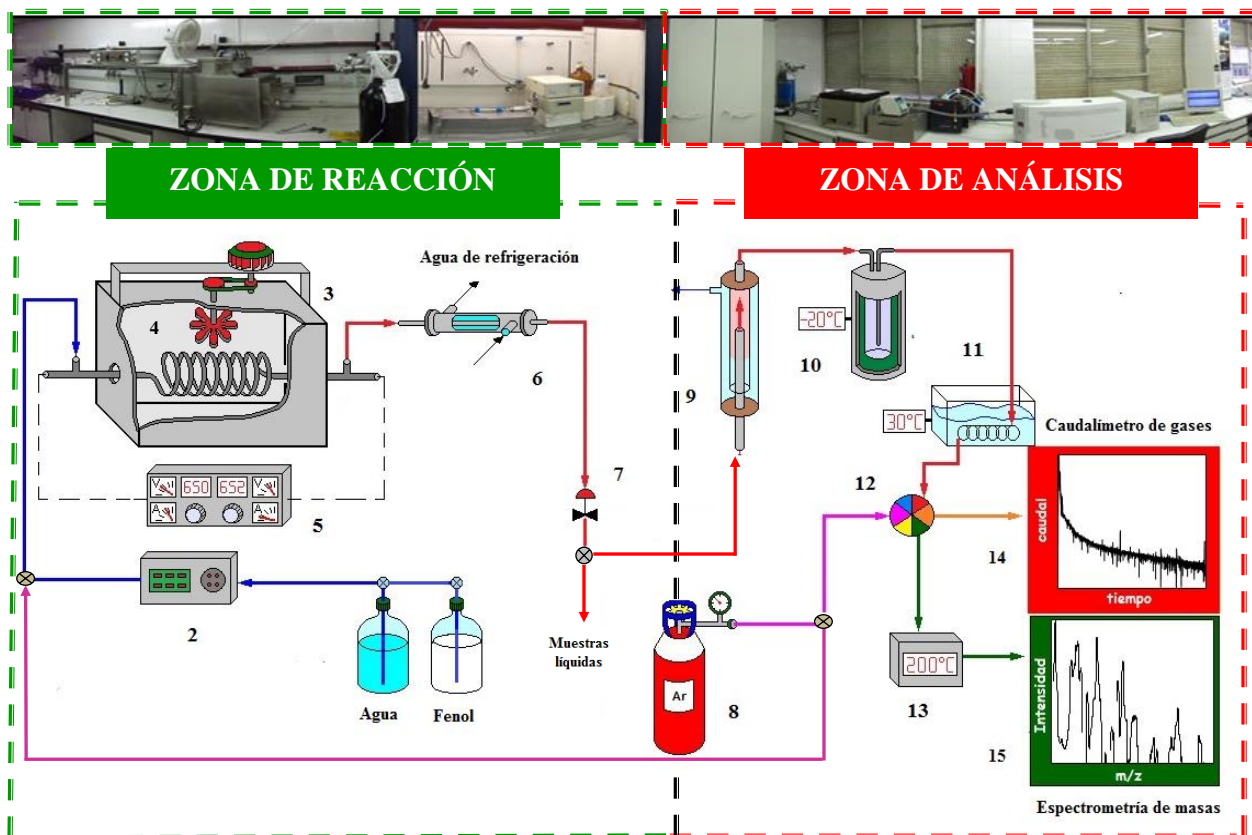


Figura 2.14.- Instalación de degradación/ gasificación.

1) disolución de fenol, 2) bomba, 3) horno, 4) reactor de gasificación, 5) controlador de temperatura, 6) intercambiador de calor, 7) válvula de regulación de presión, 8) botella de argón, 9) separador líquido-gas, 10) trampa fría, 11) baño termostático, 12) válvula de seis vías, 13) horno, 14) caudalímetro, 15) espectrómetro de masas.

Como se muestra en la *figura 2.14*, la instalación de degradación de fenol se divide en dos zonas: la zona de reacción y la zona de análisis de gases.

➤ Zona de reacción

El equipo más importante de esta zona de la instalación es el reactor de gasificación. En nuestro caso se ha trabajado con 3 reactores tubulares de Hastelloy, capaces de soportar las altas temperaturas y presiones utilizadas (hasta 700 °C y 1000 bar) cuyos volúmenes internos son 17, 190 y 275 cm³. En la *figura 2.15* se muestra uno de ellos:



Figura 2.15.- Reactor utilizado en la degradación y gasificación del fenol.

La temperatura interna del reactor se controla mediante dos termopares *tipo K*, de 1/16 de diámetro externo, a la entrada y la salida del reactor. El reactor se introduce en un horno cerámico al que se ha incorporado un sistema de ventilación para homogeneizar la temperatura tanto en su interior como en el del reactor de gasificación. Dos programadores *Eurotherm modelo 902* controlan simultáneamente las temperaturas del horno y el reactor con una precisión de ± 1 °C. La temperatura máxima que puede alcanzar el horno es de 700 °C.

Los experimentos comienzan con la fase de precalentamiento, durante la que se hace circular agua por todo el circuito hasta que se alcanzan la temperatura y la presión deseada.

Una vez alcanzadas las condiciones, la corriente de agua se sustituye por la disolución de fenol, la cual es impulsada a través del reactor de gasificación mediante una bomba *HPLC*, modelo *Chrom Tech UHP 1500* (intervalos de presión y caudal de 1 a 1100 bar y de 0.5 a 5 cm³/min, respectivamente).

La corriente que abandona el reactor se dirige a un intercambiador de calor refrigerado por agua, donde se enfría. La presión del sistema se controla mediante una válvula de regulación que se encuentra situada justo después del intercambiador de calor. Las muestras líquidas se toman directamente a la salida de la válvula de regulación de presión, cuando la reacción se encuentra en estado estacionario y no se están analizando los gases producidos.

➤ Zona de análisis de gases

La completa caracterización de los gases producidos se ha usado para analizar el proceso en profundidad. La corriente se caracteriza cuantitativamente midiendo continuamente el caudal de gas generado y cualitativamente mediante el análisis puntual de las especies producidas y la concentración de cada una de ellas en la mezcla gaseosa.

EXPERIMENTAL

En primer lugar, durante el precalentamiento del reactor se hace circular una corriente de Ar a través del circuito de análisis de gases para eliminar el aire presente y limpiar la cámara de análisis del espectrómetro.

Cunando la disolución de fenol comienza a bombearse a través del reactor, la mezcla procedente de la válvula de regulación de presión se dirige a un separador de fases. Este separador está formado por dos tubos concéntricos de vidrio, donde los gases producidos se separan de la disolución que no ha reaccionado en el reactor.

Una vez que la reacción alcanza el estado estacionario, el caudal de gas producido en la gasificación se registra en un caudalímetro y se caracteriza en un espectrómetro de masas. Para poder realizar esas medidas, se ha de acondicionar la corriente gaseosa efluente.

Con este fin, se coloca una trampa fría para evitar que pueda llegar al caudalímetro y al espectrómetro de masas cualquier humedad. Esta trampa consta de dos tubos concéntricos de acero inoxidable y una camisa externa por la que circula un líquido refrigerante a -20°C . La humedad que pueda portar el gas se condensa en las paredes del tubo externo, mientras que el gas seco y frío abandona la trampa por la parte superior del tubo interno. Posteriormente el gas recorre un serpentín sumergido en un baño termostático a 30°C con el fin de que todas las medidas se realicen a la misma temperatura.

El caudal de gases producidos se registra en un medidor de caudal *Restek* modelo *ProFlow 6000*. El medidor es capaz de medir flujos de gases desde 0.5 a $600\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ y toma un dato cada 0.6 segundos aproximadamente. El gas a analizar ya está libre de humedad y termostatado a una determinada temperatura para que todos los experimentos puedan ser comparados entre ellos.

Para identificar los gases producidos y la concentración de cada gas en el efluente se utiliza un espectrómetro de masas *Omnistar* modelo *GSD 300 O*. El gas debe estar libre de humedad para evitar dañar el filamento de análisis, lo que se ha conseguido mediante el separador de gases y la trampa fría. Además, se calienta el gas a 200°C mediante un horno colocado inmediatamente anterior al espectrómetro, para evitar la condensación de cualquier resto de humedad y con ello obstrucciones en el equipo.

Conviene señalar que la instalación construida consta de múltiples equipos que funcionan simultáneamente. Por ello, se aumenta de manera significativa las posibles fuentes de error en la obtención de los resultados experimentales. Con el objetivo de analizar la reproducibilidad de los datos, varios de los experimentos realizados son repetidos. En todos los casos, los caudales de gasificación son muy parecidos, al igual que sucede con las concentraciones de los cuatro gases analizados, para las que se obtienen

diferencias inferiores al 1-2%. La fiabilidad de los experimentos realizados queda confirmada por la elevada reproducibilidad de los análisis.

Una posible fuente de errores en la instalación es el separador líquido-gas. El CO₂ que pudiese estar disuelto en el agua líquida al abandonar ese equipo quedaría sin contabilizar, introduciendo un determinado error en los resultados. Para saber qué cantidad de CO₂ se pierde, se sigue un procedimiento que consiste en la adición de una disolución de Ca(OH)₂ al agua para determinar la cantidad de CO₂ (Matsumura et al., 1997). En ningún caso se observa la precipitación de CaCO₃, lo que nos sugiere que las pérdidas de CO₂ en el separador no son significativas. Es probable que la brusca despresurización que sufre la corriente efluente antes de llegar al separador provoque que todo el CO₂ se libere súbitamente y, como consecuencia, la cantidad de este gas que queda disuelta en el agua que se desecha sea despreciable.

La caracterización de los gases implica determinar las especies presentes a través de los espectros de masas de los gases generados. Para ello, se realizan los espectros en diferentes condiciones de gasificación mostrando que los compuestos mayoritarios son siempre los mismos. Una vez conocidos estos gases, se calibra el equipo para que mida correctamente la concentración de cada uno de ellos en el gas.

Estos estudios muestran que los gases mayoritariamente producidos son el CO, el CO₂, el H₂ y el CH₄. Se ha de tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El CO y el N₂ comparten el pico m/z 28. Por ello no se utiliza el N₂ como gas portador puesto que la señal del CO contendría un error, sino Ar.
- Por otro lado se analiza la señal del O₂ para descartar la presencia de aire del exterior que interferiría en la señal del CO y del CO₂.
- La baja densidad del H₂ puede provocar que, en el caso de medir la concentración de forma continua, se acumule progresivamente en la cámara de análisis generando datos incorrectos. Por ello, la concentración de los gases se mide puntualmente y entre los registros consecutivos, la cámara se va limpiando con una corriente de Ar que elimina cualquier gas remanente.

Por otro lado, la medición del caudal en continuo y la concentración en discontinuo es posible debido al uso de la válvula de 6 vías (*figura 2.16*). Está constituida por dos entradas (una de Ar como gas de arrastre y otra del gas producido), dos salidas (una de ellas dirigida al espectrómetro de masas y otra al caudalímetro) y dos interconectadas entre sí a través de un lazo de análisis.

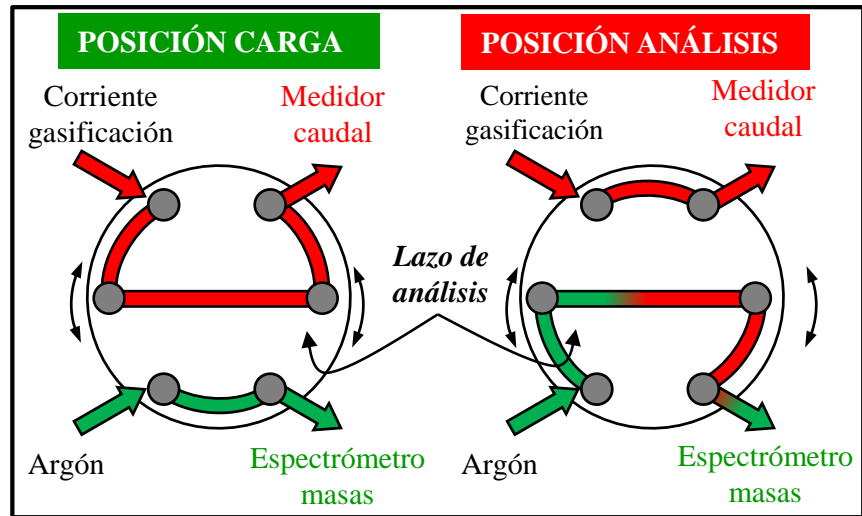


Figura 2.16.- Funcionamiento de la válvula de seis vías.

Como se muestra en figura 2.16, la válvula tiene dos posiciones:

- *Posición de carga:* el gas producido circula a través del lazo hasta el medidor de caudal mientras que la cámara de análisis se limpia con Ar.
- *Posición de análisis:* el gas circula directamente hasta el caudalímetro y el Ar arrastra el gas presente en el lazo en ese instante para su análisis en el espectrómetro.

A modo de ejemplo, la figura 2.17 muestra los resultados obtenidos en un análisis puntual de la concentración. El área de cada pico se calcula por integración y la proporción entre áreas revela la concentración de las diferentes especies en la mezcla.

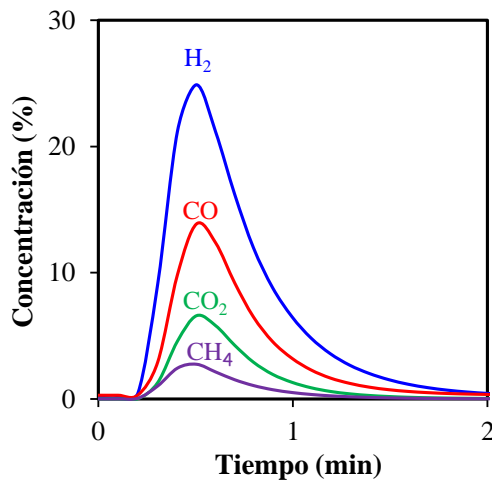


Figura 2.17.- Pico de análisis característico.

Los intervalos de condiciones experimentales investigados son los que se detallan a continuación:

➤ *Presión*

Para resaltar la importancia de la presión en el proceso, se estudia un rango de presiones de 1 a 1000 bar.

➤ *Temperatura*

Se realiza un estudio previo de gasificación del fenol a distintas temperaturas. Se comprueba que la temperatura mínima a la que empieza a gasificar el fenol son 650 °C. Por debajo de la misma el fenol se degrada pero no gasifica. Aun así, a esa temperatura, el registro de los gases es débil por lo que es necesario aumentarla hasta 700 °C, la máxima temperatura de trabajo del horno y por tanto la única investigada en este Trabajo.

➤ *Concentración del fenol*

Para decidir la concentración a utilizar se realiza una serie de ensayos preliminares, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- La cantidad de gas producido aumenta con la presión: a baja presión se produce poco caudal gas, por lo que las concentraciones han de ser elevadas para poder ser medidas por el caudalímetro. A alta presión se genera mucho caudal de gas, por lo que las concentraciones han de ser bajas si se quiere mantener un control adecuado del proceso.
- Se ha de tener en cuenta otra serie de factores como son el intervalo de medida del caudalímetro (0.5-500 cm³/min), el gasto de fenol o la capacidad máxima de fenol que el agua puede disolver.

De acuerdo con estas consideraciones, se decide que la concentración ideal para los estudios con vapor (subcríticos, de 1 a 220 bar) sea $10 \cdot 10^{-2}$ M mientras que para los estudios de alta presión (100-1000 bar) sea $1 \cdot 10^{-2}$ M.

➤ Régimen de reacción

Es necesario el cálculo del régimen de reacción para comprobar que todos los experimentos se realizan en las mismas condiciones de transferencia de materia. El cálculo del número de Reynolds (*ecuación 2.4*), nos indica que el régimen en todos ellos es laminar ya que en todas las condiciones de reacción ensayadas el valor de Re es inferior a 2100 ($80 < Re < 600$).

$$Re = \frac{D_{int}(cm) \cdot \rho(g/cm^3) \cdot v(cm^2/s)}{\mu(g/s)} \quad (Ec. 2.4)$$

siendo: D_{int} el diámetro interno del reactor (cm), ρ la densidad del fluido (g/cm^3), v la velocidad característica del fluido (cm^2/s) y μ la viscosidad dinámica del fluido (g/s).

➤ Tiempo de residencia

El tiempo de residencia de cada ensayo se calcula a partir de la *ecuación 2.5*:

$$t_R = \frac{V_{int}(cm^3)}{Q_{ASC}(cm^3/min)} = \frac{V_{int}(cm^3) \cdot \rho_{ASC}(f(P))(g/cm^3)}{Q_{Agua\ líq.}(cm^3/min) \cdot \rho_{Agua\ líq.}(g/cm^3)} \quad (Ec. 2.5)$$

Ya que:

$$Q_{ASC} = \frac{\dot{m}_{ASC}(g/min)}{\rho_{ASC}(g/cm^3)} = \frac{\dot{m}_{Agua\ líq.}(g/min)}{\rho_{ASC}} = \frac{Q_{Agua\ líq.}(cm^3/min) \cdot \rho_{Agua\ líq.}(g/cm^3)}{\rho_{ASC}(g/cm^3)} \quad (Ec. 2.6)$$

siendo: t_R el tiempo de residencia (min), V_{int} el volumen interno del gasificador (cm^3), $Q_{Agua\ líq.}$ el caudal volumétrico de agua impulsado por la bomba (cm^3/min), Q_{ASC} el caudal volumétrico de ASC (cm^3/min), $\rho_{Agua\ Líq}$ la densidad del agua líquida (g/cm^3), ρ_{ASC} la densidad del ASC (g/cm^3), $m_{Agua\ líq}$ el flujo másico de agua líquida (g/min) y m_{ASC} el flujo másico de ASC (g/min).

Teniendo en cuenta las condiciones de reacción investigadas, el rango de caudales que proporciona la bomba y la posibilidad de utilizar tres reactores diferentes (de volúmenes internos 17, 190 y 275 cm^3), en este Trabajo se han podido explorar intervalos de tiempo que van desde unos pocos segundos hasta 17 min.

2.2.2.2. *Espectrofotometría de las muestras líquidas*

Las muestras líquidas se analizan por espectrofotometría ultravioleta visible mediante un espectrofotómetro UV-VIS, modelo *UV-1603* de *Shimadzu*, en el rango de 180 a 380 nm en el UV y en el rango 380 a 780 nm en el visible.

Las disoluciones de fenol empleadas están tan concentradas que en su análisis espectrofotométrico se sobrepasan los valores de absorbancia en los que se cumple la Ley de Lambert Beer, por lo que es necesario realizar diluciones de las mismas. Estos análisis sólo se realizaron para aquellas muestras obtenidas en la gasificación de una disolución de fenol de $1 \cdot 10^{-2}$ M. Teniendo en cuenta esa concentración de partida, la dilución es de 2 ml de disolución en 28 ml de agua.

2.2.2.3. *Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS) de las muestras líquidas*

El análisis espectrofotométrico de las muestras líquidas ofrece información importante pero poco detallada del proceso. Para poder investigarlo en profundidad, ese estudio se completa realizando un análisis de espectrometría de masas de todas las muestras obtenidas.

Los ensayos se realizan en el servicio de Espectrometría de Masas de la Universidad de Salamanca. Los análisis de las muestras líquidas se realizan por cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas en un cromatógrafo de gases *Agilent 7890A* con un detector de espectrometría de masas de trampa iónica *Agilent MS220*. Para ello se toma una muestra homogeneizada de un mililitro y se extrae con 1 ml de acetato de etilo, 1 microlitro de dicho extracto se inyecta en el cromatógrafo con una relación de split 20:1.

La columna cromatográfica empleada es una *Agilent VF-5* de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno, con un espesor de capa de 25 micras. Como gas portador se emplea He a un flujo de 25 ml/min. El inyector se encuentra a 270 °C y para el horno se emplea el siguiente programa: temperatura inicial 50 °C, mantenida durante 5 minutos, a continuación una rampa ascendente de 10 °C/min hasta alcanzar los 270 °C, que se mantienen durante 5 minutos. La detección por espectrometría de masas se hace por impacto electrónico, registrando las masas desde 50 uma a 500.

2.2.2.4. Porcentajes de fenol degradado y gasificado

En presencia del ASC, el fenol puede sufrir diferentes reacciones que provocan su desaparición y transformación en otras especies. El cálculo de la cantidad de fenol que es degradado y que se convierte en otros productos en función de las condiciones experimentales, aporta una información básica para comprender cómo transcurre el proceso.

Con los resultados obtenidos en el análisis CG-MS de la parte líquida se puede calcular esa cantidad de fenol degradada. El porcentaje de degradación, *ecuación 2.7*, se define como la relación entre *i*) la diferencia entre el área del pico del fenol de la disolución inicial y el área del pico del fenol de cada muestra líquida, e *ii*) el área del pico del fenol de la muestra original:

$$\% \text{Degradado} = \frac{\text{Área pico fenol disolución original} - \text{Área pico fenol muestra}}{\text{Área pico fenol disolución original}} * 100 \quad (\text{Ec. 2.7})$$

En estos ensayos CG-MS no sólo se analiza el fenol sino que la separación cromatográfica permite identificar otras especies presentes en el líquido y conocer cómo varía su concentración en el mismo en función de la presión, el tiempo de residencia, etc. Estos datos son claves para identificar las rutas a través de las cuales el fenol reacciona con el agua.

No obstante, para poder comparar resultados referentes a diferentes especies obtenidos en experimentos en que se parte de diferentes concentraciones de fenol, las áreas de los picos de dichas especies se normalizaron dividiéndolas por el área del pico del fenol de la disolución de la que provenían.

Por otro lado, una fracción de fenol que desaparece puede llegar a transformarse en gas. Las medidas del caudal y la concentración de los gases producidos permiten calcular qué porcentaje exactamente. En concreto, el porcentaje de gasificación, *ecuación 2.8*, se define como:

$$\% \text{Gasificado} = \frac{\text{Flujo molar de fenol convertido en gas}}{\text{Flujo molar de fenol alimentado}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

EXPERIMENTAL

El flujo de fenol alimentado se calcula con la *ecuación 2.9*:

$$\text{Flujo molar de fenol alimentado (mol/min)} = \frac{Q(\text{cm}^3/\text{min}) \cdot [C_o](\text{mol/dm}^3)}{1000(\text{cm}^3/\text{dm}^3)} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

siendo: Q el caudal utilizado en cada experimento (cm^3/min) y C_o la concentración inicial de fenol en cada caso (mol/dm^3).

El flujo de fenol gasificado se calcula mediante la ecuación de los gases ideales, en base al carbono que sale en la corriente de gas producida de acuerdo a la *ecuación 2.10*:

$$\text{Flujo molar convertido en gas (mol/min)} = \frac{\text{Flujo moles carbono (mol C/min)}}{6(\text{mol C/mol fenol})} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

siendo:

$$\text{Flujo moles Carbono (mol C/min)} = \text{Flujo molar CO} + \text{Flujo molar CO}_2 + \text{Flujo molar CH}_4 \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde el flujo molar de CO se calcula de acuerdo a la *ecuación 2.12*:

$$\text{Flujo molar CO} = \frac{P(\text{atm}) \cdot Q_{\text{gas}}(\text{cm}^3/\text{min}) \cdot [CO] \left(\frac{\text{mol CO}}{\text{mol gas}} \right)}{R \left(\frac{\text{atm dm}^3}{\text{K mol}} \right) \cdot T(\text{K}) \cdot 1000 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3} \right)} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde $[CO]$ es la concentración relativa de CO en el efluente gaseoso (mol CO/mol gas), Q_{gas} es el caudal de gas medio en el caudalímetro (cm^3/min), P y T la presión y la temperatura a las que se mide el caudal de gas (1 atm y 30 °C) y R la constante de los gases ideales, $0.082 (\text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$.

El flujo molar de $[CO_2]$ y de $[CH_4]$ se calculan de manera análoga al cálculo del flujo molar de CO (*ecuación 2.12*).

Para obtener el valor de Q_{gas} , se espera a que se estabilice el proceso, es decir a que alcance el estado estacionario, y a partir de ese momento, el caudal se registra durante una hora. El promedio de todos los datos registrados se toma como valor del Q_{gas} .

A modo de ejemplo, se muestra el caudal de gasificación registrado durante una gasificación del fenol, *figura 2.18*.

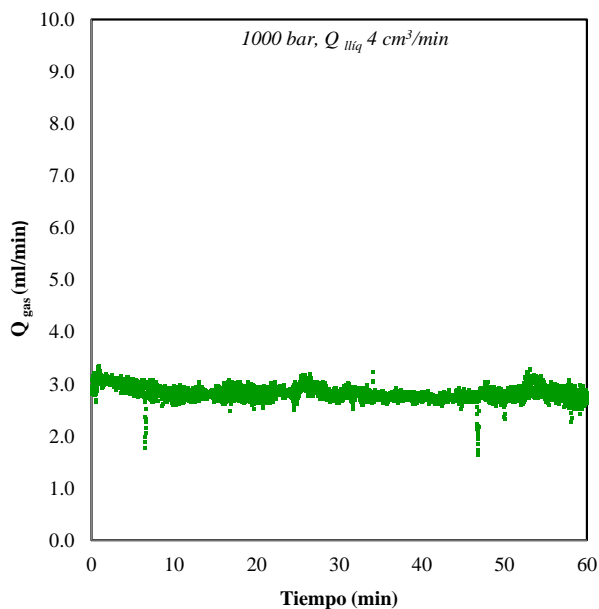


Figura 2.18.- Ejemplo de registro del caudal de gases generados en una gasificación de fenol.

En cuanto a los datos necesarios para calcular la concentración de gases, durante la gasificación en estado estacionario se realiza un análisis cada 15 min. El promedio de los 4 análisis realizados se toma como valor de la concentración relativa de cada gas.

2.2.3. Caracterización textural de las FCAs

La caracterización textural del material adsorbente se puede realizar a partir de la adsorción física de gases y vapores.

La cantidad adsorbida en la superficie del sólido depende de la temperatura, la presión y la interacción existente entre el gas (adsorbato) y el sólido (adsorbente). La relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción. En función de las propiedades del adsorbente, como son la estructura porosa o la naturaleza de sus grupos superficiales, y del gas, pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción (Brunauer et al., 1940).

Se pueden utilizar distintos adsorbatos para determinar la porosidad, aunque las más utilizadas son las isotermas de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3.1. Cálculo de la superficie específica: Modelo de Brunauer, Emmett y Teller

Una de las teorías más relevantes en la descripción de las isothermas de adsorción de gases ha sido la teoría de adsorción en multicapa de *Brunauer, Emmett y Teller* (BET) (Brunauer et al., 1938). La isoterma de adsorción puede ser descrita por la *ecuación 2.13*:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde: n representa la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio P , n_m es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente está cubierta con una capa monomolecular completa, x es la presión relativa (p/p°), p° es la presión de vapor de saturación del gas adsorbido y C es una constante.

Para comprobar la validez del modelo, se transforma la *ecuación 2.13* en una forma lineal, *ecuación 2.14*:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \quad (\text{Ec. 2.14})$$

$$\frac{P}{n(P^\circ - P)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C} \right) \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

De acuerdo con la *ecuación 2.15*, la representación de $P/(n(P^\circ - P))$ frente a P/P° debe ser una línea recta cuya pendiente permita calcular el valor de n_m y de la ordenada en el origen, C . Sin embargo, esta representación lineal tiene limitaciones. Se ha comprobado que la linealidad se reduce a un rango pequeño de presiones ($p/p^\circ = 0.05-0.3$).

Se han propuesto otras transformaciones de la ecuación original que pueden usarse para aplicar el método BET (Salvador et al., 2002). De acuerdo con ello, se tienen tres posibles ecuaciones lineales:

$$\frac{n(1-x)^2}{x} = n_m C - C_n(1-x) \quad (\text{Ec. 2.16})$$

$$\frac{x}{n(1-x)^2} = \frac{1}{n_m C} + \frac{1}{n_m} \frac{x}{1-x} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m C} \frac{1-x}{x} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

El cálculo de n_m mediante la *ecuación 2.17* es más simple y preciso puesto que no está afectado por el error de la ordenada. De igual forma y por los mismos motivos, se podría calcular la constante C con mayor precisión a partir de la pendiente de la *ecuación 2.16*.

Conocida la capacidad de la monocapa y conocida la superficie ocupada por una molécula adsorbida, a_m , se puede determinar el área superficial del sólido, *ecuación 2.19*:

$$A_s = n_m \cdot N_A \cdot a_M \quad (\text{Ec. 2.19})$$

siendo: N_A el número de Avogadro. Refiriendo a unidad de masa de sólido, se tiene el área superficial específica (S_{BET}), *ecuación 2.20*.

$$S_{BET} = A_s/m \quad (\text{Ec. 2.20})$$

donde: m es la masa del sólido.

Actualmente se considera el N_2 como uno de los elementos más adecuados para la determinación del área superficial y se supone que la monocapa BET tiene un empaquetamiento compacto, con $a_m(N_2)=0.162 \text{ nm}^2$ a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gregg et al., 1982).

2.2.3.2. Cálculo del volumen de microporos: Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Dubinin, Radushkevich y Astakhov (Chen et al., 1994; Dubinin, 1989), desarrollaron una ecuación para estimar el volumen de microporos a partir de los tramos de baja y media presión de las isothermas de adsorción. Postularon que el mecanismo de adsorción en los microporosos es más bien de “llenado de poro” que “recubrimiento superficial” y así definen el grado de llenado de microporos, ϕ como:

$$\phi = \frac{V}{V_o} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

donde: V es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa p/p° y V_o es el *volumen total de microporos* accesibles al adsorbato. La teoría se resume de un modo general en la ecuación de Dubinin- Astakhov, *ecuación 2.22*.

$$\phi = \frac{V}{V_o} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_o} \right)^n \right] \quad (\text{Ec. 2.22})$$

donde: $A=RT\ln(p^{\circ}/p)$, n es el parámetro que toma el valor de 2 para una amplia variedad de materiales microporosos. β es el “factor de afinidad” que en el caso de la adsorción de N_2 toma el valor de 0.33 y E_o es la llamada “Energía característica de adsorción”. Sustituyendo el valor de A en la ecuación anterior, se obtiene la ecuación 2.23.

$$\phi = \frac{V}{V_o} = \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p^{\circ}}{p} \right)}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (\text{Ec. 2.23})$$

Y tomando logaritmos, ecuación 2.24:

$$\ln V = \ln V_o - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^{\circ}}{p} \right) \quad (\text{Ec. 2.24})$$

$$\text{donde } B = 2.303(R^2/E_o^2) \quad (\text{Ec. 2.25})$$

La representación gráfica del $\ln V$ frente a $\ln^2(p^{\circ}/p)$ (ecuación 2.24) es una línea recta, donde se obtiene el valor de V_o de la ordenada en el origen y de la pendiente E_o . A partir de la E_o , se puede determinar la anchura media de poro, L . Para ello, Stoeckli y Ballerini, (Stoeckli et al., 1991) propusieron las siguientes ecuaciones para distintos valores de E_o , ecuación 2.26 y ecuación 2.27:

$$L = \frac{10.8}{E_o - 11.4} \quad 20 \text{ kJ/mol} < E_o < 42 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Ec. 2.26})$$

$$L = \frac{24}{E_o} \quad E_o < 20 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Ec. 2.27})$$

donde L se expresa en nm y E_o en kJ/mol.

2.2.3.3. Cálculo del volumen total de poro

Se calcula a partir del volumen adsorbido a la presión relativa $p/p^0=0.95$, $V_{0.95}$, transformándolo en el volumen correspondiente de N_2 líquido mediante la ecuación general de los gases ideales, *ecuación 2.28*:

$$V_t = \frac{P \cdot V_{0.95} P_m}{R \cdot T \rho_{N_2}} \quad (\text{Ec. 2.28})$$

donde P : 1 atm, R : $0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, ρ : $0.0818 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, P_m (N_2): 28 g mol^{-1} y T : 273 K.

2.2.3.4. Cálculo del volumen de mesoporo

El volumen de mesoporo (V_{meso}) se calcula por diferencia entre el volumen total y el volumen de microporo, *ecuación 2.29*:

$$V_{\text{meso}} = V_t - V_o \quad (\text{Ec. 2.29})$$

2.2.3.5. Equipos de adsorción de gases

Las FCAs fueron caracterizadas mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las isotermas de N_2 fueron obtenidas en un dispositivo volumétrico de Micromeritics, ASAP 2010 que utiliza tres sensores de presión, de 0 a 1, de 0 a 10 y de 0 a 1000mmHg.

El equipo consta de un sistema de desgasificación y otro de adsorción. En el primero se desgasifica una muestra de 0.30 g durante 24 horas a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ con una bomba rotatoria de aceite que alcanza vacíos de 10^{-3} mmHg ; además una trampa de N_2 líquido entre la bomba y el tubo portamuestras protege la muestra de la contaminación por el aceite. Una vez desgasificada se coloca en el sistema de adsorción, (puerto de análisis), donde se alcanzan vacíos de 10^{-7} mmHg mediante combinación de una bomba rotatoria y otra turbomolecular. Este puerto de análisis alberga el portamuestras con el adsorbente y el medidor de presión de saturación del vapor (p^0), ambos están sumergidos en el interior de un dewar con N_2 líquido para mantener la temperatura de trabajo. El equipo mide periódicamente la presión de saturación durante el tiempo que dura el análisis. Para presiones bajas, en las que los valores de presión relativa son inferiores a $2.75 \cdot 10^{-3}$, se realiza la isoterma mediante inyecciones progresivas de gas al sistema hasta conseguir que la muestra adsorba alrededor

de $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; la adsorción del gas se produce de forma continuada hasta el equilibrio, que se considera alcanzado cuando en un intervalo de tiempo de 500 segundos la velocidad de cambio de presión no supera el 0.01% de la presión; en este momento el programa mide la presión. Al conocer de antemano tanto la presión como el volumen iniciales, determina el volumen exacto de gas adsorbido. Para la adsorción a presiones más altas y para la desorción, el programa tiene predeterminados los valores de las presiones de equilibrio, calculando el volumen adsorbido cuando los alcanza. Previamente se realiza el calibrado de la cámara de dosificación con un volumen conocido, así como del volumen libre, que corresponde al espacio del tubo portador de la muestra desde la válvula que lo pone en contacto con el volumen del sistema. El calibrado de los tubos portamuestras se realiza con los tubos vacíos y se corrige el volumen de la muestra a partir de sus valores de masa y densidad real.

3. Resultados y Discusión

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

3.1. ESTUDIOS DE REGENERACIÓN

Para evaluar la eficacia de los procesos de regeneración se ha de calcular el rendimiento del proceso de regeneración, RR. El rendimiento de cada etapa de regeneración se determina comparando la capacidad de adsorción de la FCA después de la regeneración con la capacidad de adsorción de la FCA original en las mismas condiciones experimentales, *ecuación 2.2* (ver apartado Experimental).

3.1.1. Regeneración con CO₂ supercrítico

Se comienza realizando los estudios de regeneración con CO₂ en estado supercrítico. Las condiciones experimentales de estos ensayos han sido detalladas en el apartado anterior (ver apartado Experimental, *tabla 2.4*). Durante la etapa de adsorción en continuo, una disolución de fenol, $5.35 \cdot 10^{-4}$ M, circula a través de una muestra de FCA de 0.1850 g durante 4.0 horas con un caudal constante de $4.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Inmediatamente después de la etapa de adsorción se realiza la regeneración estudiando la influencia de diferentes variables experimentales.

A continuación se describe el efecto de cada una de estas variables.

3.1.1.1. Estudio del efecto de la temperatura sobre la regeneración

En la *figura 3.1* se recogen los resultados del efecto de la temperatura sobre la regeneración de la FCA saturada con fenol, mostrando las curvas de ruptura (concentración de fenol no retenido frente al tiempo) del proceso de adsorción de la FCA original y la regenerada sucesivas veces. La velocidad de adsorción depende fuertemente de la estructura porosa de la FCA y del tamaño del contaminante. En la mayoría de los casos la adsorción está controlada por la difusión (Merchán et al., 1994). En este caso, el fenol es una molécula de pequeño tamaño, por lo que es capaz de penetrar y adsorberse en la estructura microporosa de la FCA que posee un gran volumen de microporos. Además, la pendiente de las curvas son muy pronunciadas lo que indica que el llenado de microporos es muy rápido y no está sujeto a limitaciones difusionales.

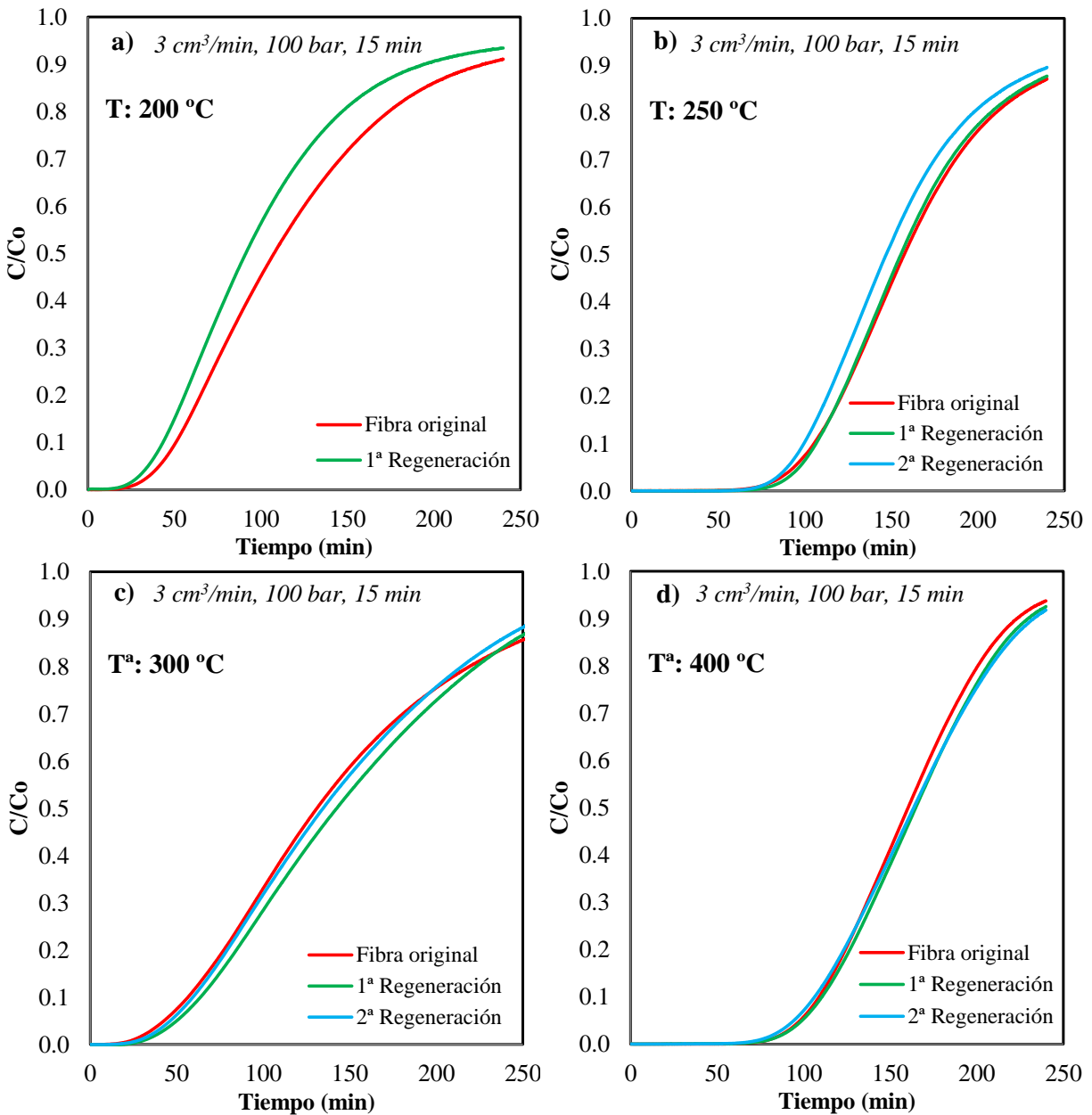


Figura 3.1.- Curvas de ruptura de adsorción de fenol sobre las FCAs original y regeneradas con CO_2 supercrítico a las temperaturas de **a)** 200 °C, **b)** 250 °C, **c)** 300 °C, **d)** 400 °C.

A la temperatura de 200 °C, *figura 3.1-a*, la curva de ruptura correspondiente a la FCA después de la primera regeneración (curva verde) está a la izquierda de la correspondiente a la FCA original (curva roja), lo que indica que la regeneración de la fibra no ha sido completa. Además, la pendiente de la FCA regenerada (curva verde) es ligeramente

superior a la original, lo que indica una mayor velocidad de adsorción de la fibra regenerada. Al aumentar la temperatura a 250 °C, *figura 3.1-b*, las curvas de ruptura de la FCA original y la correspondiente a la 1ª regeneración (curvas roja y verde respectivamente) prácticamente se superponen. Mientras que la curva correspondiente a la FCA después de la segunda regeneración (curva azul) está situada a la izquierda, indicando una pérdida en la capacidad de adsorción de la FCA tras la segunda regeneración. Cuando la regeneración se lleva a cabo a mayores temperaturas, 300 y 400 °C, *figura 3.1-c y 3.1-d*, se consigue la total regeneración incluso después de dos ciclos sucesivos, de manera que la FCA regenerada dos veces conserva la capacidad de adsorción de la FCA original e incluso la mejora ligeramente.

Son numerosas las investigaciones realizadas en este campo, si bien en la mayoría de los casos los compuestos utilizados como adsorbatos son más fácilmente eliminables de la superficie del adsorbente que el fenol. Además, las condiciones experimentales empleadas son mucho más suaves. En los estudios encontrados con fenol como adsorbato en los que tiene lugar la extracción con CO₂ supercrítico se utilizan temperaturas inferiores a 150 °C. En estas condiciones, los autores obtienen bajos rendimientos en el proceso de regeneración. Sin embargo, es este estudio al aumentar la temperatura se combina el efecto térmico y el extractivo.

Otro factor importante es la presencia de oxígeno en la etapa de adsorción de fenol desde la fase acuosa, ya que se produce la denominada "adsorción irreversible" del fenol debido a las reacciones de acoplamiento oxidativo del fenol que tienen lugar.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

En la *figura 3.2* se muestra el rendimiento de regeneración, RR (%), en función de la temperatura y los ciclos cuando la regeneración se lleva a cabo a 100 bar, 3 cm³/min y 15 min de tratamiento. El efecto de la temperatura es muy significativo en las condiciones elegidas.

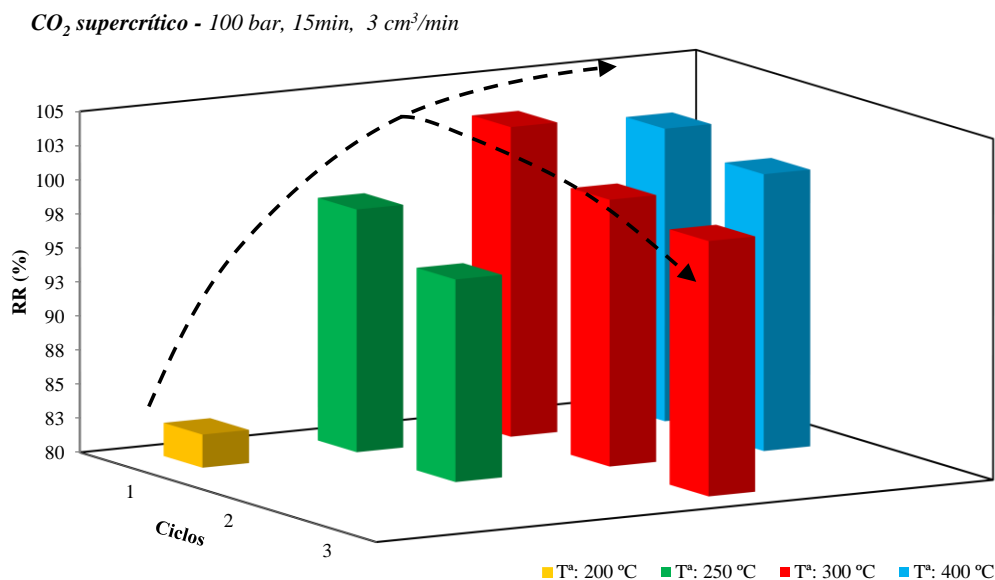


Figura 3.2.- Efecto de la temperatura en la regeneración con CO₂ supercrítico de FCAs saturadas con fenol.

Analizando la figura, se observa que a 200 °C el RR obtenido es muy bajo. Con un aumento de temperatura de tan solo 50 °C, el RR mejora notablemente en el primer ciclo y disminuye ligeramente en el segundo ciclo. Para las mayores temperaturas ensayadas, 300 y 400 °C, se recupera completamente la capacidad de adsorción de la fibra original y prácticamente se mantiene con el número de ciclos.

Estos resultados sugieren que cuando la regeneración se realiza a 200 y 250 °C se produce una eliminación incompleta del fenol debido a que el CO₂ supercrítico no es capaz de eliminar en su totalidad la parte quimisorbida, de ahí los RR inferiores al 100%. Probablemente, las sustancias quimisorbidas se han descompuesto sobre la superficie cerrando algunos poros y bloqueando otros. Cuando se aumenta la temperatura, además del efecto de extracción con disolventes, cobra mayor importancia la regeneración térmica.

3.1.1.2. Estudio del efecto del tiempo sobre la regeneración

En la *figura 3.3* se muestra el efecto de tiempo sobre la eficacia de la regeneración cuando el proceso se realiza con CO_2 supercrítico a 100 bar, 250 °C y $3 \text{ cm}^3/\text{min}$.

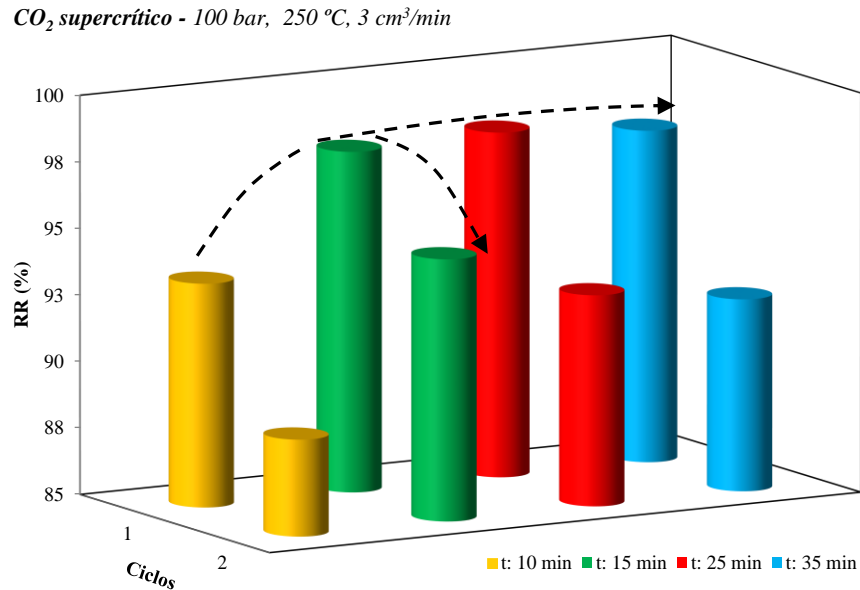


Figura 3.3.- Efecto del tiempo en la regeneración con CO_2 supercrítico de FCAs saturadas con fenol.

Se observa un aumento del rendimiento de regeneración con el tiempo de tratamiento hasta aproximadamente 15 min y después tiende a estabilizarse, no llegando a alcanzarse la total recuperación de la capacidad de adsorción de la FCA. Para todos los tiempos investigados el RR disminuye en la segunda regeneración. Estos datos sugieren que en las condiciones experimentales ensayadas el tiempo no es un factor que limite el RR por lo que tiempos de aproximadamente 15 min serían suficientes para alcanzar el máximo rendimiento de regeneración en esas condiciones de presión, caudal y temperatura.

3.1.1.3. Estudio del efecto de la caudal sobre la regeneración

Para estudiar el efecto del caudal se elige la temperatura más baja de las analizadas, lo que permite observar con mayor fiabilidad dicho efecto. En la *figura 3.4* se muestra el rendimiento de regeneración a 100 bar, 200 °C y 15 min de tratamiento para diferentes caudales de agente regenerante.

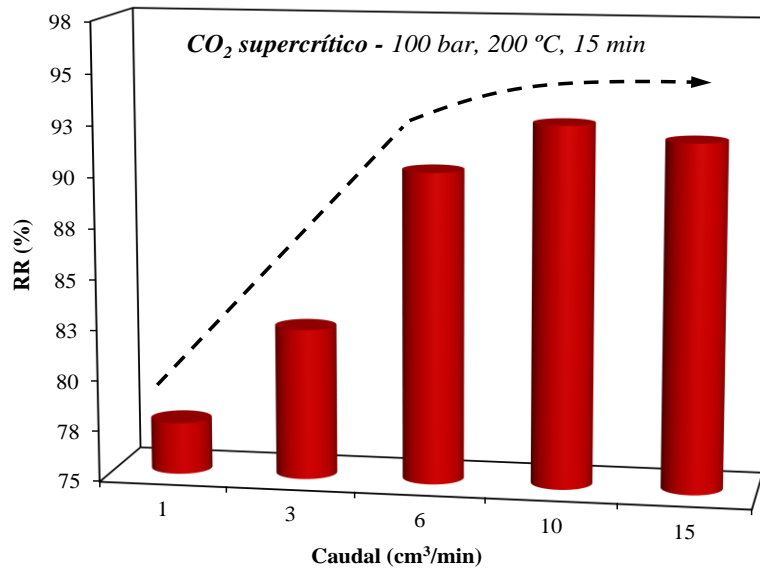


Figura 3.4.- Efecto del caudal en la regeneración con CO₂ supercrítico de FCAs saturadas con fenol.

Se observa que el RR aumenta de manera prácticamente lineal con el caudal hasta valores de aproximadamente 6 cm³/min. Para caudales superiores este aumento es menos significativo, llegando a estabilizarse a aproximadamente 10 cm³/min y no logrando la completa regeneración de la FCA.

Teniendo en cuenta que la fibra posee una elevada microporosidad, este comportamiento podría explicarse de acuerdo con un cambio en la etapa controlante. Cuando el caudal es bajo, no se supera la resistencia a la transferencia de materia que supone la película del propio fluido que rodea a las partículas (Macnaughton et al., 1995; Srinivasan et al., 1990) y por tanto, los RR obtenidos son bajos. El incremento del caudal minimiza esa resistencia y facilita el arrastre del fenol que está en la superficie de la fibra, alcanzándose valores de RR cada vez mayores para un mismo tiempo de regeneración. El hecho de que no se obtengan valores de RR del 100% puede ser atribuido a la temperatura y la presión utilizadas.

Estos resultados son consistentes con los expuestos en los trabajos analizados en los que indican que un aumento de caudal supone aumentar el coeficiente de transferencia en la interfase obteniendo mayores RR (Srinivasan et al., 1990; Tan et al., 2008; Tan et al., 1988, 1989).

3.1.1.4. Estudio del efecto de la presión sobre la regeneración

La figura 3.5 recoge el efecto de la presión en el proceso de regeneración a 200 °C, 3cm³/min durante 15 min.

CO₂ supercrítico - 200°C, 15min y 10min , 3 cm³/min

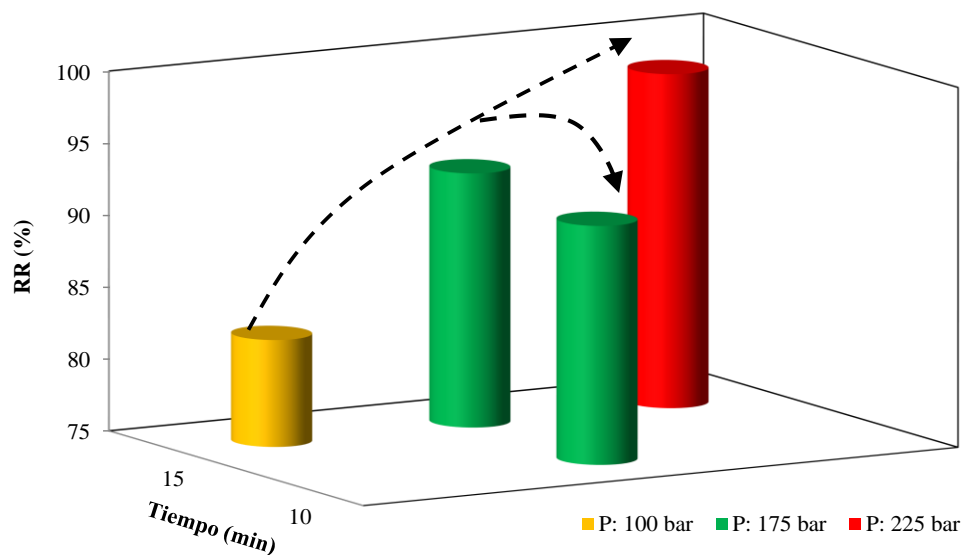


Figura 3.5.- Efecto de la presión en la regeneración con CO₂ supercrítico de FCAs saturadas con fenol.

En el intervalo ensayado, 100-225 bar, se produce un aumento notable de la eficacia de regeneración al pasar de 100 a 175 bar. Una presión superior, 225 bar, permite alcanzar casi el 100%.

Este comportamiento podría explicarse en base a que el aumento de presión: *i*) favorece la penetración del fluido supercrítico en el interior de los poros del adsorbente, aumentando así su poder de extracción, *ii*) produce una disminución de la viscosidad, facilitando el proceso de transferencia de masa e *iii*) produce un aumento de la densidad, favoreciendo la solubilidad del soluto.

Estos resultados son acordes con los encontrados en la bibliográfica estudiada, cuanto más comprimido está el fluido supercrítico, la solubilidad y la extracción son mayores (Bensebia et al., 2010; Chihara et al., 1997; Humayun et al., 1998; Ryu et al., 2000; Srinivasan et al., 1990; Tan et al., 2008; Tan et al., 1988, 1989; Taylor et al., 1996).

3.1.1.5. Caracterización textural de las fibras original y regeneradas

En este apartado se estudia el efecto del tratamiento de regeneración con CO₂ supercrítico en las características texturales de las FCAs. Para ello, se realizan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de las FCAs original, tratadas con CO₂ supercrítico y las regeneradas. El análisis de estas isotermas, de acuerdo con los modelos BET y D-R, nos permiten caracterizar las distintas fibras.

Para determinar cómo afecta el tratamiento con CO₂ supercrítico a la FCA original, se realizan dos experimentos en los que se somete la fibra a la acción del CO₂ supercrítico a 100 bar, durante 30 min a las temperaturas de 250 y 700 °C.

En la *figura 3.6* se representa, a modo de ejemplo, la isoterma de la FCA original, tratada con CO₂ supercrítico a 700 °C y las FCAs regeneradas a 200 y 400 °C.

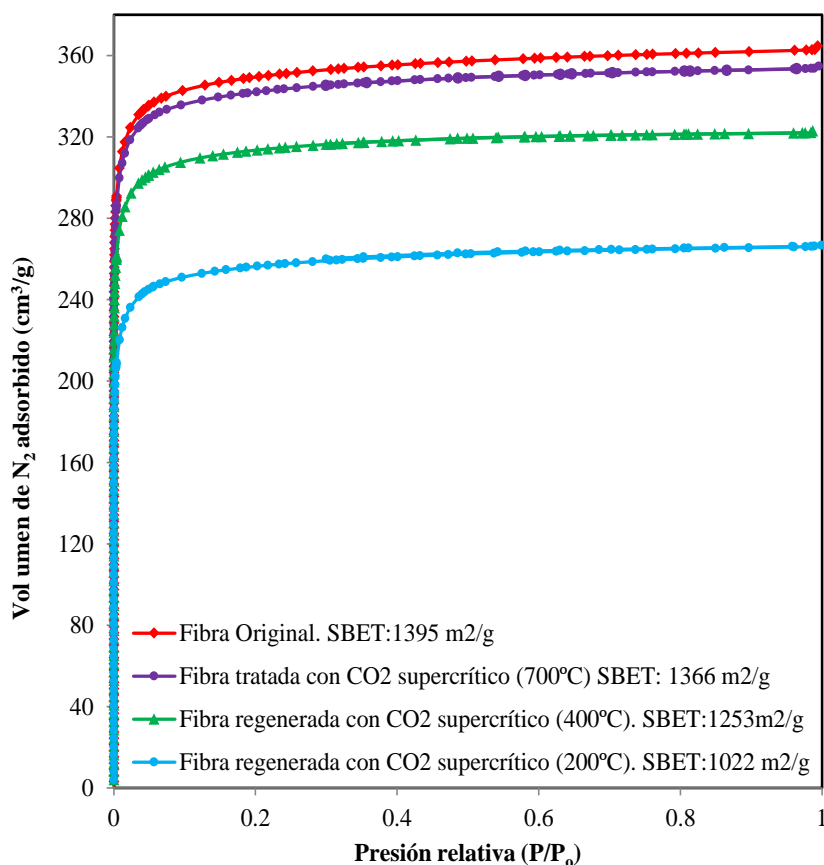


Figura 3.6.- Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la FCA original y de las FCAs tratada a 700 °C y regeneradas a 200 y 400 °C con CO₂ supercrítico.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985), todas las isotermas son del tipo I, representativas de sólidos altamente microporosos. En la *figura 3.6* se observa que las isotermas presentan una subida muy rápida a presiones relativas muy bajas y un codo muy pronunciado seguido de una meseta muy plana. Todo ello indica la existencia de una gran cantidad de microporos de pequeño tamaño y muy poca mesoporosidad.

El análisis de las isotermas de las fibras regeneradas en las diferentes condiciones experimentales permite comprobar que existe una relación directa entre la recuperación de la superficie específica y el rendimiento de regeneración, es decir dos muestras que poseen en mismo RR, aunque las condiciones de regeneración sean diferentes, presentan la misma isoterma de adsorción de N₂.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que las isotermas de las FCAs regeneradas, que se han sometido a varios ciclos de adsorción/regeneración, se realizan después del último tratamiento de regeneración y los resultados obtenidos se comparan con el RR correspondiente al último ciclo de adsorción realizado.

En la *tabla 3.1* se presentan los valores de los parámetros texturales de las FCAs: área superficial específica, S_{BET} (obtenida a partir de la ecuación linealizada BET, *ecuación 2.13*), volumen de microporo, V_o (obtenido a partir de la ecuación DR, *ecuación 2.24*), el volumen total de poro, V_{total} (*ecuación 2.28*) y el volumen de mesoporo, V_{meso} (*ecuación 2.29*). Para mostrar con mayor facilidad la relación entre el RR y las características texturales se han omitido muchos resultados.

Tabla 3.1.- Características texturales de las FCAs original, tratadas y algunas de las regeneradas con CO₂ supercrítico.

FCAs	RR (%)	S_{BET} (m ² /g)	V_o (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	V_{Total} (cm ³ /g)	Recup. S_{BET} (%)	Recup. V_{Total} (%)
<i>Original</i>	-	1395	0.543	0.011	0.554	-	-
<i>Tratadas con CO₂ supercrítico</i>	-	1366 ^a	0.534	0.006	0.540	98	100
	-	1379 ^b	0.538	0.009	0.547	99	99
<i>Regeneradas con CO₂ supercrítico</i>	78	1022	0.398	0.008	0.407	73	73
	82	1117	0.436	0.006	0.442	80	80
	93	1258	0.489	0.018	0.507	90	90
	98	1250	0.486	0.019	0.505	90	90
	102	1253	0.488	0.004	0.492	90	90

a y *b*: FCAs sometidas a la acción del CO₂ supercrítico a 250 y 700°C respectivamente.

A continuación analizamos las posibles variaciones de los diferentes parámetros texturales.

Por un lado, la FCA original presenta una S_{BET} muy elevada. El tratamiento con CO_2 supercrítico, incluso realizándolo a 700 °C, no afecta de manera apreciable al valor de este parámetro.

En las muestras regeneradas con CO_2 supercrítico en diferentes condiciones experimentales, se observa que a medida que aumenta el RR mejoran las características texturales de las FCAs regeneradas; sin embargo, aunque la eficacia de la regeneración sea del 100%, los parámetros texturales de la fibra regenerada no llegan a alcanzar los valores de la FCA original.

Estos resultados encontrados, probablemente sean debidos a que durante la regeneración: *i*) la fibra desarrolla microporosidad muy pequeña, donde el fenol puede adsorberse pero no es detectable mediante adsorción de N_2 a -196 °C, *ii*) se produce la modificación de la química superficial. Estudios previos realizados en el Grupo de Investigación (Martin-Sanchez et al., 2015) ponen de manifiesto que el tratamiento con CO_2 supercrítico a 250 °C modifica la química superficial de la fibra, aumentando el número de grupos oxigenados (encuentran un alto contenido en grupos anhídridos, lactonas y carbonil quinonas y disminuyen la cantidad de ácidos carboxílicos). Esto favorecería la adsorción de fenol en la fibra regenerada.

En cuanto a la porosidad, como ya se ha comentado, se trata de un material altamente microporoso, con un elevado volumen de microporos y muy poca mesoporosidad. La variación del volumen de microporo con los tratamientos de regeneración es similar a lo explicado de la S_{BET} .

3.1.2. Ensayos de regeneración con ASC

Las condiciones experimentales en la etapa de adsorción son las mismas que para los ensayos con CO₂ supercrítico. En la etapa de regeneración se estudia la influencia de diferentes variables experimentales. En la *tabla 2.5* (ver apartado Experimental) se ha mostrado el intervalo de valores en el que se ensaya el efecto de cada una de estas variables manteniendo los otros parámetros fijos.

3.1.2.1. Estudio del efecto de la temperatura y el tiempo sobre la regeneración

A la hora de realizar la regeneración con ASC es muy importante elegir el intervalo de temperaturas teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Las propiedades del ASC en las proximidades del punto crítico (374 °C y 220 bar) sufren grandes fluctuaciones y no es aconsejable trabajar en esa zona. Por tanto el límite inferior elegido es 425 °C.
- Temperaturas de regeneración muy altas podrían producir la gasificación de la FCA produciendo pérdidas de masa del adsorbente y alterando sus características texturales. De este modo, el límite superior elegido es 600 °C.

En la *figura 3.7* se muestra el efecto de la temperatura en la eficacia de la regeneración a 300 bar durante 7 min y un caudal de 3 cm³/min.

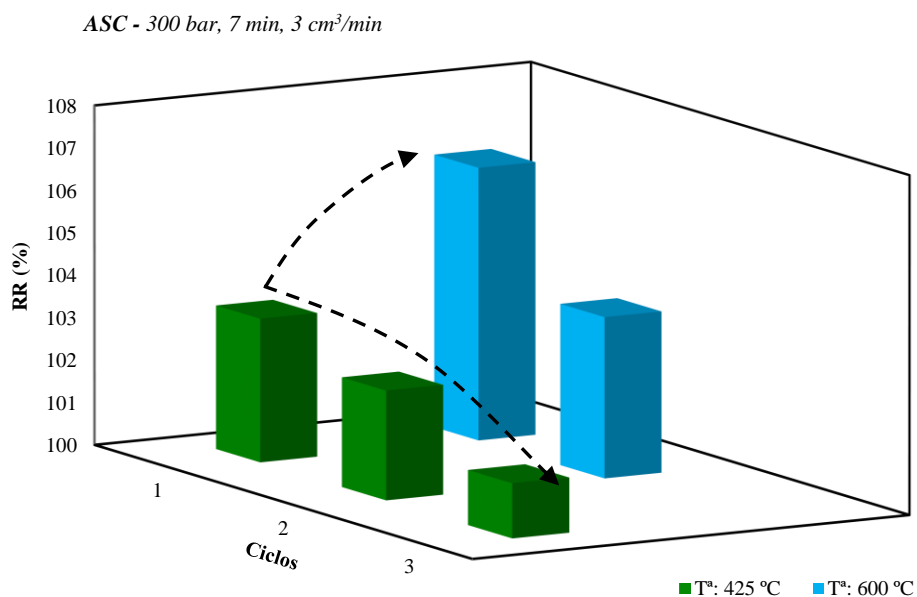


Figura 3.7.- Efecto de la temperatura en la regeneración con ASC de FCAs saturadas con fenol.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Se observa que a 425 °C, a la temperatura más baja posible, y en tan solo 7 min de tratamiento, ya se consigue una eficacia superior al 100% y prácticamente se mantiene después de tres ciclos. Se realiza el experimento de regeneración a la mayor temperatura del intervalo elegido, 600 °C, y se muestra una ligera mejora en el rendimiento de la regeneración. Esto último puede deberse a que debido a la alta temperatura, se produzca algo de gasificación de la fibra y se desarrolle ligeramente la porosidad, aumentando su capacidad para adsorber fenol.

Esta facilidad de regeneración también puede deberse a que la desorción térmica está favorecida y se combina el método térmico y el químico.

En estudios anteriores realizados por el Grupo de Investigación sobre la regeneración de carbones activados se encontraron resultados similares (Salvador et al., 2013).

A la vista de estos resultados, se procede a analizar el efecto del tiempo de regeneración. En la *figura 3.8* se muestra los resultados del efecto de esta variable cuando la regeneración se realiza a 425 °C, 300 bar y 3 cm³/min.

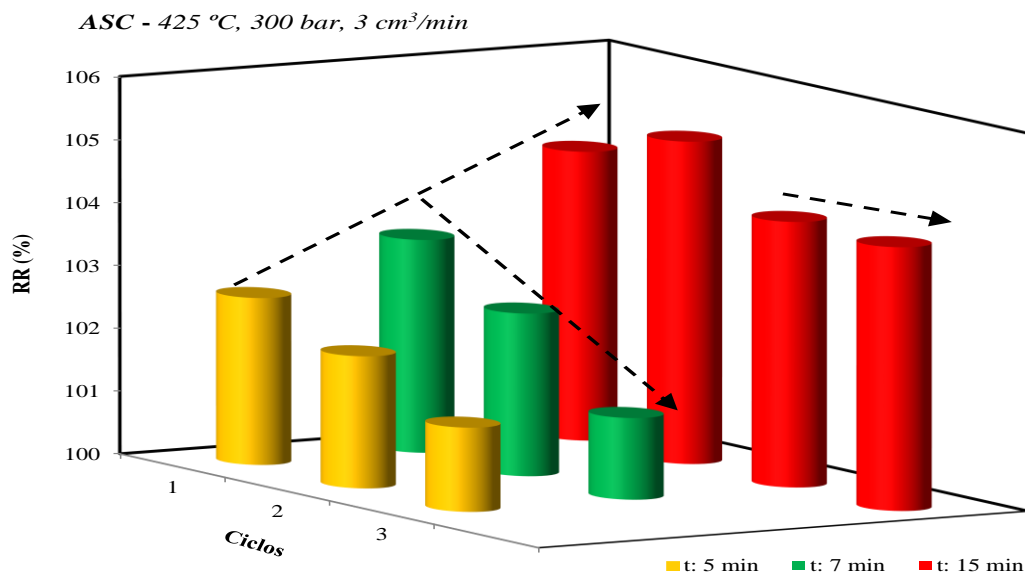


Figura 3.8.- Efecto del tiempo en la regeneración con ASC de FCAs saturadas con fenol.

Se observa que con tan solo 5 min de tratamiento ya se consigue un porcentaje de regeneración superior al 100%. Al aumentar el tiempo de regeneración aumenta ligeramente el rendimiento del proceso. En la figura también se muestra que para los sucesivos ciclos de adsorción-regeneración, el rendimiento de regeneración disminuye ligeramente para los menores tiempos de tratamiento (5 y 7 min) mientras que en la

regeneración llevada a cabo a 15 min el rendimiento de regeneración se mantiene prácticamente constante.

Estos resultados sugieren que el proceso de regeneración prácticamente se completa en los primeros minutos. Para poder corroborar este comportamiento se recoge de manera fraccionada a lo largo del tiempo la disolución efluente del reactor de regeneración y las muestras obtenidas se analizan espectrofotométricamente. Las disoluciones fraccionadas tienen distinta concentración de fenol y a su vez están tan concentradas que la señal obtenida en el análisis espectrofotométrico toma un valor que sale fuera del rango en el que se cumple la Ley de Lambert Beer, por lo que se han de realizar diferentes diluciones. Al no estar igualmente concentradas, las diluciones son: 5 ml de disolución por 200 ml de agua para la 1ª fracción, 2 ml de disolución por 40 ml de agua para la 2ª fracción y 5 ml de disolución por 20 ml de agua para la última fracción.

En la *figura 3.9* se muestran los espectros de absorción en la región ultravioleta para la disolución de fenol original y las diferentes fracciones recogidas. Se observa que el espectro de las dos primeras fracciones (0-2 min y 2-4 min) es semejante al de la disolución original de fenol mostrando un máximo a 270 nm. El espectro de la última fracción recogida, la correspondiente a 4-7 min de regeneración, también presenta absorción a 270 nm aunque menos intensa. Se muestra que este espectro es diferente y se asemeja al obtenido en el estudio de degradación de fenol en esas mismas condiciones, como se verá posteriormente.

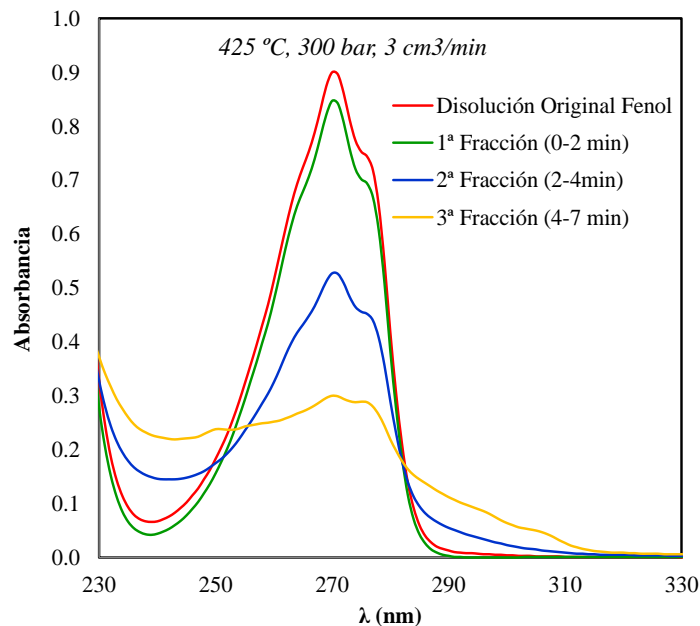


Figura 3.9.- Espectros de: i) la disolución original de fenol e ii) las disoluciones fraccionadas diluidas del efluente después de la regeneración con ASC.

El análisis cuantitativo de cada una de esas fracciones a 270 nm permite determinar el rendimiento de extracción, *tabla 3.2*.

Tabla 3.2.-RE de fenol en diferentes fracciones de tiempo durante el proceso de regeneración.

Fracción de tiempo (min)	RE (%)
0-2	79
2-4	14
4-7	5

Los resultados obtenidos permiten comprobar que aproximadamente el 80% del fenol se extrae en los dos primeros minutos de la regeneración sin haber sufrido transformaciones. El porcentaje de extracción correspondiente a la última fracción puede ser debido a la eliminación de productos de degradación de fenol según al espectro correspondiente (*figura 3.9*).

De los datos recogidos en la *tabla 3.2* se desprende que el rendimiento total de extracción en estas condiciones de regeneración es del 98 % mientras que el rendimiento de regeneración es del 104 %. Esta diferencia puede ser atribuida a que durante la regeneración, parte del fenol es eliminado por degradación y los productos de degradación dan una señal menos intensa a 270 nm que el fenol.

La extracción principalmente se lleva a cabo en los primeros minutos indicando que en estas condiciones experimentales el fenol se extrae del interior de los poros de la FCA con gran facilidad. Esto puede ser debido a la estructura porosa del FCA que está formada por microporos muy pequeños y poco profundos donde los procesos de adsorción-desorción de fenol son muy rápidos. Al final de la regeneración se consigue eliminar de la superficie de la FCA parte del fenol que está más fuertemente retenido y ha sufrido algún tipo de transformación.

En definitiva, de este estudio se pueden extraer dos conclusiones importantes en la regeneración con ASC. En primer lugar, la regeneración es tan rápida que con tiempos de tratamiento muy cortos se consiguen altos rendimientos. En segundo lugar, los resultados obtenidos sugieren que el principal mecanismo de regeneración es la extracción del fenol y que en menor medida puede transcurrir mediante el mecanismo de degradación.

3.1.2.2. Estudio del efecto del caudal sobre la regeneración

Para finalizar el estudio de regeneración con ASC, se investiga el efecto del caudal. Para ello, se somete la FCA saturada a diferentes caudales de ASC, entre 1.0 y $6.0 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ a $425 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 bar durante 7 min .

En la *figura 3.10* se muestra el RR para los diferentes caudales de ASC.

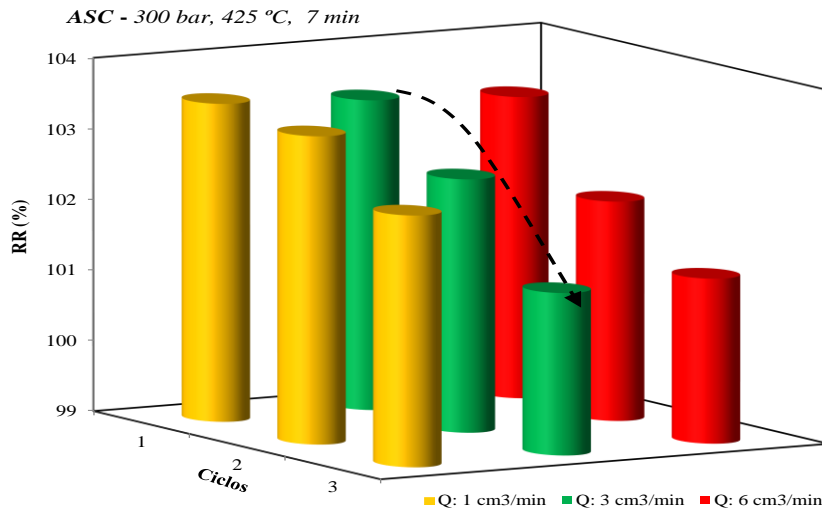


Figura 3.10.- Efecto del caudal en la regeneración con ASC de FCAs saturadas con fenol.

Se observa que el RR es muy alto incluso para el caudal más pequeño, $1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. El aumento del caudal parece no afectar al rendimiento de regeneración. La figura también recoge el efecto de los ciclos, observándose una ligera disminución con el número de ciclos para los tres caudales ensayados.

Del análisis de todas las variables experimentales investigadas se desprende que la regeneración con ASC de la FCA saturada con fenol es muy efectiva y con un breve periodo de tiempo y a baja temperatura, se consigue la total regeneración. Sin embargo, es importante puntualizar que en estos experimentos la etapa de regeneración se realiza inmediatamente después de la de adsorción.

3.1.3. Estudios de envejecimiento

Los estudios de regeneración anteriormente analizados se realizan inmediatamente después del proceso de adsorción de fenol y ello contribuye a que no se alcance el equilibrio de adsorción durante dicha etapa. Además, al no haber una etapa de secado de la FCA saturada antes de la regeneración, se evita la reacción de acoplamiento oxidativo del fenol.

Teniendo en cuenta que en los procesos reales el adsorbente permanece largos periodos de tiempo en contacto con el contaminante antes de ser regenerado, se procede a realizar una etapa previa denominada de envejecimiento.

El proceso de envejecimiento consiste en poner el material adsorbente en contacto con el contaminante durante largos periodos de tiempo (adsorción en batch). Se realizan dos tipos de experimentos:

- En un experimento, 4.1154 gramos de FCA se ponen en contacto con 2 dm³ de disolución de fenol de concentración $1.0 \cdot 10^{-2}$ M durante 7 días. A continuación la fibra se extrae de la disolución, se lava con agua desionizada para eliminar el fenol no retenido y se seca a 100 °C. Unas porciones de la misma se regeneran mientras que el resto se envasa a vacío en diferentes lotes. Finalmente, se realizan ensayos de regeneración de las FCAs saturadas que permanecen envasadas a vacío durante distintos periodos de tiempo (ver apartado Experimental, *tabla 2.6*).
- En otro experimento, 1.2117 gramos de FCA se ponen en contacto con 2 dm³ de disolución de fenol de concentración $1.0 \cdot 10^{-2}$ M durante 48 días. Nuevamente, la FCA se extrae, se lava con agua desionizada y se seca a 100 °C. Finalmente se regenera.

En cada uno de los experimentos se determina la cantidad de fenol adsorbido por la FCA a partir de medidas espectrofotométricas. En la *tabla 3.3* se muestra la cantidad de fenol adsorbido en continuo y en batch. Se observa que cuando el proceso se realiza en continuo (sin envejecimiento) la cantidad adsorbida es menor que cuando permanece diferentes periodos de tiempo en contacto con la FCA. Además, al aumentar el tiempo de envejecimiento, de 7 a 48 días, aumenta la cantidad de fenol adsorbido.

Tabla 3.3.-Cantidad de fenol adsorbida después de diferentes periodos de envejecimiento.

Tiempo de envejecimiento (días)	Cantidad de fenol adsorbida (mg fenol/g fibra)
0	159
7	215
48	263

Cuando se realiza la regeneración de estas FCAs envejecidas, suponemos que la adsorción de fenol ha sido homogénea en toda la fibra y se tiene en cuenta la masa de fenol adsorbido.

3.1.3.1. Estudio de regeneración de las FCAs envejecidas

Se realizan ensayos de regeneración con ASC a 425 °C, 300 bar y 3 cm³/min durante 5 min a las muestras envejecidas durante distintos tiempos. En la *tabla 3.4* se muestran los resultados obtenidos y se comparan con los correspondientes a la adsorción en continuo, es decir, sin envejecimiento.

Se observa que el rendimiento de regeneración es menor para las fibras envejecidas y éste disminuye con el tiempo de envejecimiento. De este modo cuando la adsorción se realiza en continuo y seguidamente tiene lugar la regeneración, la eliminación del fenol de la superficie de la fibra es más fácil que cuando el fenol ha sufrido el proceso de envejecimiento al estar en contacto con la fibra durante un periodo de tiempo más o menos largo (7 y 48 días). Esto podría estar directamente relacionado con el hecho de que la fracción del fenol quimisorbido aumenta con el tiempo de envejecimiento debido a la polimerización de parte del fenol fisisorbido que se transforma en quimisorbido.

Si se analiza el RE de fenol se comprueba que disminuye de manera muy notable con el tiempo de envejecimiento, pasando del 98 % para la FCA sin envejecer al 56 % para la fibra envejecida tan solo 7 días y continúa disminuyendo con el tiempo de envejecimiento. Si se comparan el RR y el RE se observa que la diferencia entre ambos es muy significativa en las FCAs envejecidas lo que sugiere que el fenol ha sufrido transformaciones en la etapa de envejecimiento y durante la regeneración no se elimina como tal sino como otros productos de degradación.

Las características texturales de las fibras regeneradas también se muestran en la *tabla 3.4* junto con las correspondientes a la FCA original. El área superficial y el volumen de microporo están estrechamente relacionados con el rendimiento de extracción, de modo que cuando el RE aumenta estos parámetros también mejoran y se aproximan a los valores

RESULTADOS y DISCUSIÓN

correspondientes a la fibra original. En la *tabla 3.4* también se incluye el porcentaje de recuperación de estos dos parámetros comparados con los correspondientes a la FCA original.

Tabla 3.4.- RR (%), RE (%) de FCAs envejecidas y parámetros texturales de las FCAs original y envejecidas durante 7 y 48 días.

Tiempo envejecimiento (días)	RR (%)	RE (%)	S_{BET} (m²/g)	V_{Micro} (cm³/g)	V_{Meso} (cm³/g)	V_{Total} (cm³/g)	Recup. S_{BET} (%)	Recup. V_{Micro} (%)
0	101	98	1304	0.508	0.016	0.524	94	94
7	90	56	1146	0.446	0.015	0.461	82	82
48	79	43	1012	0.394	0.013	0.407	73	73
FCA original								
-	-	-	1395	0.543	0.011	0.554	-	-

Para conocer el modo en el que el fenol se adsorbe en los materiales microporosos es muy útil la técnica de TPD con agua en fase líquida y supercrítica, donde se utiliza agua presurizada como fluido de arrastre (Salvador et al., 1996; Salvador et al., 1992). En estudios previos realizados por nuestro Grupo de Investigación se comprueba que la TPD del fenol adsorbido sobre carbones activados muestra dos picos claramente diferenciados. El primero de ellos aparece a temperaturas bajas, en la zona del agua líquida, con una fuerza de interacción pequeña que se asocia a una interacción de tipo físico. El segundo pico aparece a altas temperaturas, en la zona del ASC con una interacción de tipo químico mucho más fuerte (Salvador et al., 2013).

En la *figura 3.11* se muestra, a modo de ejemplo, un experimento de TPD realizado a la FCA saturada con fenol. Se observan claramente los dos picos anteriormente mencionados, indicando la presencia de fenol fisorbido y quimisorbido. Es este último el responsable de la dificultad para recuperar la capacidad de adsorción de la FCA saturada con fenol envejecido.

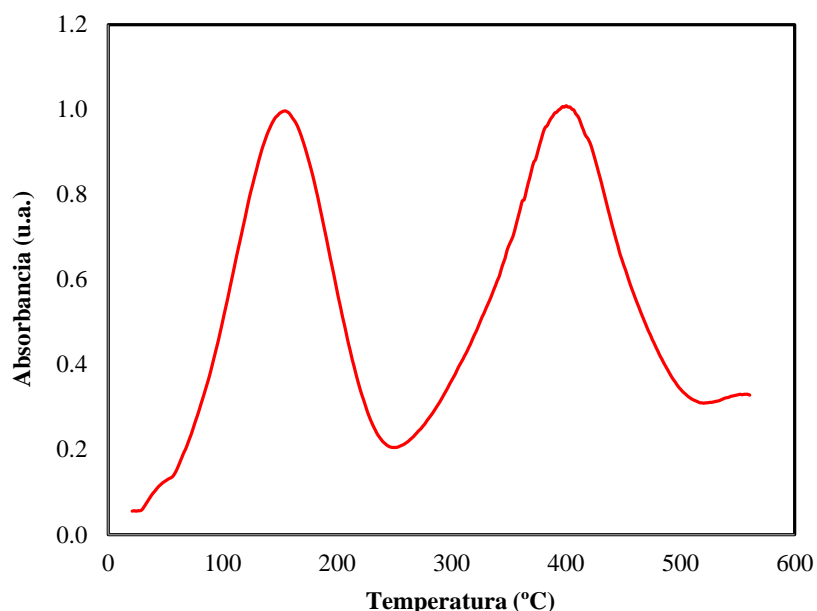


Figura 3.11.- Termograma de desorción del fenol desde una FCA.

Con objeto de analizar el efecto del tiempo de regeneración, la FCA saturada y envejecida durante 7 días se somete a un tratamiento de regeneración a 425°C, 300 bar, 3 cm³/min y diferentes tiempos. En la *tabla 3.5* se recogen los resultados obtenidos en el proceso de regeneración y los parámetros texturales de las FCAs original y regeneradas. Se puede comprobar como el RE aumenta con el tiempo de tratamiento llegando a valores del 86 % para la muestra regenerada durante 20 min. Esta mejora puede ser debido a que al aumentar el tiempo se consigue eliminar por degradación parte del fenol quimisorbido. Esos productos de degradación como ya se ha visto, presentan señal de absorbancia a 270 nm y es por ello por lo que el RE determinado a esa longitud de onda, aumenta.

Tabla 3.5.- RE (%) y parámetros texturales de las FCAs envejecidas durante 7 días y regeneradas a tiempos diferentes de tratamiento.

Tiempo envejecimiento (días)	t _{reg} (min)	RE (%) 1ª Reg	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	Recup. S _{BET} (%)
7	5	56	1155	0.449	0.007	0.456	83
7	10	75	1187	0.462	0.016	0.478	85
7	15	79	1204	0.469	0.009	0.478	86
7	20	86	1249	0.486	0.006	0.492	90
FCA Original							
-	-	-	1395	0.543	0.011	0.554	-

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Se puede comprobar como a medida que aumenta el tiempo de tratamiento mejora el rendimiento de extracción aunque nunca llega a alcanzar el 100 %. Los parámetros texturales también evolucionan en función del tiempo de regeneración de manera que los valores más altos le corresponden a la FCA regenerada durante mayor tiempo.

Continuando con estos experimentos se analiza el efecto del tiempo de regeneración en las fibras con distinto tiempo de envejecimiento, en la *tabla 3.6* se muestran los resultados. Se observa que el aumento del tiempo de regeneración mejora notablemente el proceso. De esta manera, la FCA con menor tiempo de envejecimiento alcanza un RE del 86 % en 20 min y la de mayor tiempo de envejecimiento un 75 %. Estos resultados confirman como al aumentar el tiempo de envejecimiento la regeneración es más difícil, lo que indica que el fenol está más fuertemente retenido sobre la superficie de la fibra.

En la *tabla 3.6* también se muestran los parámetros texturales de las FCAs regeneradas y, nuevamente, de la original. Se observa que la FCA saturada envejecida durante mayor tiempo, 48 días, es la que presenta valores más bajos de los parámetros texturales.

Tabla 3.6.- RE (%) y parámetros texturales de las FCAs envejecidas durante 7 y 48 días y regeneradas a tiempos diferentes de tratamiento.

Envejecimiento (días)	Tiempo Reg (min)	RE. 1ª Reg (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{Meso} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	Recup. S _{BET} (%)
<i>Regeneración: 5 min, 300 bar, 3 cm³/min, 425 °C</i>							
7	5	56	1155	0.449	0.007	0.456	83
48	5	43	984	0.383	0.013	0.396	71
<i>Regeneración: 20 min, 300 bar, 3 cm³/min, 425 °C</i>							
7	20	86	1249	0.486	0.006	0.492	90
48	20	75	1129	0.439	0.009	0.448	81
FCA original							
-	-	-	1395	0.543	0.011	0.554	-

3.1.3.2. Estudio de regeneración de FCAs envejecidas y envasadas a vacío

En este caso, con objeto de analizar qué ocurre cuando el fenol está en contacto con la FCA en ausencia de aire se realizan diferentes experimentos de regeneración a las FCAs en contacto con la disolución de fenol durante 7 días y posteriormente secadas y envasadas a vacío durante diferentes tiempos. En la *figura 3.12* se muestra la evolución del rendimiento de regeneración a 425°C, 300 bar y 5 min en función del tiempo de permanencia a vacío. En esta figura se ha incluido el rendimiento de regeneración de la fibra saturada envejecida durante 7 días (cero días a vacío) y la regenerada en las mismas condiciones. Se produce una ligera disminución del rendimiento de regeneración con el tiempo de permanencia a vacío hasta aproximadamente 15 días y después se estabiliza. Estos resultados parecen indicar que la ausencia de O₂ evita que aumente la cantidad de fenol quimisorbido que es el que dificulta el proceso de regeneración de las FCAs.

Si se analiza la evolución de la recuperación de la superficie específica de estas muestras se comprueba que sigue la misma tendencia que el rendimiento de regeneración.

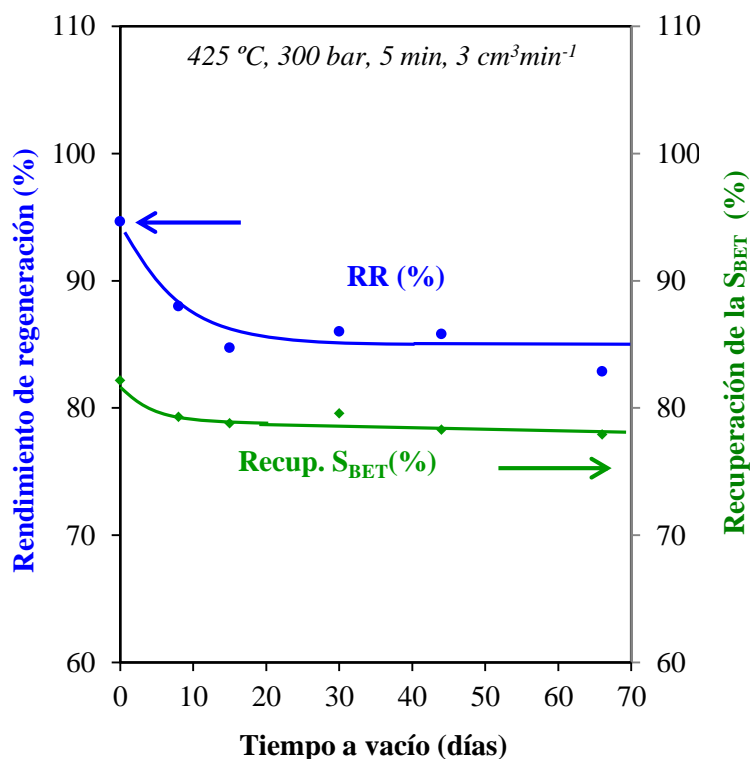


Figura 3.12.- Evolución del rendimiento de regeneración y de la recuperación de la S_{BET} con el tiempo de permanencia a vacío de FCAs envejecidas y regeneradas con ASC.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Finalmente para completar el estudio, se realizaron experimentos de regeneración de estas FCAs a 425 °C, 300 bar, 3 cm³/min y 20 min con objeto de mostrar el efecto del tiempo de regeneración. En la *tabla 3.7* se muestran los resultados obtenidos. En todas las muestras el rendimiento de extracción aumenta notablemente con el tiempo de regeneración al pasar de 5 a 20 min de tratamiento. Se observa que para los dos tiempos de regeneración analizados, los valores del RE de las FCAs envejecidas y envasadas al vacío son semejantes al de la fibra solamente envejecida, sin vacío (cero días a vacío). Esto nos permite comprobar el papel tan importante que juega el O₂ en el proceso de envejecimiento del fenol.

Tabla 3.7.- RE (%) de las FCAs envejecidas durante 7 días y envasadas a vacío hasta un total de 30, 44 y 66 días y regeneradas a diferentes tiempos de tratamiento.

Tiempo a vacío (días)	t _{reg} (min)	RE (%) 1 ^a Reg
<i>Tiempo de regeneración 5 min</i>		
0	5	56
30	5	56
44	5	58
66	5	53
<i>Tiempo de regeneración: 20 min</i>		
0	20	86
30	20	80
44	20	83
66	20	89

3.2. DEGRADACIÓN Y GASIFICACIÓN DEL FENOL CON VAPOR Y ASC

El fenol es un compuesto potencialmente tóxico para los seres humanos y para la vida acuática, por lo que es necesario destruirlo. Como ya se ha comentado, cuando este contaminante está presente en el agua, las corrientes acuosas pueden purificarse por adsorción sobre un adsorbente. Una vez saturado, el adsorbente puede recuperar su capacidad de adsorción si se regenera, estando el proceso de regeneración estrechamente relacionado con la destrucción del contaminante retenido. Analizando el proceso de regeneración desde una perspectiva global, existen dos alternativas para destruir el contaminante:

- Un tratamiento posterior para destruir el contaminante si éste no se degrada durante la regeneración.
- Desarrollar un método de regeneración en el que, aparte de limpiar y regenerar el adsorbente, se destruya el adsorbato sin dañar el sólido. Esta alternativa es especialmente interesante puesto que la regeneración y destrucción del adsorbato serían simultáneas, lo que permitiría prescindir de esa segunda etapa de tratamiento del contaminante.

En los experimentos de regeneración con ASC se ha observado que el fenol se elimina de la superficie de la FCA mediante diferentes mecanismos. A bajas temperaturas el contaminante se elimina sin descomponerse mediante extracción y desorción térmica. A medida que se aumenta la temperatura se observa que el fenol empieza a ser degradado. En concreto, parece experimentar una degradación térmica a temperaturas superiores a 400 °C.

En este apartado, vamos a profundizar en ese fenómeno de degradación del fenol por acción del ASC alcanzando unas condiciones en las que el contaminante no sólo se degrade sino que llegue a gasificarse. Considerando este estudio de forma aislada puede interpretarse como la investigación de un método de destrucción del contaminante en sí mismo. No obstante, guarda una estrecha relación con la primera parte del Trabajo puesto que al conocer cómo el ASC degrada el fenol, podremos entender mejor cómo transcurre la regeneración con este fluido supercrítico.

Para ello, se lleva a cabo un procedimiento en el que una disolución acuosa de fenol es impulsada a través de un reactor de gasificación en diferentes condiciones de temperatura, presión, concentración inicial de fenol y tiempo de residencia. Analizando las corrientes gaseosas y líquidas producidas se puede determinar la cantidad de fenol degradado y gasificado y los productos obtenidos así como la influencia de las variables experimentales en estos parámetros.

En estos experimentos se obtienen una serie de datos que nos permiten confirmar la capacidad del ASC para destruir el fenol y proponer un mecanismo de degradación y gasificación. En este punto es necesario señalar la importancia de los productos obtenidos en el proceso, puesto que si fuesen más tóxicos que el contaminante de partida (fenol) el proceso de destrucción sería incoherente. El planteamiento del mecanismo y la investigación de cómo afectan las variables experimentales a la velocidad de las rutas implicadas, permitirá trabajar en condiciones que favorezcan la degradación o gasificación del compuesto, convirtiéndolo en productos de menor toxicidad.

3.2.1. Antecedentes

El mecanismo a través del cual tiene lugar la gasificación del fenol en ASC no se ha esclarecido por completo hasta el momento, aunque los datos obtenidos revelan que es muy complejo, siendo el gas obtenido el resultado de la combinación de múltiples reacciones.

Las reacciones implicadas en la gasificación y degradación del fenol pueden dividirse en dos tipos: reacciones primarias donde participa el fenol como reactivo o secundarias donde participan otras especies.

3.2.1.1. Reacciones primarias

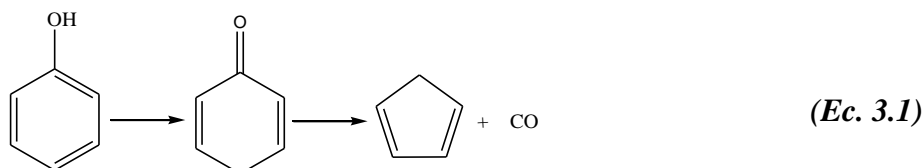
Las reacciones en las que participa el fenol como reactivo son la pirólisis, la deshidroxilación, la hidrogenación y la apertura del anillo fenólico seguida de la gasificación. Todas ellas se dan en mayor o menor medida y son parte del mecanismo final.

i) Pirólisis

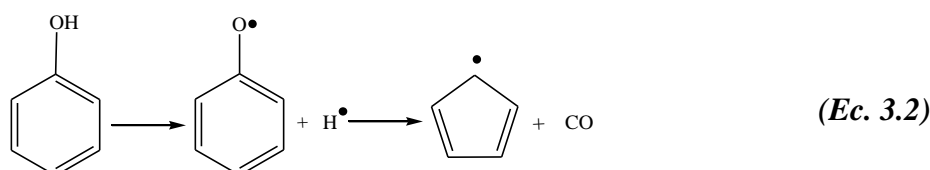
Varias son las referencias en las que se trata la pirólisis del fenol (Brezinsky et al., 1998; Bühler et al., 2002; Cypres et al., 1974; Horn et al., 1998; Lovell et al., 1989). Los productos de la pirólisis son gases, alquitranes y una fracción sólida carbonizada

En los estudios pirolíticos se reportan los distintos mecanismos a través de los cuales se descompone el fenol en atmósfera inerte a alta temperatura. A pesar de que surgen diferencias entre ellos, como son la identificación de la etapa de iniciación, los productos y cantidades obtenidas, todos los autores demuestran que los radicales fenoxi estabilizados por resonancia se forman rápidamente y juegan un papel decisivo en la descomposición térmica del fenol (Brezinsky et al., 1998; Horn et al., 1998; Lovell et al., 1989).

Como ya se ha comentado, la principal de las diferencias es el desacuerdo en la etapa de iniciación. Horn et al. y Cypres et al., indican que la primera etapa es la migración del H del grupo hidroxilo a una posición en el anillo para formar un compuesto intermedio cetónico; dicho compuesto se descompone para dar lugar a CO y ciclopentadieno (*ecuación 3.1*).



Sin embargo, Brezinsky et al. y Lovell et al. consideran que el proceso se inicia vía descomposición térmica en la que se forma un radical fenoxi a través de la pérdida de un H del fenol (*ecuación 3.2*). Posteriormente se forma el ciclopentadieno y el CO debido a una recolocación intramolecular del anillo C₆ estabilizado por resonancia a estructura C₅.



Una vez iniciado el proceso, hay varias rutas en las que participa el fenol, aunque la mayoría se consume en reacciones con radicales H•. En función de las rutas identificadas se observa la producción de diferentes compuestos, aunque en todos los trabajos revisados se obtienen CO y ciclopentadieno como productos mayoritarios (Brezinsky et al., 1998; Cypres et al., 1974; Horn et al., 1998; Lovell et al., 1989). En los trabajos de Lovell et al. también se encuentra el benceno mientras que en los de Cypres et al., otro de los productos mayoritarios es el dibenzofurano, que se forma por la condensación de dos moléculas de fenol a la vez que se libera agua y H₂.

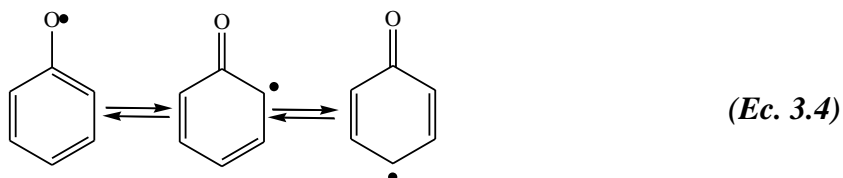
Analizando las reacciones planteadas, las cantidades de CO y de ciclopentadieno obtenidas deberían ser iguales. Sin embargo la cantidad de CO registrada es significativamente mayor que la de ciclopentadieno. Brezinsky et al. indican que esta desproporción tiene su origen en la descomposición del ciclopentadieno en acetileno y metano, mientras que Lovell indican que la cantidad final de CO es mayor que la de ciclopentadieno ya que probablemente se estén produciendo reacciones de adición en las que participan especies C₅, como por ejemplo:



En cuanto a la formación de benceno, una de las moléculas que más presencia tiene en los mecanismos de la pirólisis planteados, alguno de los autores afirma que los radicales de hidrógeno liberados en otras etapas pueden desplazar los grupos hidroxilo de las moléculas de fenol para formar benceno (He et al., 1988; Horn et al., 1998; Lovell et al., 1989). Sin embargo, Brezinsky demuestra que hay muy pocos radicales $H\cdot$ disponibles para esas reacciones y que en realidad el benceno se forma a través de otra ruta en la que participan los radicales $C_5H_5\cdot$ (Brezinsky et al., 1998).

Debido a la dificultad para degradar y gasificar el fenol, su gasificación con ASC se realiza a altas temperaturas. Por esta razón, en esos procesos la pirólisis también participa activamente, tal y como han demostrado algunos autores que han estudiado la GASC de esta molécula (Huelsman et al., 2012, 2013; Yong et al., 2013). Estos estudios defienden que la etapa inicial de la gasificación es una reacción de descomposición térmica, la mostrada en la *ecuación 3.2*, dando lugar a radicales de átomos de hidrógeno y radicales fenoxi.

Estos radicales fenoxi pueden existir en tres formas isoméricas *ecuación 3.4*. El equilibrio entre estos tres isómeros y la proporción de cada uno de ellos determinará el tipo de reacción posterior que predominará y por lo tanto la proporción entre los productos de reacción (Gopalan et al., 1994). De acuerdo con esto, se pueden dar las posibles reacciones posteriores: i) polimerización y formación de dímeros, ii) ataque de las moléculas de agua, que provocan su hidroxilación o iii) la apertura del anillo.

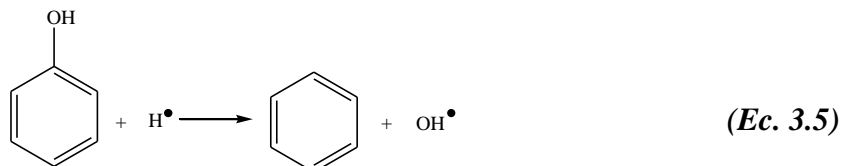


Además, los autores exponen que el hecho de que la pirólisis en ASC tenga lugar en mayor o menor medida depende fundamentalmente de la densidad del agua. Los productos de la pirólisis predominan a bajas densidades, ya que al haber menos partículas de agua, se reduce su potencial para gasificar y se permite al fenol y sus derivados ser pirolizados más fácilmente (Huelsman et al., 2012).

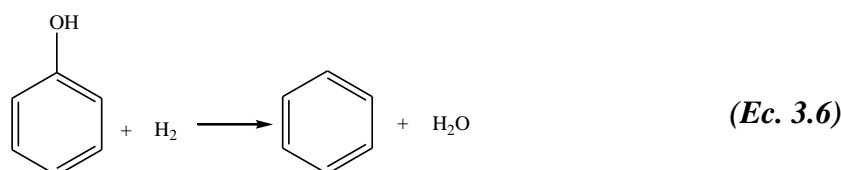
Yong et al., indican que el proceso de pirólisis se hace dominante a altas temperaturas y largos tiempos de reacción, produciéndose múltiples especies radicalarias que polimerizan para finalmente dar lugar a un carbonizado sólido. También afirman que, en los primeros segundos del proceso, los gases obtenidos provienen directamente de la pirólisis (Yong et al., 2013).

ii) Deshidroxilación e hidrogenación

En las condiciones de gasificación con ASC, la deshidroxilación es una reacción radicalaria que consiste en desplazar los grupos hidroxilo de la molécula de fenol por la acción de un radical H^\bullet liberado en la creación de otros radicales libres como el fenoxi, lo que conlleva la formación de benceno a partir del fenol, *ecuación 3.5* (DiLeo et al., 2007; Huelsman et al., 2012, 2013).

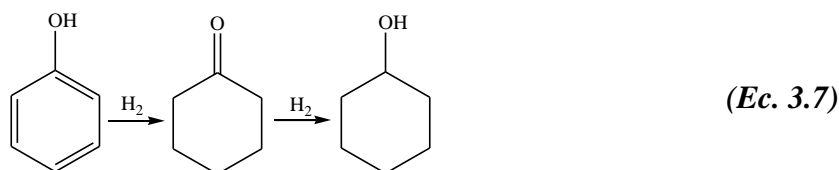


Sin embargo, existen discrepancias acerca de si este ataque tiene lugar realmente y si la formación de benceno se produce a través de esta vía. En concreto, Yong et al., encuentran que la formación del benceno es alta a bajas temperaturas y decrece cuando la temperatura aumenta (Yong et al., 2013). En definitiva, encuentran indicios de que la formación del benceno a partir del fenol probablemente ocurra vía reacción iónica y no a través de la vía radicalaria reflejada en la *ecuación 3.5*. Según estos autores, la reacción iónica que tiene lugar es la hidrogenación del fenol, *ecuación 3.6*, en la que la molécula orgánica reacciona con H_2 generado en otras reacciones para producir benceno.



Goodwin et al. y Guo et al. identifican el benceno como uno de los productos principales presentes en el efluente líquido y también afirman que se forma por hidrogenación. En su caso, obtienen esta conclusión porque trabajan con reactores de aleaciones ricas en Ni. Este metal cataliza esas reacciones de hidrogenación y por ello esta ruta predomina en la formación de benceno (Goodwin et al., 2009; Guo et al., 2012).

Finalmente, Guan et al., en sus estudios de gasificación supercrítica de fenol catalizada con Ru/CeO_2 , también defienden que el fenol es hidrogenado (*ecuación 3.7*) pero los compuestos obtenidos en su investigación son diferentes: ciclohexanona y ciclohexanol (Guan et al., 2016).



iii) Apertura de anillo fenólico y gasificación

Varios son los autores que en sus trabajos explican que el fenol puede ser directamente gasificado (DiLeo et al., 2007; Guan et al., 2016; Huelsman et al., 2012, 2013; Yong et al., 2013, 2014).

Las reacciones identificadas se muestran en la *ecuación 3.8* (que aparece en los trabajos del grupo del Profesor Savage (DiLeo et al., 2008; DiLeo et al., 2007)) y *ecuación 3.9* (Guan et al., 2016):



Los autores no profundizan en este proceso, pero es evidente que tiene que existir un paso intermedio en el que el fenol se degrade a otros productos más sencillos y por tanto más fácilmente gasificables. Esa etapa es la apertura del anillo fenólico. Los componentes de la apertura se generan cuando se produce la escisión del anillo aromático por hidrólisis o ataque radicalario (Gopalan et al., 1994, 1995; Xu et al., 2011).

La apertura del anillo ha sido ampliamente investigada en el proceso de oxidación húmeda del fenol en condiciones supercríticas. Gopalan et al. son los primeros en encontrar indicios de esta reacción. Deducen que el anillo fenólico se abre y produce ácidos orgánicos que son posteriormente gasificados y transformados en CO_2 (Gopalan et al., 1994). Otros autores encuentran conclusiones semejantes. Xu et al., afirman que el anillo fenólico se abre por hidrólisis y ataques radicalarios generándose ácidos carboxílicos, alcoholes y cetonas que actúan como precursores en la formación definitiva de gas (Xu et al., 2011). Guan et al., encuentran que los productos de apertura del anillo son los ácidos oxálico y maleico (Guan et al., 2011b).

En cambio en los trabajos de GASC del fenol hay poca información sobre el tema. Yong et al. son los únicos que remarca la importancia como tal de la apertura del anillo de compuestos aromáticos en el mecanismo de la GASC del fenol. Indican que los productos obtenidos en la descomposición del fenol en ASC son similares a los obtenidos en el estudio de oxidación en ASC por lo que la apertura de anillo conduce a la formación de los ácidos orgánicos, fórmico y acético, que son los precursores de la gasificación.

3.2.1.2. *Reacciones en las que participan los productos obtenidos en la degradación del fenol*

Como ya se ha comentado, las reacciones primarias en las que el fenol participa como reactivo parecen ser varias y diferentes en función de los estudios consultados, dando lugar a múltiples productos. Esos productos se forman en un ambiente altamente reactivo como es el ASC y como consecuencia experimentan algunas de las siguientes reacciones:

i) Polimerización

Una primera vía de reacción es el acoplamiento de radicales para formar dímeros o trímeros. Los radicales libres producidos en la descomposición del fenol a altas temperaturas se combinan entre sí o atacan a las moléculas de fenol para formar polímeros. En los trabajos encontrados se encuentran diferentes productos de polimerización en función de las condiciones de gasificación.

Los resultados obtenidos por el grupo del Profesor Savage, muestran la polimerización como una de las reacciones principales. En todos sus trabajos encuentran como producto mayoritario el dibenzofurano (DiLeo et al., 2007; Huelsman et al., 2012, 2013) y a medida que evolucionan en sus investigaciones muestran la presencia de otros polímeros minoritarios.

El dibenzofurano se forma directamente a partir de la combinación del fenol con el radical fenoxi en la posición orto seguida de una deshidratación intramolecular (Born et al., 1989; Huelsman et al., 2012, 2013; Wiater et al., 2000). Los datos reflejan que a medida que transcurre la reacción, el dibenzofurano formado comienza a desaparecer. Los autores sugieren que el polímero se consume porque participa como reactivo en otras reacciones de polimerización y además experimenta descomposición térmica, generando naftaleno, fenantreno y antraceno.

Los polímeros minoritarios más importantes son el bifenilo y el fenilfenol (DiLeo et al., 2007; Huelsman et al., 2012) formados por la combinación de dos moléculas de benceno y la combinación de fenol con el benceno, respectivamente. Estos compuestos son incluidos en el mecanismo que esos autores plantean denominándolos “productos gasificables” (Huelsman et al., 2013)

Yong et al., al igual que Hueslman et al., también encuentra el naftaleno como producto de la polimerización. Defienden su formación vía radicalaria a través del benceno pero especifican que estas reacciones de polimerización son minoritarias en la descomposición del fenol (Yong et al., 2013).

En el caso de Guan et al., al utilizar el catalizador Ru/CeO₂ se suprime la formación de dímeros como el dibenzofurano y los hidrocarburos aromáticos policíclicos observados en los trabajos anteriores. Los radicales fenoxi son absorbidos en la superficie de Ru antes de que estos reaccionen con el agua o el H₂ presente, impidiendo la formación de esos polímeros. Esto no sucede cuando el catalizador es Ni ya que es incapaz de inhibir la formación de dímeros y de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Guan et al., 2011b).

ii) Gasificación

Las múltiples etapas implicadas en la degradación del fenol generan compuestos que son susceptibles de ser gasificados por la acción del ASC. Entre ellos, se encuentran los ya citados ácidos orgánicos, compuestos cíclicos con un único anillo (ya sean aromáticos o no) y algunos polímeros.

Por ejemplo, la apertura de anillo antes comentada conduce a productos intermedios, como el ácido fórmico y acético, que son gasificados a H₂, CO₂ y CO (Yong et al., 2013). Para Huelsman se produce la gasificación de lo que ellos denominan “productos gasificables”, entre los que se encuentran el bifenilo y el fenilfenol, mediante reacciones de deshidrogenación, descarbonilación y la escisión pirolítica de enlaces (Huelsman et al., 2012). Otros productos intermedios mayoritarios como el benceno (DiLeo et al., 2007; Goodwin et al., 2009; Yong et al., 2013, 2014), el ciclohexano (Guo et al., 2012), el ciclohexanol y la ciclohexanona (Guan et al., 2016) también son gasificados dando lugar a H₂, CO₂, CO y CH₄.

iii) Carbonización

Los productos obtenidos en la GASC del fenol no sólo dan lugar a una corriente de gases o quedan disueltos en el agua, sino que también se forman residuos sólidos de base carbonosa.

Existen algunas discrepancias a la hora de explicar el origen de estas partículas carbonizadas. En los primeros trabajos de GASC del fenol, DiLeo et al., a 600-700 °C, no observan formación de carbonizado en los reactores (DiLeo et al., 2007) pero en trabajos posteriores del grupo, sí detectan la presencia del mismo (Huelsman et al., 2012). Por su parte, Yong et al., cuya temperatura máxima de trabajo es mucho menor que la de los autores previos, también encuentran restos de carbonizado (Yong et al., 2013).

Ambos trabajos están de acuerdo en que los radicales fenoxi se acoplan y polimerizan, siendo los polímeros generados los precursores de la formación de carbonizado (Huelsman et al., 2012; Yong et al., 2013). La diferencia entre estos trabajos radica en los productos

intermedios que consideran como principales precursores del carbonizado: Hueslman et al. afirman que es el dibenzofurano y otros dímeros fenólicos (Huelsman et al., 2012) mientras que Yong et al., considera que es el naftaleno (Yong et al., 2012). Este trabajo asegura que la formación de carbonizado es una de las vías principales en la descomposición del fenol (Yong et al., 2013) ya sea directamente a través del fenol, a partir del benceno formado o de los productos intermedios obtenidos (naftaleno y otros productos líquidos).

Guan et al., al utilizar el catalizador Ru/CeO₂, suprime la formación de estos precursores como el dibenzofurano y los hidrocarburos aromáticos policíclicos y por tanto evita la formación de carbonizado en gran medida (Guan et al., 2016).

3.2.1.3. Otras reacciones

La corriente gaseosa generada en la gasificación supercrítica del fenol contiene H₂, CO, CO₂ y CH₄. La presencia de CO, un gas susceptible de participar como reactivo en varios procesos, en el seno del medio supercrítico, provoca que tengan lugar más reacciones que se suman a las previamente descritas.

El CO puede reaccionar con las moléculas de agua en exceso para generar CO e H₂, reacción de intercambio gas-agua, *ecuación 3.10*:



Diferentes indicios encontrados en varias investigaciones confirman que esta reacción tiene lugar en este sistema (DiLeo et al., 2007; Goodwin et al., 2009; Guan et al., 2016; Huelsman et al., 2012, 2013).

Por otra parte, el CO también podría reaccionar con el H₂ generado en otras reacciones, tal y como refleja el equilibrio de metanación, *ecuación 3.11*:



Los trabajos publicados por Huelsman et al. niegan que esta reacción ocurra en este entorno, pero otros autores han encontrados datos que contradicen esta afirmación y defienden la formación de CH₄ por esta ruta (DiLeo et al., 2007; Guan et al., 2016; Goodwin et al., 2009).

Estas reacciones han sido estudiadas en sistemas aislados en otros trabajos. De esta forma se han profundizado en los mecanismos que las rigen y se ha entendido cómo les afectan diferentes variables experimentales. Los estudios focalizados en esas reacciones

permitirán extrapolar las condiciones allí obtenidas a un sistema tan complejo como el fenol-agua.

i) Reacción de intercambio gas-agua: condiciones sub y supercríticas

En condiciones de vapor, esta reacción (*ecuación 3.10*) es exotérmica y en general muy lenta. Por esta razón el reformado del CO con vapor debe llevarse a cabo en reactores catalíticos que convierten el CO en H₂ y CO₂ (Navarro et al., 2007)

En condiciones supercríticas, la reacción no se comporta como exotérmica porque el mecanismo de reacción cambia de iónico a radicalario, razón por la cual la velocidad de reacción es mucho mayor que con vapor y además aumenta con la temperatura (Holgate et al., 1992; Lee et al., 2002).

Los autores también prestan especial atención a la importancia que la presión y la formación de agregados o clúster tienen en el proceso.

Helling et al. (Helling et al., 1987) sugieren que debido a que en la región supercrítica el número de puentes de hidrógeno que presenta el H₂O es limitado, ésta podría formar una estructura ordenada y aislada sobre las moléculas de soluto. Esa “caja” estabilizaría la existencia de radicales y/o estados de transición y promovería la reacción entre las moléculas de soluto y las de disolvente. No obstante, también hay que tener en cuenta que esos clúster/cajas pueden actuar como un obstáculo que dificulta el movimiento de los reactivos, lo que puede ralentizar la velocidad de la reacción.

En su estudio teórico, Melius et al. (Melius et al., 1990) reportan que el ASC puede actuar como agente solvatante y catalizador de la reacción y proponen que la reacción tiene lugar en dos etapas, siendo el ácido fórmico el compuesto intermedio. A través de cálculos termodinámicos, encuentran que la energía de activación de ambas etapas disminuye cuanto mayor es el número de moléculas de agua que participan en el estado de transición, fenómeno favorecido por la presión.

Rice et al., (Rice et al., 1998) analizan de forma conjunta el efecto de los clúster y de la presión en la reacción. La teoría del estado de transición, *ecuación 3.12* afirma que la magnitud y el signo del volumen de activación ΔV^\ddagger (diferencia entre el volumen molar parcial del complejo activado y la suma de los correspondientes a los reactivos) determina la relación entre la presión y la constante de velocidad de la reacción, k .

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right) = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

En la reacción de intercambio gas-agua, el ASC se incorpora a la estructura del estado de transición o bien lo estabiliza a través de fuerzas electrostáticas solvatantes. Por lo tanto ΔV^\ddagger es negativo y la velocidad de la reacción aumenta con la presión, al menos hasta que la densidad del sistema se aproxime a la del clúster. Hallan el número de moléculas de agua que forman parte del complejo activo en el estado de transición y estudian cómo afecta la presión y la temperatura a dicho número. A pesar de la aceleración que esta reacción experimenta en la región supercrítica, concluyen que incluso a 600 bar y 520 °C, la velocidad sigue siendo menor a la de los procesos catalíticos de reformado con vapor.

ii) Reacción de metanación

Paralelamente a esta reacción también tienen lugar otra reacción secundaria, en la que se genera otro producto mayoritario que es el CH₄, la reacción de metanación (*ecuación 3.11*).

Se trata de una reacción exotérmica ya que bajas temperaturas favorecen el rendimiento de reacción y la concentración de CH₄ disminuye a medida que el agente gasificante se calienta.

El equilibrio de metanación no se ha estudiado nunca de manera aislada a muy altas presiones, aunque se ha observado que su grado de conversión aumenta con el aumento de la presión en los intervalos de 1 a 30 bar (Kang et al., 2013) y de 1 a 100 bar (Gao et al., 2012).

En otros sistemas complejos heterogéneos se ha observado el mismo efecto con la presión. Por ejemplo, en el sistema de carbono-ASC, en el intervalo de presiones de 120 a 1050 bar (Lin et al., 2001) o en trabajos más recientes de este grupo de investigación, en el intervalo de 1 a 1000 bar (Martin-Sanchez, 2014; Martin-Sanchez et al., 2016). En todos ellos concluyen que la formación de CH₄ aumenta con la presión.

Por otro lado, hay que señalar que la reacción de metanación puede acelerarse en presencia de catalizador. Sabatier et al fue el primero en descubrir que el níquel cataliza la reacción entre el CO y el H₂ para formar H₂O y CH₄ (Sabatier et al., 1902). Otros metales como el rutenio, el iridio y el rodio también son buenos catalizadores de esta reacción (Rönsch et al., 2016). En el caso de la GASC del fenol, los trabajos que defienden que esta reacción sí tiene lugar, afirman que se ve beneficiada por la presencia de algunos metales como el níquel (DiLeo et al., 2007; Goodwin et al., 2009) o rutenio (Guan et al., 2016).

3.2.2. Análisis del efluente gaseoso

Las corrientes que abandonan el reactor de GASC de fenol se descomprimen y separan en dos fases: corriente gaseosa y corriente líquida.

El primer paso del estudio de las corrientes gaseosas generadas es la identificación de las especies que se producen en la gasificación, es decir, el análisis cualitativo. Una vez identificadas, se podrán conocer la concentración de cada una de ellas en la mezcla gaseosa producida.

Las *figuras 3.13* y *3.14* muestran los espectros de masas de los gases generados en la gasificación del fenol a 700 °C. Estos espectros fueron repetidos para diferentes presiones, caudales y tiempos de residencia y se comprobó que los picos detectables eran siempre los mismos, aunque la intensidad variaba en función de las condiciones de la gasificación.

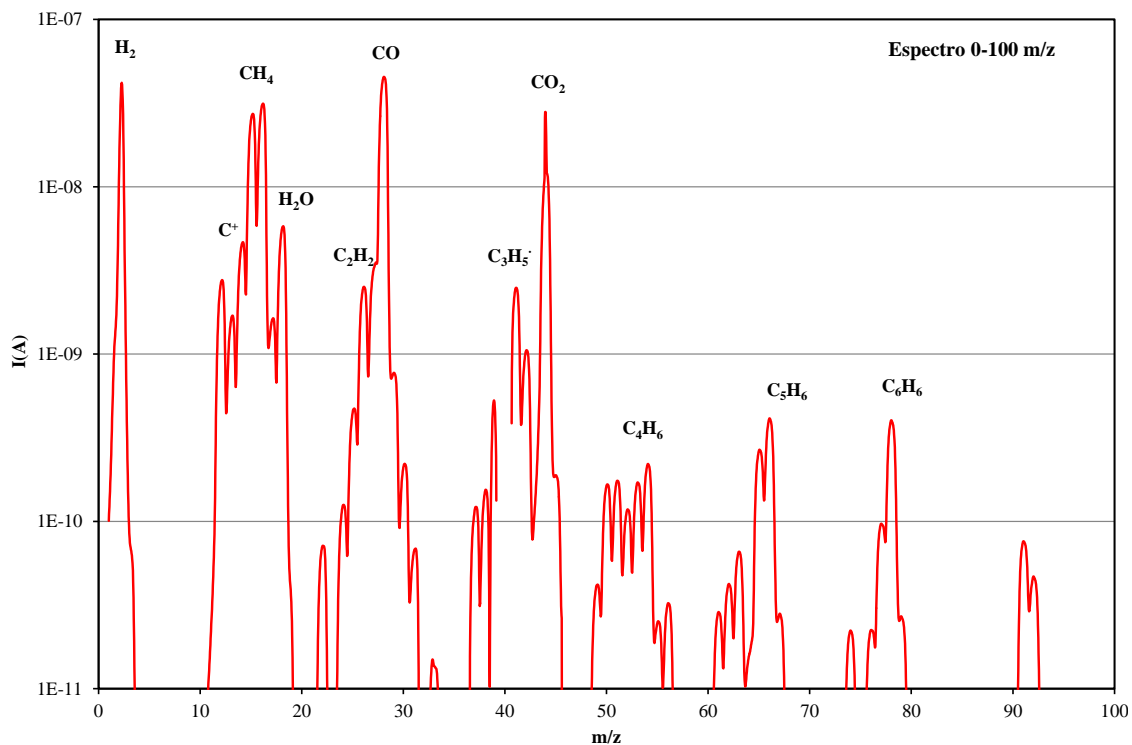


Figura 3.13.- Espectro de masas de los gases generados en la gasificación del fenol a 700 °C con ASC y vapor para una relación de m/z desde 0 a 100.

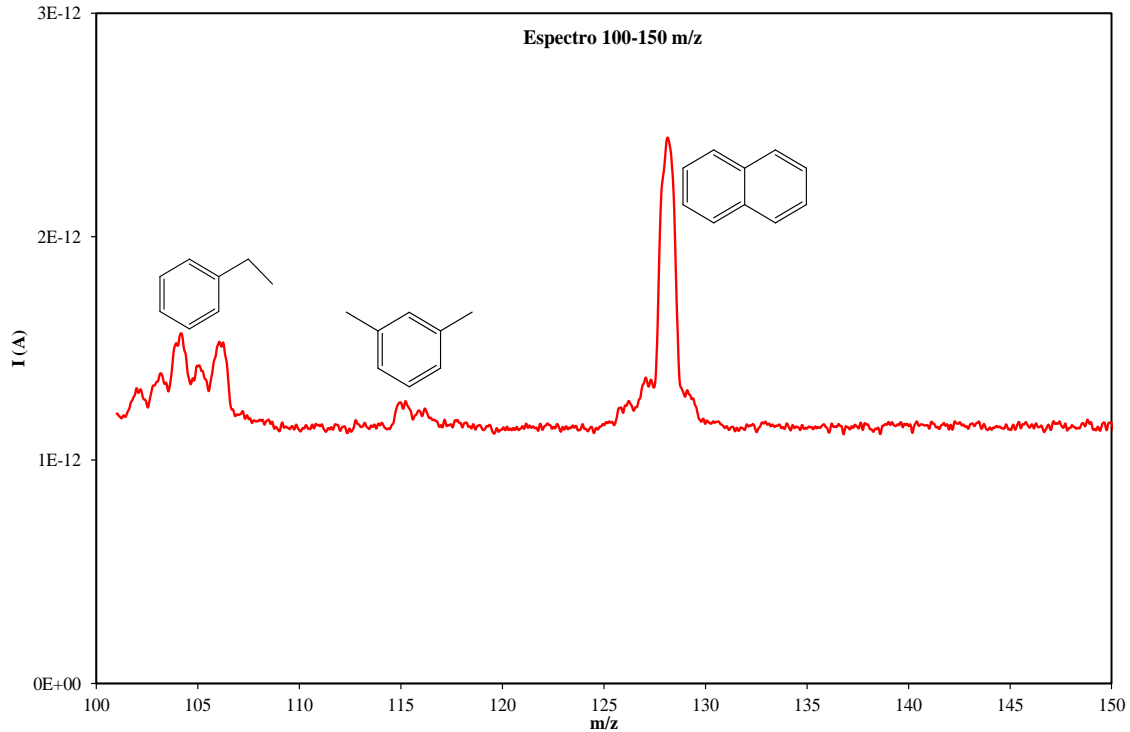


Figura 3.14.- Espectro de masas de los gases generados en la gasificación del fenol a 700 °C con ASC y vapor para una relación m/z desde 100 a 150.

La *tabla 3.8* muestra las especies que pueden asociarse a cada pico. La intensidad asociada a cada pico puede ser la suma de las señales producidas por varios gases o sus fragmentos porque la instalación empleada carece de columnas cromatográficas u otros aparatos que separen las especies que se generan.

Tabla 3.8.- Picos m/z que aparecen en el espectro de masas de la mezcla gaseosa generada en la gasificación del fenol a 700 °C con ASC y vapor, junto con las especies a las que están asociados.

m/z	Especie	m/z	Especie
2	H ₂	44	CO ₂
12	C ⁺	50-52	C ₄ H ₆ -Grupos C ₄
16	CH ₄ o fragmentos de hidrocarburos	61-65	C ₅ H ₆ - Grupos C ₅
18	H ₂ O	73-79	C ₆ H ₄ O- Grupos C ₆
26	C ₂ H ₂	106	C ₈ H ₁₀
28	CO, N ₂ , o CO ₂	128	C ₁₀ H ₈
41	C ₃ H ₅ ·		

Un análisis detallado del espectro, permite llegar a las siguientes conclusiones:

- No hay O₂ en el sistema de análisis puesto que no aparece el pico m/z 32. Este dato confirma que no entra aire en el circuito y permite descartar que el N₂ esté participando en la señal del pico 28 (14+14). La intensidad de ese pico es la suma de las señales producidas por el CO y por el fragmento CO[·] procedente del CO₂. Para diferenciar la aportación del CO₂ y del CO a ese pico se realizó un calibrado previo del espectrómetro.
- El pico m/z 16 está originado prácticamente en exclusiva por el CH₄. Los gases que pueden generar radicales que participen en esa señal masa-carga (los asociados a los picos 29, 30, etc...) presenta intensidades mucho más bajas. A esto hay que añadir que la intensidad de señal que producen esos posibles fragmentos será aún menor, siendo despreciables frente a la del CH₄.

El elevado número de gases producidos dificulta el análisis cuantitativo de todos ellos en cada experimento. Se estableció el criterio de que sólo se analizaría la concentración de aquellos gases cuya señal fuese como máximo 50 veces inferior a la del producto mayoritario. Por tanto, los gases analizados son el H₂, CO, CO₂ y CH₄.

La identificación de esos gases como mayoritarios concuerda con lo reportado en otros trabajos en los que también obtienen y analizan H₂, CO, CO₂ y CH₄ como productos principales (DiLeo et al., 2008; DiLeo et al., 2007; Goodwin et al., 2009; Guan et al., 2016; Huelsman et al., 2012, 2013). Algunas diferencias se encuentran en otros estudios que trabajan a temperaturas inferiores (400-600 °C) y con catalizadores. Guan et al., catalizan la gasificación con Ru/CeO₂ y solo detectan H₂, CO₂ y CH₄ (Guan et al., 2016); Gokkaya et al., emplean K₂CO₃ y detectan esos mismos tres gases, junto con hidrocarburos C₂-C₄ (etano, eteno, propano y butano) (Selvi Gökkaya et al., 2015).

También es necesario señalar que en el espectro aparecen los gases procedentes de la pirólisis, CO y C₆H₆, el radical C₆H₅O, C₅H₅, etc, pero son productos minoritarios frente al H₂, CO, CO₂ y CH₄. Esto indica que, aunque está teniendo lugar este fenómeno, la pirólisis es un proceso minoritario frente a la gasificación.

3.2.2.1. Porcentaje gasificado

Una vez conocidas las especies que van a ser analizadas, se estudia la influencia que las condiciones de gasificación tienen en su concentración y en el caudal de gas producido y de esta forma se puede determinar el porcentaje gasificado en cada caso.

El intervalo de presiones ensayado comienza en vapor a presión atmosférica, pasa por el punto crítico (221 bar) y se adentra en la región supercrítica hasta alcanzar los 1000 bar. Hay que remarcar la importancia de la amplitud del intervalo y de las altas presiones ensayadas en este estudio. En el resto de trabajos (Castello et al., 2015; DiLeo et al., 2007; Guan et al., 2016; Guan et al., 2011a; Guan et al., 2011b; Huelsman et al., 2012, 2013; Selvi Gökkyaya et al., 2015; Yong et al., 2013, 2014) se investigan intervalos de presión desde 230 hasta 485 bar encontrándose la máxima presión estudiada en los trabajos de DiLeo et al., en la que realizan la GASC de una mezcla de fenol más glicina a 486 bar (DiLeo et al., 2008). Es decir, la presión alcanzada en este trabajo duplica la máxima investigada hasta la fecha y el intervalo que hemos abarcado es cuatro veces mayor que el más amplio analizado previamente. La amplitud de este intervalo permite mostrar la fuerte influencia que la presión ejerce en la gasificación.

El efecto de la presión y del tiempo de residencia en el porcentaje de gasificación de fenol a 700 °C está representado en la *figura 3.15*:

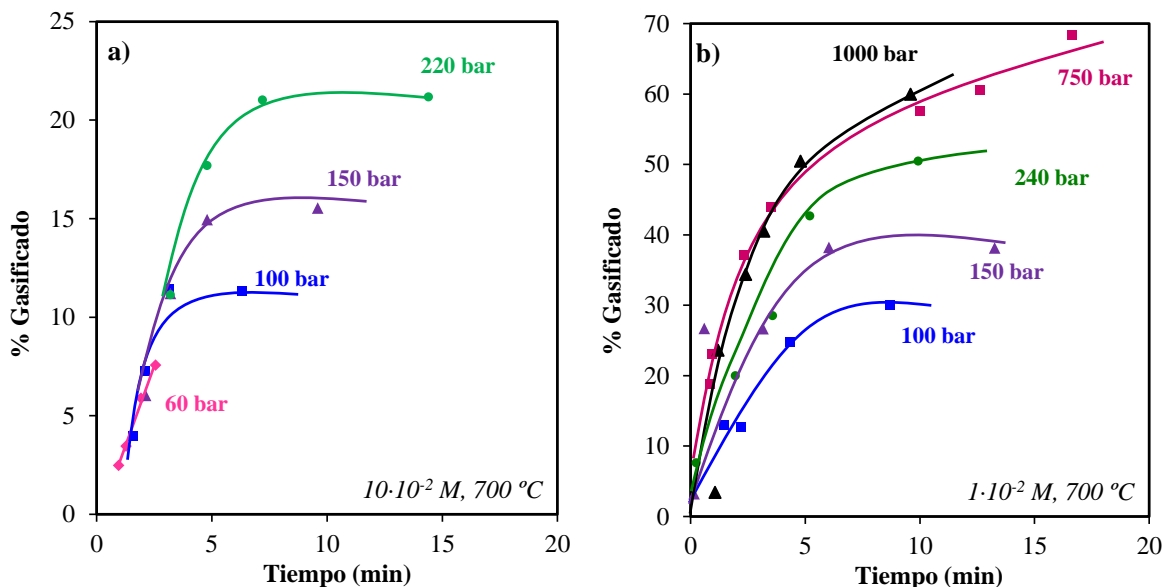


Figura 3.15.- Efecto de la presión y del tiempo de residencia en el porcentaje de gasificación de fenol a 700 °C para una concentración inicial de: **a)** $10 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones 60-220 bar, **b)** $1 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones 100-1000 bar.

El estudio se inicia comprobando que para esta temperatura no se produce la gasificación del fenol en condiciones de presión atmosférica.

En ambas figuras se observa la gran influencia de la presión en el proceso a 700 °C.

Independientemente de la concentración de la disolución de fenol, el porcentaje de gasificación crece con la presión al comprimir el vapor desde 60 a 220 bar, y sigue aumentando con la presión en la región supercrítica hasta 750 bar. Sin embargo, al comprimir por encima de 750 bar no se observan diferencias significativas, obteniéndose similares porcentaje de gasificación a 750 y 1000 bar. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Huelsman et al., que indican que los rendimientos de producción de gas tienden a crecer cuando se incrementa la densidad del agua, porque se facilita la descomposición de las moléculas fenólicas (Huelsman et al., 2012), aunque hay que remarcar la gran diferencia en el intervalo de presiones que ellos utilizan (275 a 485 bar). Los estudios de DiLeo et al., contradicen esto indicando que hay una densidad/presión óptima para la gasificación del fenol puesto que al comprimir el ASC desde 229 a 275 bar encuentran un aumento del porcentaje de gasificación, pero al pasar a 489 bar se produce un descenso. Sin embargo, estos autores no ofrecen ninguna explicación a este comportamiento (DiLeo et al., 2007).

Los resultados encontrados en este trabajo pueden explicarse debido a los fuertes cambios que experimenta el agua en su estructura y propiedades con las variaciones de presión. El comportamiento del agua en estado supercrítico y en estado vapor es bastante diferente. La estructura del agua líquida cambia progresivamente con la temperatura y la presión. La estructura altamente ordenada de este fluido en estado líquido es el resultado de una red infinita de enlaces de hidrógeno. En general, estos enlaces tienden a romperse y su número disminuye a medida que aumenta la temperatura y disminuye la presión. Cuando se alcanza el punto crítico, una pequeña fracción de esa red de enlaces aún no ha desaparecido. Como consecuencia, la estructura del ASC es más ordenada que la del vapor pero mucho menos ordenada que la del agua líquida.

Los cambios en el número de enlaces de hidrógeno provocan que la constante dieléctrica del agua también varíe (Uematsu et al., 1980). Por esta razón, cuando hay un soluto presente en el agua y se modifica la presión y/o la temperatura, las interacciones moleculares agua-soluto y agua-agua sufren fuertes modificaciones. Una clara manifestación de las diferentes interacciones que se manifiestan en función de las condiciones experimentales es la capacidad del agua en estado supercrítico para formar agregados de moléculas conocidos como clústers. Dichos agregados también pueden formarse sobre las moléculas de soluto, pudiendo llegar a producirse una reacción entre el soluto y las moléculas de clústers.

Por otro lado, la respuesta de una reacción no-iónica a los cambios en el número de enlaces de hidrógeno (esto es, a los cambios en la constante dieléctrica) depende de la diferencia de polaridad entre los reactivos y el estado de transición. La teoría del Estado de Transición muestra esa dependencia desde un punto de vista formal, *ecuación 3.13*:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right) = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} = -\frac{(v_{\text{complejo activado}} - v_{\text{reactivos}})}{RT} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

En concreto, si el estado de transición es más polar que los reactivos, la velocidad de la reacción aumentará con la presión ($v_{\text{reactivos}} > v_{\text{complejo activado}}$). En medios altamente compresibles como es el caso de los fluidos supercríticos, los valores de los volúmenes de activación son muy altos y dependen fuertemente de la presión. La compresión del sistema provoca la incorporación de más moléculas de agua al clúster y el complejo activado se va estabilizando progresivamente. Es decir, $v_{\text{complejo activado}}$ es cada vez menor y el valor de ΔV^\ddagger es cada vez más negativo, con lo que la velocidad de la reacción aumenta con la presión.

En definitiva, los datos de la *figura 3.15* sugieren que los cambios experimentados por la estructura del agua a medida que es comprimida facilitan la transformación de los reactivos en productos, obteniéndose mayores porcentajes de gasificación para las mayores presiones. Este fenómeno también se ha observado en otras investigaciones del grupo en las que se gasificaron materiales carbonosos con vapor y ASC en el mismo intervalo experimental de presiones que el investigado en este trabajo (Martin-Sanchez, 2014; Martin-Sanchez et al., 2016).

El comportamiento a altas presiones, 750 y 1000 bar, sólo difiere ligeramente al pasar de una presión a otra, hecho al que no se puede dar una explicación inmediata y que no ha sido observado con anterioridad. A pesar de la diferencia de presión, sólo existe una ligera diferencia entre ellas. Es decir, parece que la gasificación tiende a detenerse. Existen dos posibles explicaciones para este comportamiento. Por un lado, que la densidad global del fluido se iguale a la densidad del clúster, con lo que $v_{\text{reactivos}} \approx v_{\text{complejo activado}}$. ΔV^\ddagger tenderá a cero y, de acuerdo con lo reflejado en la *ecuación 3.13*, $(\delta \ln k / \delta P)$ también, con lo que no habría variación de la velocidad con la presión. Por otro lado, también se pueden estar produciendo aumentos puntuales/localizados de la concentración de productos alrededor de las moléculas de fenol, lo que produciría la inhibición de su gasificación.

Sería interesante estudiar el comportamiento aumentando la presión por encima del límite superior ensayado para observar lo que sucede: si el porcentaje de gasificación se detiene definitivamente o si alcanza un máximo y luego disminuye. Con ello, se podría dar una explicación al comportamiento observado en la *figura 3.15*. Si la gasificación

simplemente se detuviese, indicaría la igualdad de las densidades del fluido y el clúster, por lo que no habría variación de la velocidad con la presión. En cambio si describiese un máximo y posteriormente disminuyese, probablemente se esté dando un efecto conjunto en el que la igualdad de las densidades clúster-fluido implicarían que la velocidad no dependiese de la presión pero la inhibición provocada por los productos provocaría que el proceso se ralentizase.

La *figura 3.15* también recoge la evolución de la gasificación con el tiempo de residencia. Se observa en ambas gráficas que el porcentaje gasificado aumenta de forma notable en los instantes iniciales hasta llegar a una meseta donde se estabiliza y la gasificación no prosigue. El valor alcanzado en esta meseta se mantiene por mucho que se aumente el tiempo de residencia a bajas presiones. Para altas presiones no se llega a ver la meseta para los tiempos de residencia ensayados aunque se intuye que probablemente sea el mismo comportamiento.

Las mayores concentraciones iniciales de fenol en los instantes iniciales, explican que la gasificación sea más rápida al inicio y luego se vaya ralentizando a medida que transcurre el proceso. A medida que avanza el proceso, la gasificación se ralentiza progresivamente y finalmente se detiene sin llegar a gasificar el fenol por completo. La ralentización ocurre antes a baja presión, y en esas condiciones los porcentajes finales alcanzados son menores. La explicación a este fenómeno se describe más adelante.

3.2.2.2. *Concentraciones de los gases*

i) CO y CO₂

La *figura 3.16* recoge la evolución de las concentraciones de CO y CO₂ producidas durante la gasificación del fenol a 700 °C para diferentes presiones y tiempos de residencia.

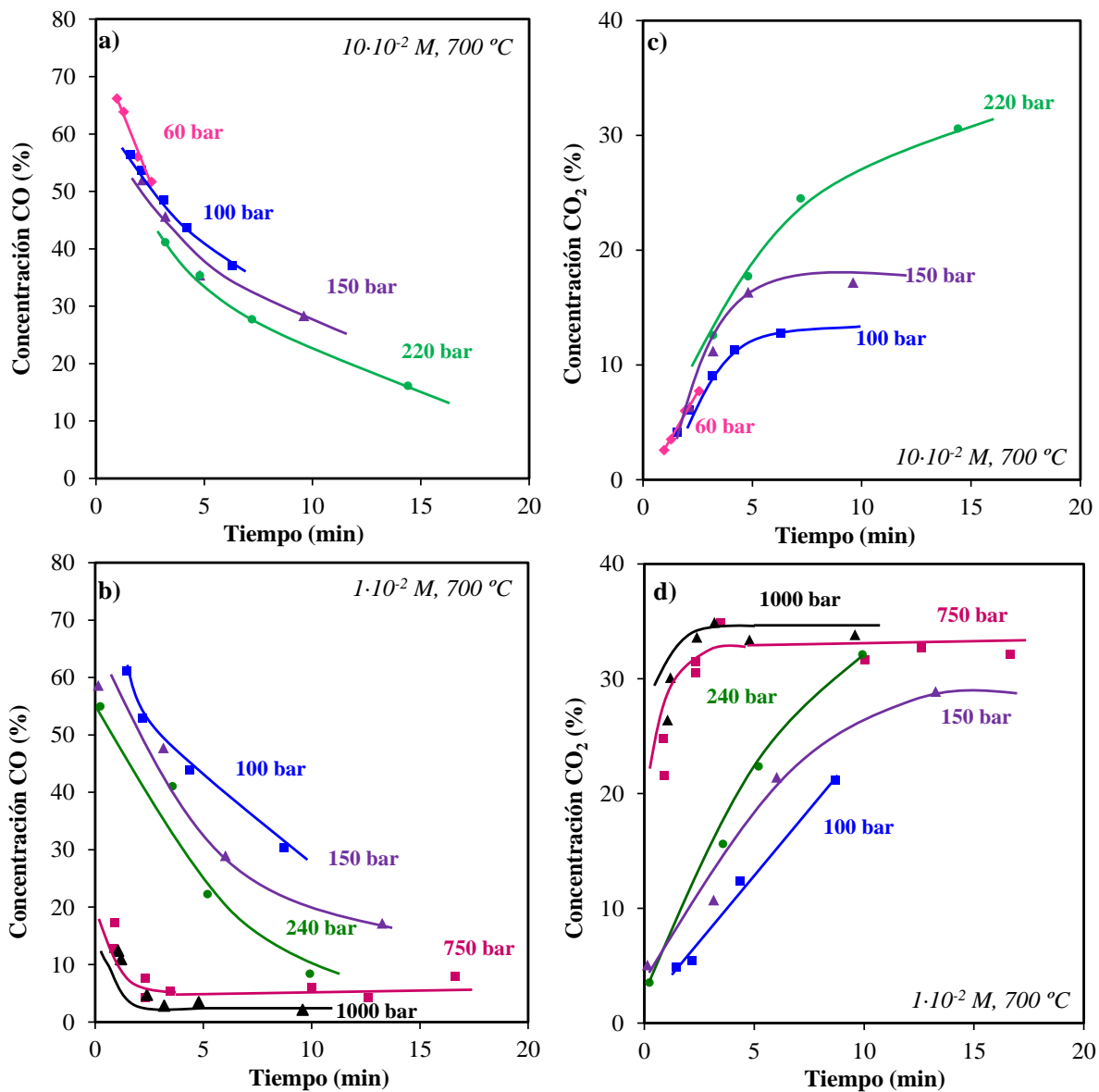


Figura 3.16.- Efecto de la presión y del tiempo de residencia en las concentraciones de CO para una concentración inicial de fenol de: **a)** $10 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones de 60-220 bar, **b)** $1 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones de 100-1000 bar; y CO₂ para una concentración inicial de fenol de **c)** $10 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de 60-220 bar, **d)** $1 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de 100-1000 bar.

Debido a las altas temperaturas utilizadas, el proceso de pirólisis también contribuye a la formación de CO pero, como hemos visto en un apartado anterior, lo hace de forma minoritaria.

Las *figuras 3.16-a y 3.16-b* muestran que, en líneas generales, la concentración de CO disminuye con la presión en todo el intervalo ensayado, independientemente de la concentración de fenol. A bajas presiones, no hay grandes diferencias entre 60 y 100 bar. A medida que se aumenta la presión, a 150 y 220 bar, las diferencias se acentúan. En la *figura 3.16-b*, se muestra cómo de 150 a 240 bar hay un ligero descenso, mientras que se produce un cambio brusco al pasar de 240 bar a altas presiones, 750 y 1000 bar. Nuevamente, no se observan diferencias significativas al comprimir por encima de 750 bar.

En las *figuras 3.16-a y 3.16-b* también se observa que la concentración de CO disminuye con el tiempo de residencia. La concentración de CO es máxima al inicio y va disminuyendo a medida que transcurre la gasificación, existiendo algunas diferencias en función de la presión. A 750 y 1000 bar, casi todo el CO se consume en menos de 5 minutos y por tanto su concentración describe una meseta próxima a cero tras el descenso inicial. En condiciones subcríticas la concentración disminuye continuamente en el intervalo de tiempos ensayado pero no se alcanza la meseta. Probablemente lo hiciese si se pudiesen investigar mayores tiempos de residencia, aunque el valor final dependería de cada presión.

La concentración de CO₂, *figuras 3.16-c y 3.16-d*, experimenta la tendencia opuesta: aumenta con la presión y con el tiempo de residencia. Hay que señalar que en los instantes iniciales la concentración de CO₂ es la menor del intervalo de tiempo estudiado y va aumentando con el tiempo llegando a describir una meseta para tiempos de residencia suficientemente largos. En condiciones de alta presión, 750 y 1000 bar, aumenta aproximadamente un 15% y finalmente alcanza una meseta con un valor final en torno a 35%. A bajas presiones en los instantes iniciales, la concentración de CO₂ es cercana a cero pero aumenta continuamente con el tiempo, llegando a alcanzar valores del 30% en gasificaciones subcríticas de 15 min.

Las concentraciones en los instantes iniciales revelan información importante sobre los productos primarios de la reacción. En los instantes iniciales a bajas presiones la concentración de CO es mucho mayor que la de CO₂ mientras que a altas presiones, se observa el comportamiento contrario. Es decir, tanto el CO como el CO₂ son productos primarios de reformado del fenol, aunque la mayor formación directa de uno u otro depende de la presión.

Por otro lado, la evolución de las concentraciones de CO y CO₂ con el tiempo hace evidente que existe una relación directa entre ambas especies, relación que se puede explicar a través de la reacción de intercambio gas-agua, donde el CO se consume para dar CO₂.

Las diferencias observadas para las diferentes presiones, pueden explicarse en base a que la reacción intercambio gas-agua se comporta de diferente manera en condiciones supercríticas y en estado vapor. A bajas presiones, en estado vapor, el mecanismo que tiene lugar en esta reacción es iónico, siendo una reacción muy lenta. Por esta razón, la concentración de CO₂ sólo aumenta ligeramente con el tiempo y para presiones alejadas del punto crítico no alcanza valores elevados (*figura 3.16-c*).

En cambio, en condiciones de ASC el mecanismo de reacción cambia a radicalario. La conversión del CO a CO₂ e H₂ en condiciones supercríticas ha sido estudiado en investigaciones previas (Melius et al., 1990; Rice et al., 1998; Taylor et al., 2003). En ellas, se relaciona la aceleración de la reacción con la facilidad que tienen los fluidos supercríticos para formar clúster. Según estos autores la energía de activación del proceso disminuye al aumentar el número de moléculas de agua que participan en la formación del complejo activado. La incorporación progresiva de moléculas de agua al clúster estabiliza el complejo activado de forma gradual, provocando una disminución de su volumen molar parcial con la presión y en consecuencia, del volumen de activación de la reacción. En estas condiciones y en función de lo establecido en la Teoría del Estado de Transición, la reacción se acelera y el grado de conversión de CO aumenta. En resumen, el incremento de la conversión de CO con la presión en la región supercrítica se puede interpretar como el resultado del creciente número de moléculas de agua que entran a formar parte del complejo activado. Esto explica la disminución del CO y el aumento del CO₂ con el tiempo y por qué a altas presiones prácticamente el CO acaba desapareciendo. Aun así, en teoría, en estas condiciones, la reacción intercambio gas-agua debe seguir siendo una reacción lenta. En este punto hay que señalar que es posible que el níquel del reactor esté actuando como catalizador de esta reacción. Por esta razón, las conversiones alcanzadas pueden ser mayores que al emplear reactores de un material inerte. A pesar de emplearse tres reactores diferentes, los resultados son coherentes entre sí, revelando que el posible efecto catalítico es el mismo para los tres reactores.

Finalmente, hay que comentar que las figuras muestran que el porcentaje de CO disminuye hasta en un 40-50%, mientras que el de CO₂ aumenta como máximo un 20-25%. Si sólo tuviese lugar la reacción de intercambio gas-agua, el porcentaje CO consumido debería ser igual al porcentaje de CO₂ producido y esto no es así. Por ello, el CO también parece consumirse en otras reacciones.

ii) CH₄

El efecto de la presión y del tiempo de residencia en la concentración de CH₄ producido en la GASC del fenol a 700 °C viene recogido en la *figura 3.17*:

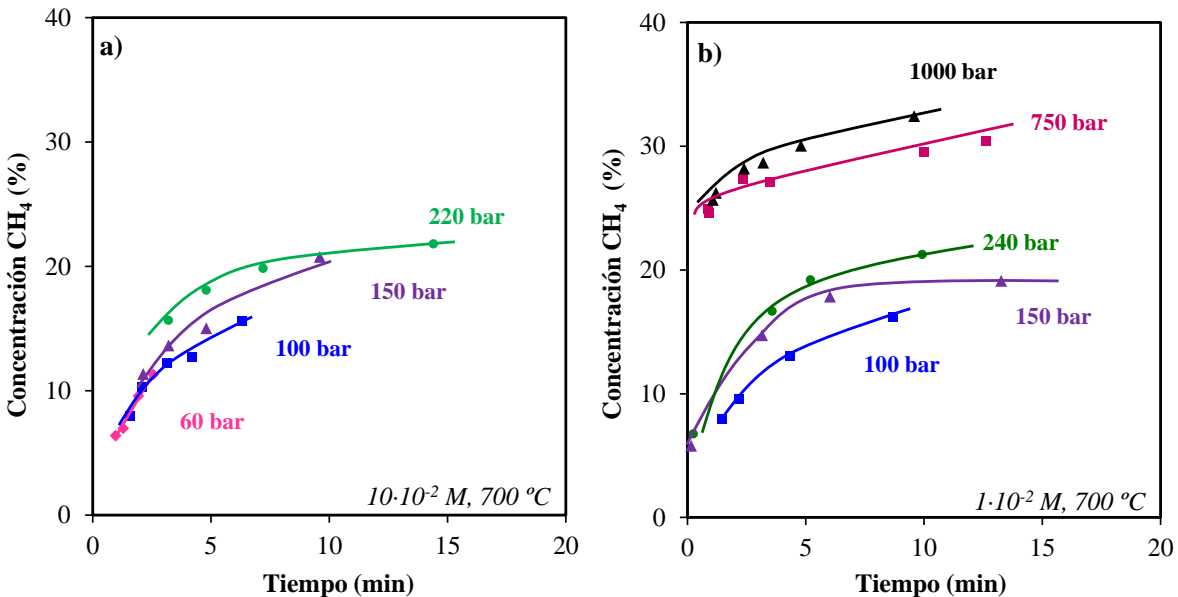


Figura 3.17.- Efecto de la presión y del tiempo de residencia en la concentración de CH₄ para una concentración inicial de fenol de: **a)** $10 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones de 60-220 bar, **b)** $1 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones de 100-1000 bar.

La concentración de CH₄ aumenta ligeramente con la presión al comprimir el vapor desde 60 a 220 bar. Una vez dentro de la región supercrítica aumenta significativamente al comprimir el ASC desde 240 a 1000 bar. En la *figura 3.17* también se observa que el porcentaje de CH₄ sólo aumenta ligeramente con el tiempo de residencia.

Nuevamente hay que distinguir la concentración de CH₄ al inicio de la gasificación y su posterior evolución con el tiempo. A bajas presiones (100, 150 y 240 bar), se observa que el porcentaje de CH₄ es bajo al inicio y que aumenta suavemente con el tiempo de gasificación en los primeros instantes hasta llegar a una meseta donde se estabiliza. A altas presiones (750 y 1000 bar) este valor inicial es notablemente mayor y aumenta ligeramente con el tiempo de residencia. Aunque la meseta no llegue a observarse para alguna de las presiones ensayadas, se intuye que probablemente se alcanzará para todas ellas.

En primer lugar, hay que señalar que la evolución de la concentración de CH₄ es similar a la del CO₂ y contraria a la del CO. La similitud de la evolución de la concentración de CH₄ con la del CO₂ indica una posible relación entre las concentraciones de CO y de CH₄.

Esto nos lleva a pensar que el CO puede estar interviniendo como reactivo en la formación de CH₄. De hecho, la disminución de la concentración de CO es equiparable a la suma de los incrementos que experimentan las concentraciones de CO₂ y CH₄.

Para explicar este comportamiento se han de tener en cuenta las reacciones en las que participa el CH₄. Una de las reacciones en las que se forma es la reacción de metanación. Parece poco probable que en este tipo de sistemas caracterizados por un fuerte exceso de agua, este mecanismo ejerza un papel muy significativo y se genere mucho CH₄. Por esta razón y a pesar de que esta reacción también puede estar siendo catalizada por el níquel del reactor, la conversión que alcanza es baja y por eso la concentración de metano sólo aumenta ligeramente con el tiempo.

De nuevo, los instantes iniciales ofrecen información sobre los productos primarios. A alta presión, la formación de CH₄ como producto primario es predominante, alcanzando concentraciones semejantes a las del CO₂. A bajas presiones también es un producto primario del reformado de fenol pero su formación es mucho menor.

iii) H₂

La influencia que la presión y el tiempo de residencia tienen sobre la concentración de H₂ está recogida en la *figura 3.18*.

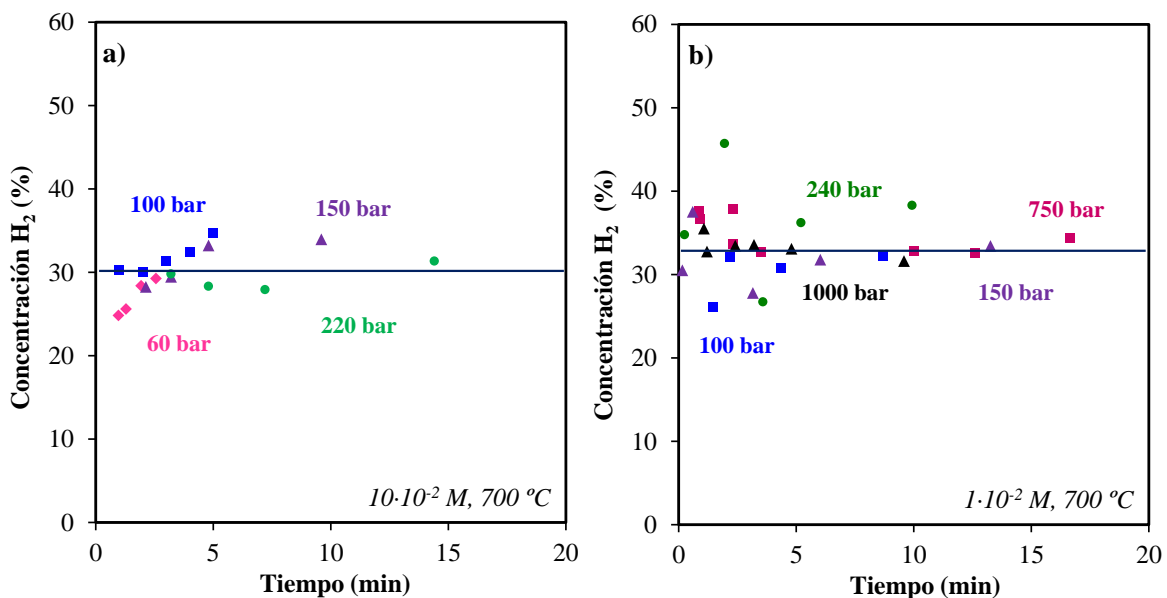


Figura 3.18.- Efecto de la presión y del tiempo de residencia en la concentración de H₂ para una concentración inicial de fenol de: **a)** 10·10⁻²M en el intervalo de presiones de 60-220 bar, **b)** 1·10⁻²M en el intervalo de presiones de 100-1000 bar.

La *figura 3.18* muestra que la concentración de H_2 no varía de forma apreciable ni con la presión ni con el tiempo de residencia en los intervalos ensayados. En concreto, la concentración se mantiene entre un 25 y un 35%.

El H_2 participa en varias reacciones dentro del proceso global, siendo las más importantes su formación directa en la reacción de reformado de fenol e indirecta en la reacción de intercambio gas-agua y su consumo en la reacción de metanación.

En un apartado anterior, hemos descrito cómo el CO se consume en la reacción de intercambio gas-agua generando CO_2 y H_2 . Teniendo en cuenta esos datos, se debería de observar un aumento de la concentración de H_2 con la presión y con el tiempo de residencia. Sin embargo, este aumento no se refleja en la *figura 3.18* lo que indica que el H_2 generado se ha de consumir en otras reacciones, como seguramente sea la formación de CH_4 . Además probablemente esté participando en otras reacciones como la apertura de anillo fenólico o su deshidroxilación e hidrogenación.

A pesar de que las concentraciones alcanzadas no son muy elevadas, esos datos implican que, gracias al proceso de GASC, estamos convirtiendo un contaminante en un combustible limpio y con gran potencial energético, el H_2 . Para poder evaluar esta cuestión desde un punto de vista más práctico, la *figura 3.19* muestra la evolución del rendimiento de producción de H_2 con la presión para gasificaciones de 5 min.

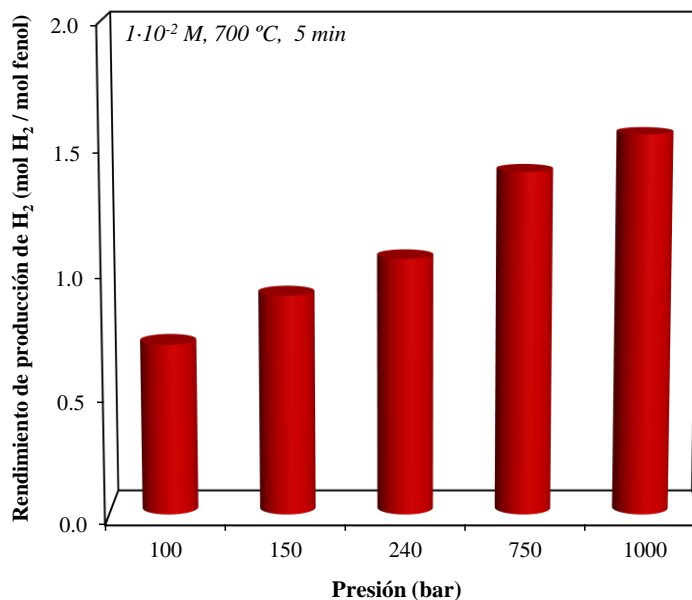


Figura 3.19.- Efecto de la presión en el rendimiento de producción de H_2 en la GASC del fenol, para una concentración inicial de $1 \cdot 10^{-2} M$ y un tiempo de residencia de 5 min en el intervalo de presiones desde 100 a 1000 bar.

A pesar de que la concentración de este gas es independiente de la presión, *figura 3.18*, el rendimiento de producción de H_2 aumenta con esta variable. Esta tendencia se debe a que la velocidad de gasificación sí que aumenta con la presión. Estos resultados coinciden con los encontrados en los estudios de Hueslman et al. a alta temperatura ($700\text{ }^\circ\text{C}$) y DiLeo et al. (DiLeo et al., 2007; Huelsman et al., 2013), que indican que el rendimiento aumenta con la densidad del agua (aumento de la presión). Es necesario analizar estos datos desde un punto de vista práctico. En concreto, y a pesar de las dificultades técnicas que implican, las GASC a 750/1000 bar resultan muy interesantes porque permiten transformar hasta un 50% del hidrógeno contenido en el contaminante en un combustible limpio y eficaz.

En resumen, el estudio de la concentración de estos cuatro gases aporta importante información sobre algunas de las rutas implicadas en la degradación y gasificación del fenol, mostradas en la *figura 3.20*:

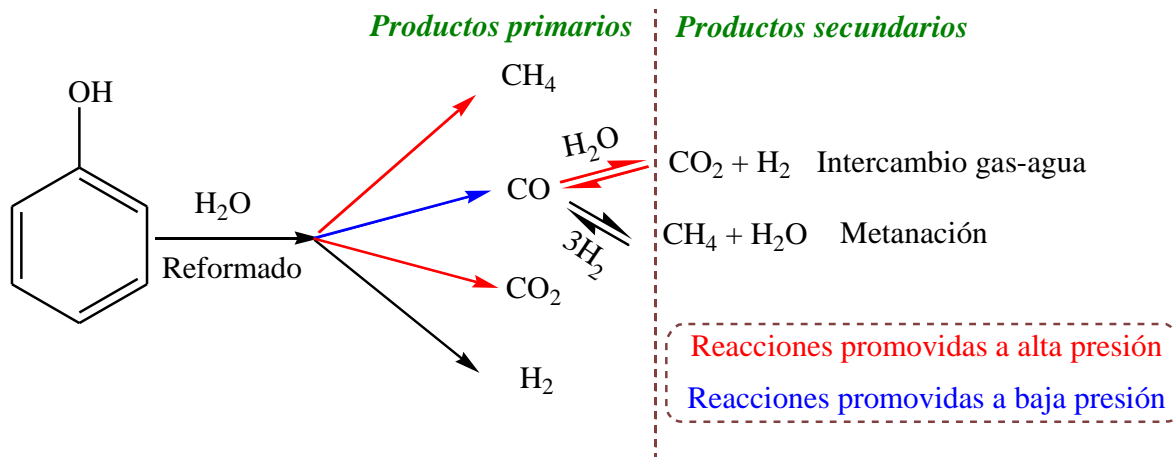


Figura 3.20.- Formación de CO_2 , CO , H_2 y CH_4 a partir del fenol a través del reformado y las reacciones de intercambio gas-agua y metanación.

3.2.3. Análisis del efluente líquido

Para completar el estudio de las rutas implicadas en la GASC de fenol y el efecto de las variables ensayadas en la velocidad de cada una de ellas, se recogieron y analizaron muestras de los efluentes líquidos generados en todos los experimentos realizados.

Una muestra típica es la que aparece en la *figura 3.21*:



Figura 3.21.- Muestra líquida recogida en la GASC del fenol a 700 °C.

A medida que se recogen estas muestras líquidas, se observa que su apariencia cambia en función de la presión y el tiempo de residencia en el reactor. Su aspecto varía desde muestras transparentes (la disolución original y muestras gasificadas a presiones elevadas durante mucho tiempo) a otras que presentan una fuerte coloración amarillenta como la observada en la *figura 3.21* (tiempos de gasificación intermedios). Teniendo en cuenta la aparición de esa coloración y la capacidad del fenol para absorber radiación ultravioleta, se decide realizar un primer estudio consistente en el análisis espectrofotométrico de las muestras.

3.2.3.1. Espectrofotometría UV-VIS

La *figura 3.22* muestra los espectros de absorción de la disolución acuosa de fenol original y de una de las muestras obtenidas:

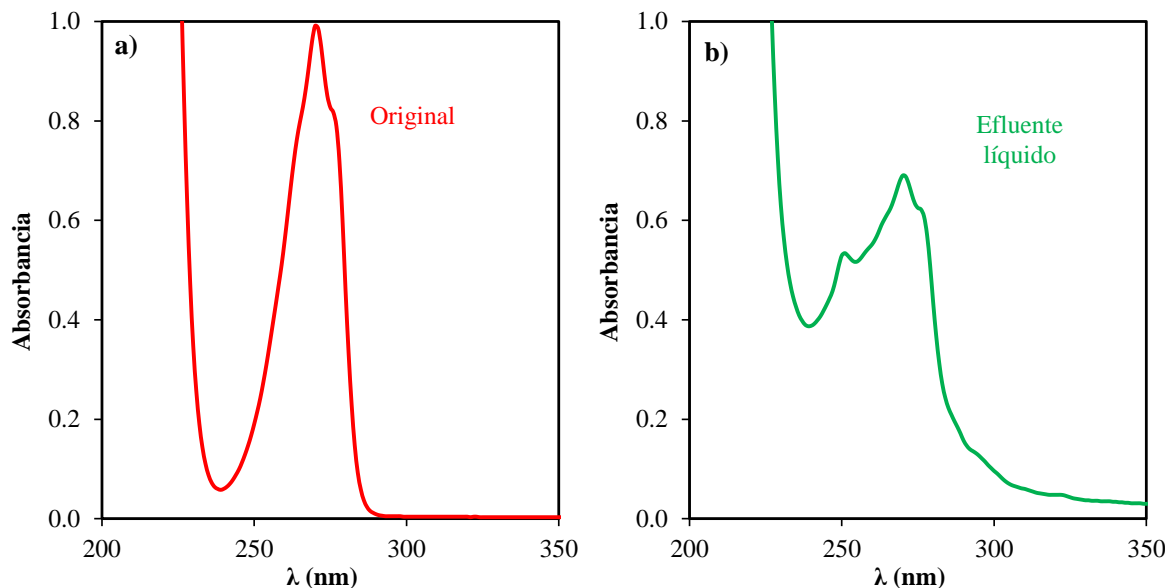


Figura 3.22.- Espectros de:
a) la disolución original del fenol, *b)* una muestra líquida obtenida en la GASC del fenol.

La *figura 3.22-a* muestra un espectro típico de una disolución de fenol. Presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 270 nm; además, no hay señal en la zona del visible puesto que la disolución es transparente (no tiene coloración), es decir, no absorbe en el visible.

En el espectro del efluente, *figura 3.22- b*, se observan varios picos y hombros: siguen estando presentes (aunque la señal es menos intensa) el máximo correspondiente a la máxima absorción del fenol y el hombro a aproximadamente 280 nm, característicos de la absorción del fenol. Por otro lado, también se observa que aparece un pico que no es propio del espectro del fenol en torno a 250 nm.

Estos resultados sugieren que pueden existir especies intermedias o productos secundarios que están interfiriendo en la absorción. Para corroborar esto, se realizó un análisis comparativo de los espectros UV-VIS de los efluentes de la GASC del fenol a 700 °C en las diferentes condiciones experimentales ensayadas y el espectro de la disolución original de fenol.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Debido a estas distintas coloraciones, se inicia el estudio en la parte del espectro visible en el intervalo de 400 a 750 nm. La *figura 3.23* muestra los espectros visibles de la disolución de fenol original y de tres muestras obtenidas a la misma presión pero a diferentes tiempos de residencia:

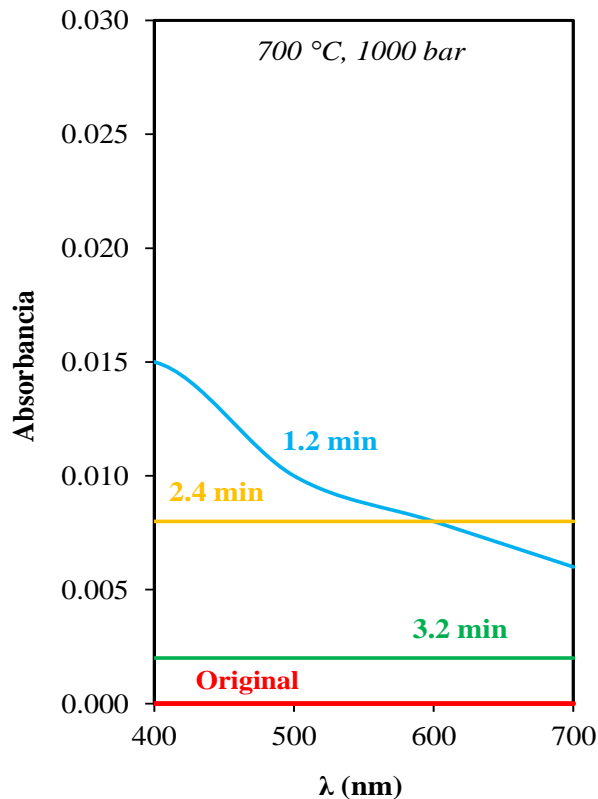


Figura 3.23.- Espectros visibles (400 a 700 nm) de la disolución original del fenol y de las muestras líquidas obtenidas en la GASC del fenol a 700 °C y 1000 bar a diferentes tiempos de residencia, 1.2, 2.4 y 3.2 min.

Como se muestra en la *figura 3.23*, la señal varía ligeramente en función del tiempo de residencia. En primer lugar, la disolución de fenol original es transparente correspondiéndose con una señal en el espectro visible nula. A un tiempo de residencia de 1.2 min, se muestra una leve señal puesto que la muestra tiene una ligera coloración. Esto probablemente sea debido a la presencia de sustancias disueltas que absorban en el espectro de radiación visible. A medida que aumenta el tiempo de residencia, 2.4 min, la señal disminuye indicando que probablemente los compuestos que absorbían en la muestra de 1.2 min están desapareciendo (la muestra vuelve a ser casi transparente). Finalmente, a un tiempo de 3.2 min, no absorbe cantidades apreciables en el visible indicando que las especies que absorbían en esta franja han desaparecido.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

A pesar de la tendencia observada la fiabilidad de esos datos no es muy alta debido a que, a pesar de la coloración observada, la intensidad de la absorción es baja. Por esta razón, proseguimos con el estudio centrándonos en la región ultravioleta del espectro.

A continuación, se muestran los espectros ultravioletas del efluente líquido a diferentes presiones y tiempos de residencia.

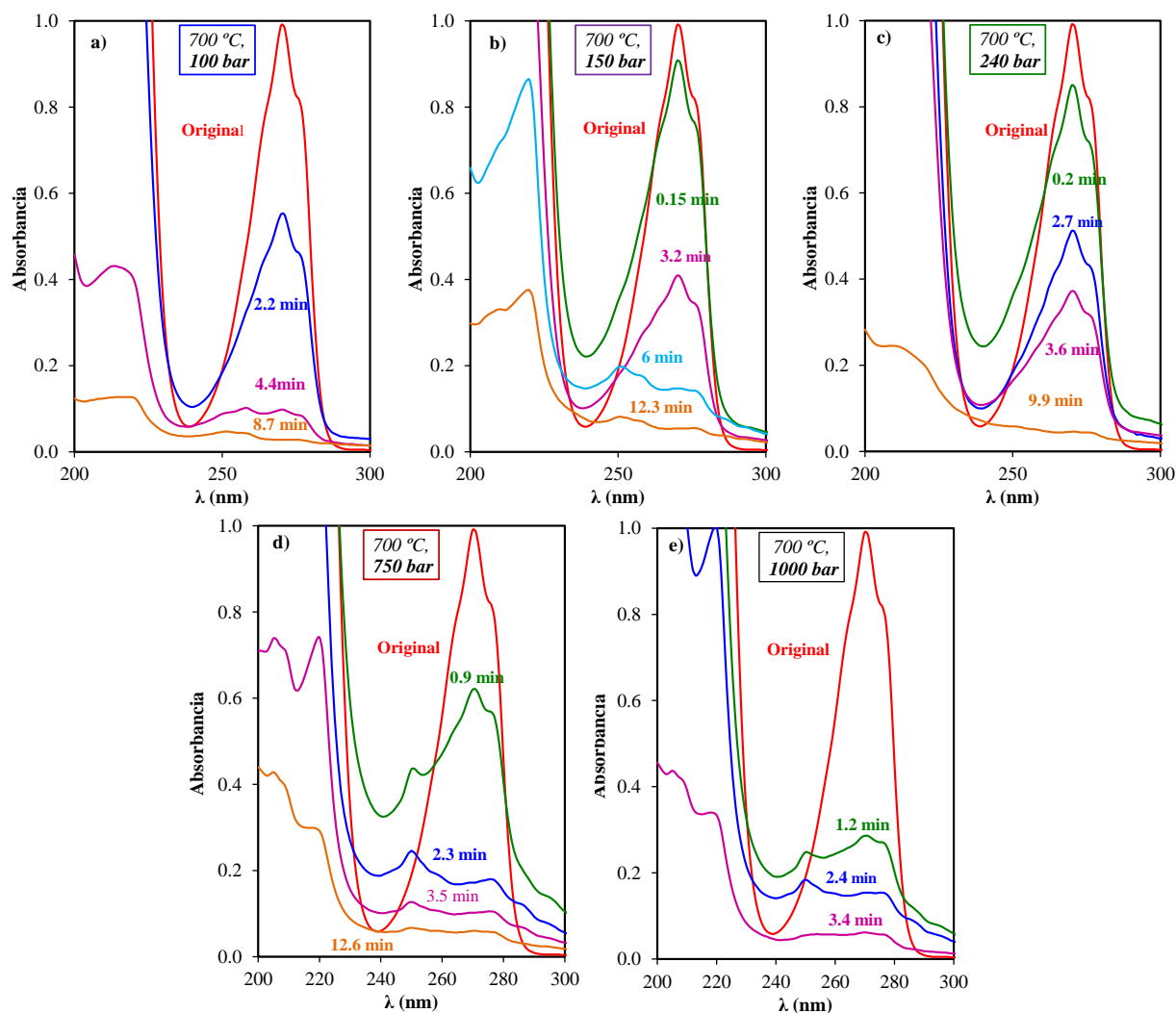


Figura 3.24.- Espectros ultravioletas de la disolución de fenol original y de muestras líquidas obtenidas en la GASC de fenol a 700 °C, diferentes tiempos de residencia y diferentes presiones: a) 100 bar, b) 150 bar, c) 240 bar, d) 750 bar, e) 1000 bar.

En la figura anterior se muestra que la altura del pico característico del fenol disminuye con el aumento del tiempo de residencia. A bajos tiempos de residencia el pico está bien definido y va desapareciendo y formando nuevos hombros/picos a medida que aumenta el tiempo.

También se observa que, para un mismo tiempo de residencia, a medida que aumenta la presión las diferencias entre la señal original del fenol y la muestra efluente son mayores. El pico propio de la señal de fenol desaparece más rápidamente y aparecen otros hombros en el espectro a 250 nm. Se observa también que estos hombros nuevos evolucionan de manera diferente en función de la presión. A bajas presiones apenas se aprecian mientras que a 750 y 1000 bar son muy evidentes.

Por otro lado, aparece un mínimo en torno a 240 nm, que no nos ofrece tanta información como los picos u hombros pero se observa que evoluciona también de manera diferente de acuerdo con las condiciones utilizadas. A bajas presiones, este mínimo aumenta a bajos tiempos con respecto a la señal de fenol y va disminuyendo con el aumento del tiempo de residencia, hasta prácticamente desaparecer para las gasificaciones más largas. La parte izquierda del espectro, de 200 a 230 nm muestra como con el aumento del tiempo de residencia, la señal va disminuyendo.

En definitiva, de este estudio se pueden sacar algunas conclusiones estrechamente relacionadas con las obtenidas en el estudio de los gases. La disminución de la altura del pico característico del fenol confirma su degradación. La velocidad de degradación aumenta con la presión y el tiempo de residencia, dependencia semejante a la de la velocidad de gasificación (ver *figura 3.15*)

La aparición de hombros en la mayoría de espectros probablemente se deba a la presencia de productos intermedios, que además pueden interferir en la señal de fenol. Estas interferencias desaconsejan calcular el porcentaje de degradación de fenol empleando los datos obtenidos en estos análisis.

Para poder determinar ese porcentaje y profundizar en la naturaleza de los compuestos intermedios observados, todas las muestras fueron sometidas a un análisis CG-MS.

3.2.3.2. CG-MS

De acuerdo con lo indicado en el punto anterior, se decide analizar mediante cromatografía de gases conectada a espectrometría de masas (CG-MS) los efluentes líquidos de todos los experimentos realizados.

Con el CG-MS conseguiremos determinar de forma precisa el porcentaje de fenol degradado e identificar y cuantificar los productos intermedios. A su vez, se pondrá constancia de cómo varían con la presión y el tiempo. Todo esto nos permitirá obtener información acerca de las rutas de degradación del fenol.

La *figura 3.25* recoge, a modo de ejemplo, un cromatograma de una muestra líquida obtenida en de la GASC del fenol a 700 °C.

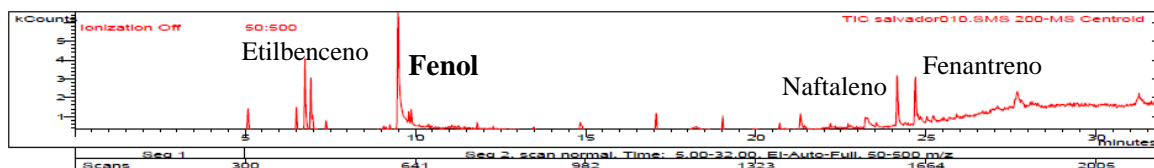


Figura 3.25.- Cromatograma de una muestra líquida obtenida en la GASC del fenol a 700 °C, 240 bar, 0.01 M de fenol y 9.9 min de tiempo de residencia.

i) Evolución del porcentaje degradado

La medida del área del pico asociado al fenol de la disolución original y de las muestras obtenidas en diferentes condiciones experimentales permite calcular el porcentaje de fenol degradado. La *figura 3.26* muestra cómo la presión y el tiempo de residencia influyen en ese porcentaje.

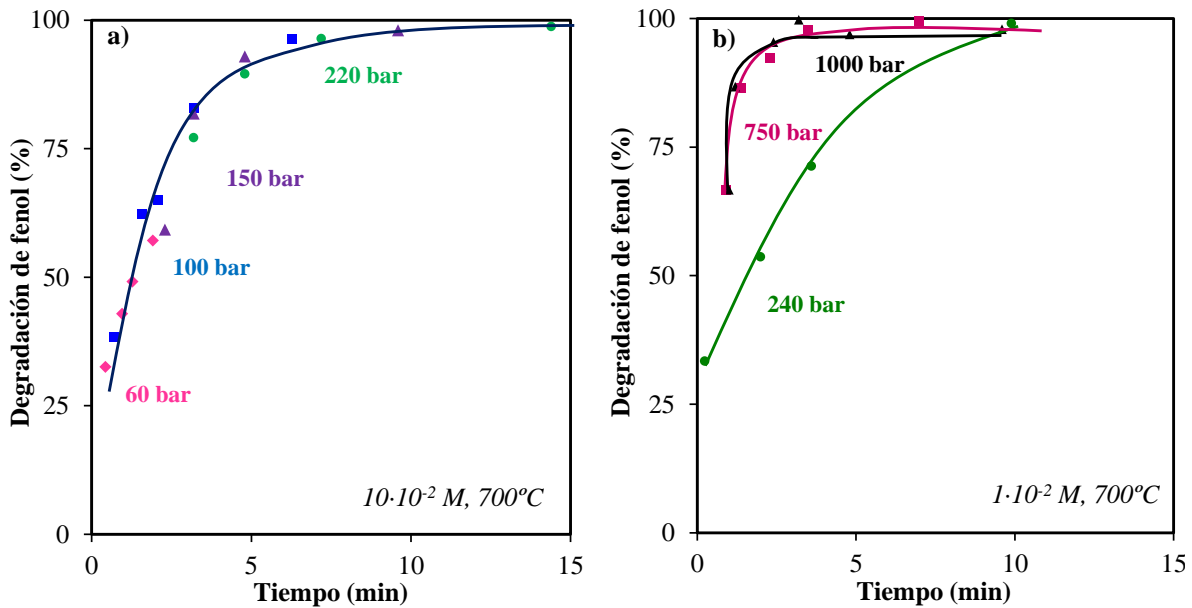


Figura 3.26.- Efecto de la presión y del tiempo de residencia en el porcentaje de degradación de fenol para una concentración inicial de fenol de: a) $10 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones desde 60 a 220 bar, b) $1 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones desde 240 a 1000 bar.

En las figuras 3.26-a y 3.26-b se observa que:

La degradación del fenol aumenta con el tiempo de residencia hasta la degradación total (100%) independientemente de la concentración de fenol utilizada. En los instantes iniciales, el fenol se degrada a gran velocidad. A medida que la reacción avanza, la velocidad de desaparición se ralentiza progresivamente según nos acercamos a la degradación total, hasta que finalmente todo el fenol es degradado.

El efecto de la presión es diferente en condiciones de vapor que en estado supercrítico. En condiciones subcríticas (60, 100, 150 y 220 bar) no se aprecian diferencias en la evolución del porcentaje degradado. Por otro lado, al sobrepasar el punto crítico, la velocidad de degradación si depende de la presión y aumenta significativamente al pasar de 240 a 750 bar. Al sobrepasar la presión crítica, la compresión del fluido se traduce en un aumento de su capacidad para degradar fenol debido a la incorporación de más moléculas a los clúster y la consecuente disminución de la energía de activación del proceso. La compresión del ASC hasta 1000 bar no conlleva ningún cambio porque la velocidad de degradación alcanzada a 750 bar es tal (aproximadamente el 100% para 3 min de tiempo de residencia) que la compresión del ASC hasta 1000 bar ya no acelera más el proceso.

Estos resultados, concuerdan con los obtenidos por Huelsman et al., en los que a 700 °C, aunque en su caso obtienen la degradación completa del fenol a los 15 min de reacción (275 bar) (Huelsman et al., 2013). En nuestro estudio, se obtiene el 100% de la degradación del fenol a los 10-15 minutos en la región subcrítica y a los 4-5 minutos a altas presiones (750 y 1000 bar).

Como ya se ha comentado, los porcentajes de degradación y gasificación evolucionan de manera semejante puesto que, en general, ambos aumentan con la presión y el tiempo de residencia. No obstante, en las *figuras 3.26-a* y *3.26-b* se intuyen algunas diferencias que pueden ponerse de manifiesto más claramente al representar el porcentaje de fenol que llega a gasificarse frente a la cantidad total de compuesto que se degrada.

La *figura 3.27* recoge esa representación para todas las condiciones ensayadas.

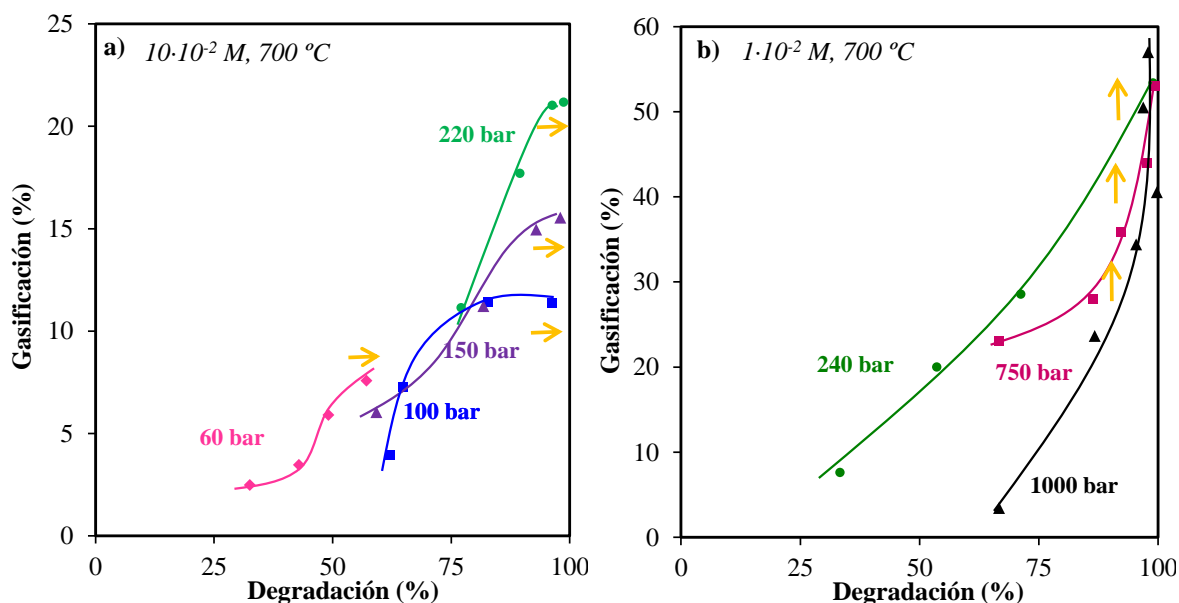


Figura 3.27.- Evolución del porcentaje gasificado frente al porcentaje degradado durante la GASC del fenol a 700 °C para una concentración inicial de fenol de: **a)** $10 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones 60-220 bar, **b)** $1 \cdot 10^{-2} M$ en el intervalo de presiones 240-1000 bar.

En las figuras anteriores se muestra que en todo el intervalo de presiones estudiado, el porcentaje de degradación es superior al de gasificación, y que en todas las presiones ensayadas (excepto en la de 60 bar) se alcanza el 100% de degradación. Sin embargo, el comportamiento es diferente en función de que el fluido gasificante se encuentre en estado de vapor o estado supercrítico.

A baja presión, 60 bar, al inicio del proceso la degradación es más rápida que la gasificación. Este resultado entra dentro de lo previsible, pues para llegar a ser gasificado el fenol debe primeramente ser degradado. A medida que avanza el proceso, comienza a haber gasificación y la velocidad de este fenómeno llega a ser más rápida que la degradación. Sin embargo, a partir de un cierto tiempo, la gasificación empieza a detenerse a pesar de estar lejos de la degradación total. A 100 bar, el comportamiento es similar, aunque no se observan los puntos iniciales en donde sólo había degradación. A esta presión se observa una meseta final donde se alcanza el 100% de degradación, pero no gasifica nada más a pesar de aumentar el tiempo de residencia. A 150 y 220 bar, vuelve a comportarse de manera similar aunque se consiguen porcentajes de gasificación más altos. De nuevo, se observa la proximidad de los puntos finales, que a pesar de tener tiempos de residencia muy distintos (para 220 bar, 7 y 14 min y para 150 bar, 5 y 9 min), presentan porcentajes de gasificación similares. Esto quiere decir que, en estas condiciones de presión, la gasificación se detiene cuanto todo el fenol se degrada.

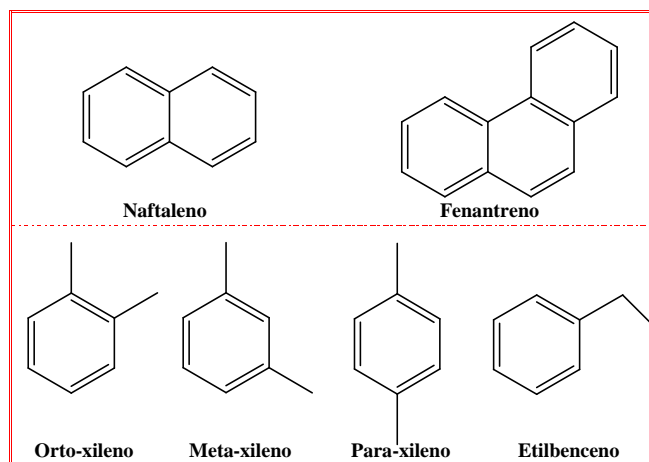
A 240 bar el comportamiento es semejante, al inicio la velocidad de degradación es mayor y con el tiempo, comienza a tener lugar la gasificación. Sin embargo, no se alcanza una meseta como en los casos anteriores, indicando que la gasificación prosigue a pesar de que se llegue a la degradación total. A altas presiones, 750 y 1000 bar, no se llega a apreciar que la velocidad de degradación sea mayor que la de gasificación porque no se pudieron investigar tiempos de residencia más cortos. La degradación en esas condiciones es tan rápida, que para los tiempos ensayados ya se ha degradado gran cantidad del fenol, la velocidad de degradación se ha ralentizado y la de gasificación es mucho mayor. En poco tiempo se obtiene prácticamente el 100% de degradación y a partir de ese momento se observa una tendencia vertical que nos indica que la cantidad de fenol gasificada sigue aumentando, obteniendo los valores más altos de gasificación, casi el 60%.

Es decir, en el caso del vapor la gasificación se para cuando se alcanza un 100% de degradación (tendencia horizontal), mientras que en el estado supercrítico la gasificación prosigue (tendencia vertical). Estos resultados sugieren que la gasificación transcurre por rutas diferentes o que las velocidades de las mismas rutas varían en función de las condiciones de operación. Para poder determinar estas rutas y analizar cómo afecta la presión a su predominancia en el mecanismo de degradación/gasificación, vamos a estudiar cómo cambian los productos detectados en los análisis CG-MS.

ii) Compuestos intermedios

Los análisis CG-MS de las muestras efluentes revelaron la presencia de multitud de compuestos, aunque los mayoritarios se pueden clasificar en dos grupos. En primer lugar xilenos y etilbenceno y en segundo lugar los compuestos poliméricos naftaleno y fenantreno, como se muestra en la *tabla 3.9*:

Tabla 3.9.- Componentes intermedios identificados en la GASC de fenol a 0.01 y 0.1 M de fenol.



➤ Etilbenceno y xilenos

La formación de estos compuestos no ha sido observada en ningún otro trabajo. No obstante, en los espectros de los gases se han observado pequeños picos en relaciones m/z próximas a 106, que podrían asociarse a los xilenos y al etilbenceno, por lo que su presencia no es del todo inesperada. No obstante, es necesario señalar que la suma de sus áreas es pequeña frente a la suma de las áreas del 2º grupo y por lo tanto no aportan mucha información.

➤ Compuestos poliméricos

De acuerdo con la bibliografía estudiada, se indicaba que los polímeros eran los precursores de la formación del carbonizado, aunque había controversia acerca de qué compuestos eran los precursores. Los primeros indicios de la formación de compuestos poliméricos fue la presencia de carbonizado en el reactor en forma de residuo sólido encontrado durante la limpieza periódica de la instalación. En nuestro caso, ha sido imposible cuantificar las cantidades de carbonizado debido a la instalación utilizada.

Los datos del CG-MS confirmaron la presencia de polímeros, en concreto la del naftaleno y fenantreno. Por lo tanto, una de las reacciones que tienen lugar en el sistema investigado es la que aparece en la *figura 3.28*.

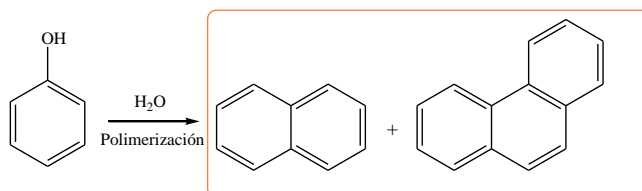


Figura 3.28.- Parte del mecanismo de la degradación del fenol en la que intervienen la reacción de polimerización para la formación de naftaleno y fenantreno.

En este caso la suma de las áreas de estos dos compuestos es mayor que la del primer grupo y permite extraer conclusiones más fiables. Para profundizar más en este aspecto y debido a la importancia de estos compuestos poliméricos, se va a analizar la evolución de las áreas de sus picos en el análisis CG-MS con respecto al tiempo de residencia y la presión.

A continuación, se representan la suma de las áreas correspondientes a los picos de los compuestos poliméricos mayoritarios (fenantreno y naftaleno) dividida por el área del pico del fenol de la disolución original, frente a la presión y el tiempo de residencia.

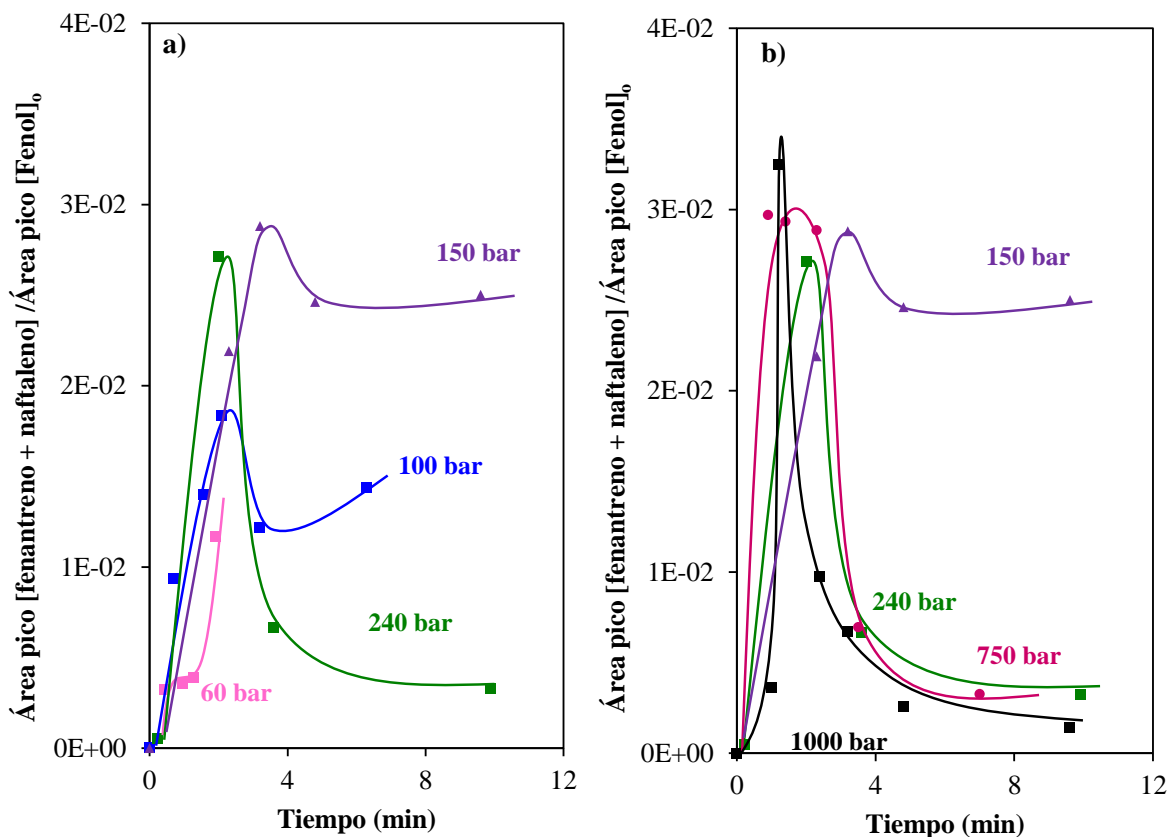


Figura 3.29.- Evolución de las áreas correspondientes a los compuestos poliméricos durante la GASC del fenol a 700 °C en el intervalo de presiones: **a)** 60-150 bar, **b)** 150 a 1000 bar.

En la *figura 3.29-a* y *3.29-b* se observa cómo afecta la presión en condiciones subcríticas y supercríticas a la formación de compuestos poliméricos y cómo estos últimos evolucionan con el tiempo.

Analizando el efecto conjunto de presión y tiempo de residencia hay que destacar que la evolución es diferente en función de si la degradación se realiza en condiciones supercríticas o en estado vapor. De manera general se observa que la formación de polímero aumenta con el aumento de la presión y describe un máximo después del cual los polímeros se consumen.

Sin embargo, se ha de diferenciar varios aspectos en función de las condiciones. A bajas presiones (60, 100, 150 bar) el comportamiento es similar. La cantidad de polímero formado aumenta con la compresión del vapor y con el tiempo en los instantes iniciales; con el transcurso del tiempo aumenta hasta describir un máximo cuya altura también aumenta con la presión. Si se sigue aumentando el tiempo de residencia por encima de ese

máximo, la concentración del polímero empieza a disminuir hasta un determinado valor, donde se mantiene a pesar de aumentar más el tiempo de residencia.

El comportamiento a altas presiones presenta algunas diferencias. La formación de polímero también parece que aumenta con la presión (1000 bar > 750 bar > 240 bar). Sin embargo, la evolución con el tiempo es diferente. Al inicio, la velocidad de formación es mayor a medida que aumentamos la presión y mucho mayor que en condiciones de vapor. Nuevamente, con el transcurso de la reacción, llega a un valor máximo y empieza a consumirse pero en este caso hasta valores cercanos a cero. Esta tendencia se observa para las tres presiones supercríticas investigadas.

En definitiva, la formación de los polímeros está favorecida por el aumento de la presión. El ASC tiene más capacidad para romper la molécula de fenol y por tanto, hay más moléculas capaces de interactuar para formar los polímeros. Además, la compresión conlleva un aumento de la homogeneidad del fluido, lo que favorece el establecimiento de interacciones entre diferentes moléculas generadas en su seno.

En cuanto al consumo de los polímeros una vez formados, se observa que a bajas presiones no desaparecen, puesto que probablemente el vapor sea incapaz de degradarlos. A medida que comprimimos más el agua en estado supercrítico, se forma más cantidad de polímeros y más rápidamente. Sin embargo, también se consumen más rápidamente. Esto se debe a la mayor capacidad de degradación y gasificación del fluido debido al mayor número de moléculas de agua que entran a formar parte del complejo activado. Este comportamiento nos lleva a pensar que existe una estrecha relación entre el porcentaje gasificado y la formación de polímeros. De acuerdo con la *figura 3.15* y la *figura 3.29*, se observa que la detención de la gasificación coincide con la detención del consumo de polímeros (aparición de la meseta). A bajas presiones, la gasificación se detiene mientras que a altas presiones continúa porque los polímeros se consumen casi en su totalidad.

Por tanto, la concentración máxima de polímeros formada, la cantidad consumida y la velocidad de esta formación y consumo, dependen de la presión y están relacionados con el porcentaje de gasificación. La formación de polímeros se incrementa con la presión pero si en las condiciones de trabajo esos polímeros no se gasifican, el proceso se detiene. A altas presiones el ASC sí que es capaz de degradarlos/gasificarlos y por esa razón se observa que la gasificación no se detiene cuando la degradación de fenol se ha completado.

El consumo de estos polímeros probablemente tenga lugar a través de la apertura de anillo o la escisión en benceno para finalmente producir gases. Por ello, se puede deducir que las siguientes rutas están teniendo lugar:

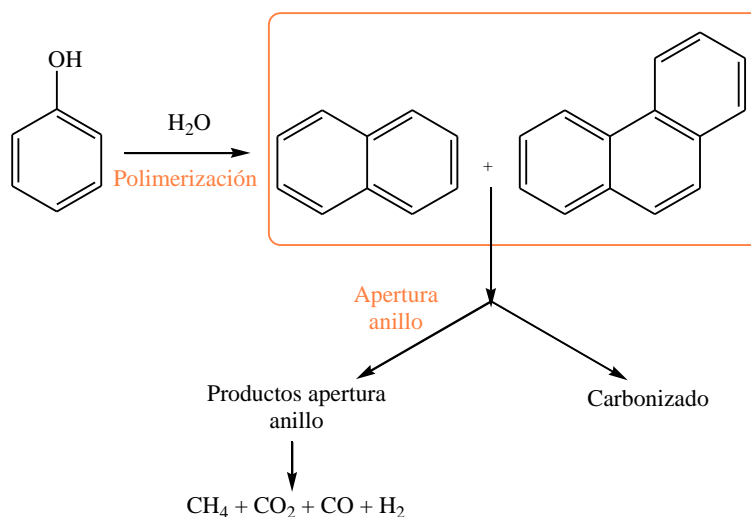


Figura 3.30.- Rutas de degradación del fenol consistentes en i) el reformado y apertura de anillo de los compuestos poliméricos e ii) la formación de gases a partir de los productos de apertura de anillo.

Como se comentaba al principio, el objetivo que persigue este apartado es la determinación de las rutas implicadas en la degradación y gasificación del fenol. Aparte de este objetivo, los datos mostrados en la *figura 3.29* también aportan valiosa información acerca de qué rutas predominan en función de las condiciones ensayadas y aclaran algunos resultados obtenidos previamente, como los mostrados en la *figura 3.15* y *3.27*.

En definitiva, la formación de compuestos poliméricos parece estar estrechamente relacionada con los porcentajes de gasificación alcanzados. Resulta evidente que la velocidad de esa ruta de polimerización depende de la presencia del precursor, que no es otro que el fenol. Es de esperar que cuanto mayor sea la concentración inicial de fenol, mayor será la formación de polímeros. Por lo tanto, una forma de confirmar las conclusiones previas puede ser realizar gasificaciones de disoluciones de fenol de diferentes concentraciones y confirmar si realmente el porcentaje de gasificación depende de la concentración, es decir, de la cantidad de polímeros formada. Para ello, se realizaron una serie de experimentos a distintas presiones, tiempos de residencia y concentraciones de fenol iniciales.

La *figura 3.31* representa cómo varía el porcentaje de gasificación en función de la concentración inicial de fenol:

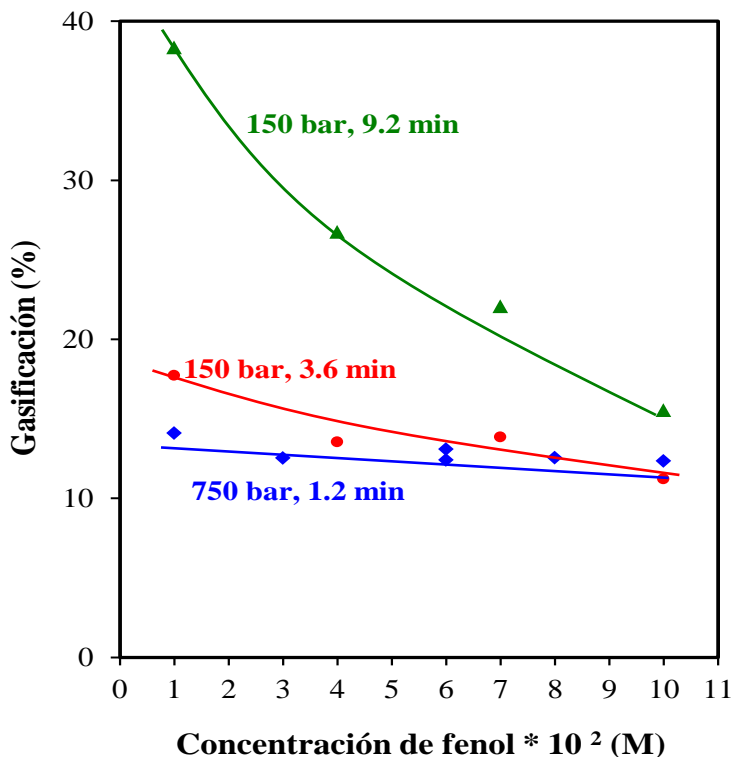


Figura 3.31.- Efecto de la concentración inicial de fenol en el porcentaje de gasificación a diferentes presiones y tiempos de residencia en la GASC de fenol a 700 °C.

A presión elevada, 750 bar, y cortos tiempos de residencia, 1.2 min, se observa que la gasificación no depende de la concentración de fenol. Si nos remitimos a la *figura 3.29* se muestra como ese punto coincide con una etapa del proceso en la que los polímeros aún se están formando. Como la presión es alta, todos los polímeros formados son degradados y gasificados y por ello el porcentaje gasificado no depende de la concentración inicial.

A bajas presiones, 150 bar, el comportamiento varía en función del tiempo de residencia empleado. Si el tiempo de residencia es intermedio, 3.6 min, la gasificación depende ligeramente de la concentración de fenol inicial. De nuevo, nos encontramos en una fase de la reacción en la que los polímeros aún se están formando, *figura 3.29*. A esta presión, el vapor no es capaz de degradar y gasificar todos los polímeros y cuantos más se forman (mayores concentraciones) menor es el porcentaje de gasificación. Por esta razón se observa que ese porcentaje disminuye ligeramente con la concentración inicial de fenol.

Por otro lado, si el tiempo de residencia es más largo, 9.2 min, se observa una fuerte dependencia del porcentaje de gasificación con la concentración. A mayor concentración del fenol y mayor tiempo de residencia, la formación de polímeros es mucho mayor (*figura 3.29*), pero éstos no se consumen puesto que a estas bajas presiones el vapor no es capaz de

degradarlos. Es decir, a bajas concentraciones de fenol la formación de polímero es menor y por tanto la gasificación es proporcionalmente mayor, mientras que a altas concentraciones se forma mucho polímero y por tanto la gasificación es menor.

A modo de resumen, estos resultados sirven para confirmar la importancia de la formación y degradación de los polímeros en el proceso global de degradación y gasificación de fenol. La formación de estos compuestos es inherente al proceso y se vuelve más importante cuanto mayores son la presión de trabajo y la concentración de la disolución inicial. La capacidad del fluido gasificante para degradarlos una vez formados, determina en gran medida el porcentaje final de fenol que acaba transformándose en gas.

3.2.4. Mecanismo

El análisis de las corrientes líquida y gaseosa producidas en la gasificación del fenol descrito hasta este punto ha manifestado algunas de las rutas implicadas en la degradación y posterior gasificación de este contaminante orgánico. Un resumen de las mismas está recogido en la *figura 3.32*.

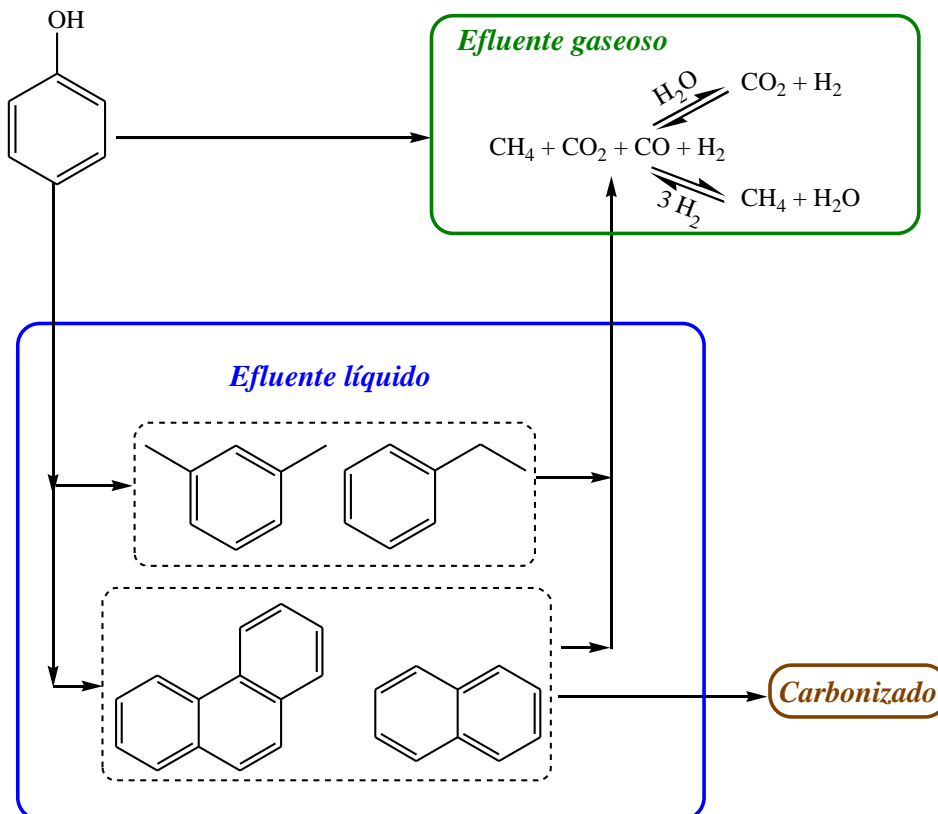


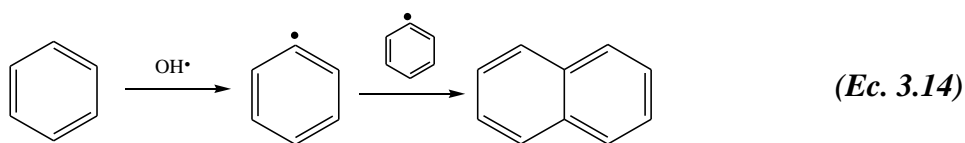
Figura 3.32.- Posibles rutas implicadas en la GASC del fenol a 700 °C.

El primer estudio presentado concernía a los gases generados. Los datos obtenidos revelaron que el CO, CO₂, CH₄ y H₂ se forman directamente a partir del fenol. Además se encontraron indicios de que en el sistema de reacción tienen lugar otras dos reacciones en las que participa el CO como reactivo, la reacción de intercambio gas-agua y la reacción de metanación.

Los datos obtenidos en los análisis espectrofotométrico y, sobre todo, en el CG-MS aportaron información sobre nuevas rutas. Primero, se confirmaron los indicios obtenidos en el análisis del espectro de masas de los gases al determinarse la presencia de xilenos y etilbencenos, si bien la concentración de estas moléculas en el líquido era mucho menor que la de los polímeros fenantreno y naftaleno. La detección de estos polímeros en el líquido se asoció con la formación de carbonizado observada, aunque la cantidad de residuo carbonoso formada no se pudo cuantificar experimentalmente. También se demostró que, a pesar de su elevada estabilidad, una vez formados estos hidrocarburos podían llegar a ser gasificados en condiciones de alta presión.

Resulta interesante señalar que, los polímeros mayoritariamente encontrados en este estudio son hidrocarburos aromáticos policíclicos y por lo tanto carecen de oxígeno en su estructura. Esta característica ofrece información acerca de la ruta a través de la cual se forman. Una de las rutas iniciadoras identificadas en el sistema ASC-fenol es la degradación térmica del contaminante orgánico para generar radicales fenoxi y radicales H[•], actuando los radicales fenoxi como precursores de la formación de polímeros y otros derivados. Los compuestos formados a partir de esos radicales procedentes del fenol tienen una característica en común: todos ellos portan oxígeno en su estructura, razón por la que podemos descartar que los polímeros encontrados en nuestra investigación se originen a partir de radicales fenoxi.

La presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los residuos líquidos procedentes de la GASC de fenol ya ha sido observada en otras investigaciones. Huelsman et al. (Huelsman et al., 2012) afirman que, a altas temperaturas, el naftaleno se forma por degradación de otro polímero que procede de los radicales fenoxi, el dibenzofurano. En nuestro caso, esta vía puede ser descartada puesto que no hemos detectado la presencia de dibenzofurano en ninguno de los análisis CG-MS realizados. Yong et al. (Yong et al., 2013) también detectan la presencia de naftaleno en el líquido obtenido en la gasificación del fenol, aunque su presencia es minoritaria. Sin embargo, cuando estos mismos autores realizan la GASC de benceno en las mismas condiciones, encuentran que el naftaleno es el polímero más abundante y defienden que su formación ocurre a través de combinaciones de radicales fenilo. En concreto, los radicales [•]OH atacarían a las moléculas de benceno generando anillos radicalarios que posteriormente se unen para generar el naftaleno, *ecuación 3.14* (Chang et al., 2007).



Sí es posible que esta ruta en la que participa el benceno sea la que rige la formación de naftaleno en nuestro sistema. El benceno ha sido identificado como uno de los derivados mayoritarios de la GASC de fenol, habiéndose descrito dos vías a través de las cuales es producido. Según Huelsman et al. (Huelsman et al., 2012), los radicales H^{\bullet} provocan la deshidroxilación del fenol para transformarlo en benceno, mientras que Goodwin et al. (Goodwin et al., 2009) defienden su formación en la hidrogenación del fenol por parte del H_2 generado en otras reacciones.

A pesar de no poder descartar ninguna de las dos vías, si tenemos en cuenta la instalación experimental empleada y los datos mostrados previamente, se puede deducir que probablemente la hidrogenación del fenol será la más importante de las dos. Primero, porque es una reacción que se acelera en presencia de níquel. Es decir, que las paredes de los reactores de Hastelloy utilizados en nuestra instalación actúan como catalizadores de la reacción. Segundo, porque si realmente la hidrogenación estuviese ocurriendo vendría a completar la explicación acerca de por qué la concentración de H_2 no depende del tiempo, *figura 3.18*. De esta manera podríamos afirmar que el H_2 que se genera en la reacción de intercambio gas-agua, se consume no sólo en la reacción de metanación (reacción que no alcanza grandes conversiones debido al fuerte exceso de agua, *figura 3.17*, sino también en la hidrogenación del fenol.

También es necesario señalar que el fenantreno puede generarse con la adición de otro radical fenilo al naftaleno en una reacción semejante a la mostrada en la *ecuación 3.14*, explicando así la aparición de ese otro hidrocarburo mayoritario.

Otro dato que refrenda la presencia de benceno en el sistema es la formación, aunque sea minoritaria, de los xilenos y el etilbenceno. Parece lógico que esos compuestos sean fruto de la reacción entre los radicales fenilo y uno o varios radicales alquílicos, con lo que de nuevo el benceno aparece como uno de los precursores de la reacción.

La presencia de derivados alquílicos del benceno nos lleva a cuestionarnos el origen de esos radicales alquilo. La ruta más lógica en la que pueden formarse es en la denominada “apertura del anillo”, ya sea del anillo fenólico o bencénico. Los productos de esa apertura son los más susceptibles de ser gasificados, por lo que se puede afirmar que una fracción de esos derivados del fenol que acaban siendo gasificados son radicales alquílicos. Por lo tanto, se puede introducir en el mecanismo la idea de una etapa intermedia de apertura de anillo para explicar más detalladamente la conversión del fenol en gas. De manera análoga,

RESULTADOS y DISCUSIÓN

la transformación del naftaleno y el fenantreno en gas podría concretarse incorporando una etapa intermedia en la que el ASC probablemente abrirá/degradará esos anillos generando otros productos más sencillos que serán posteriormente gasificados.

Algunos autores defienden que esa apertura se produce vía deshidratación y/o ataque radicalario e identifican diversos ácidos carboxílicos, alcoholes y cetonas como los productos de la reacción. En nuestro caso, no se ha observado la presencia de estas especies en la corriente líquida ni gaseosa (por ejemplo, en el espectro de los gases no aparece ningún pico en las relaciones m/z 32 (metanol), 46 (etanol y ácido fórmico) o 60 (ácido acético)). Este hecho puede deberse a dos razones. Primero, que en realidad la apertura del anillo genere exclusivamente derivados alquílicos no oxigenados. Segundo, que sí se formen pero la elevada reactividad del ASC en las condiciones ensayadas en esta investigación provoque su gasificación inmediata.

Una revisión bibliográfica concerniente a los estudios de gasificación de estas moléculas orgánicas con ASC, *tabla 3.10 y 3.11*, confirma que son gasificados fácilmente en condiciones más suaves que las aquí utilizadas, por lo que resulta factible que en caso de que haberse generado no las hayamos detectado porque han sido totalmente gasificadas. Pero en definitiva y a diferencia de lo que ocurre con el benceno, en este caso no tenemos ningún indicio que nos confirme (ni desmienta) que la apertura de anillos aromáticos produzca ácidos, alcoholes, etc.

Tabla 3.10.- Principales trabajos encontrados de la GASC de las moléculas orgánicas: fórmico y acético.

Compuesto	Ref.	P (bar)	T (°C)	Reactor	T _R	% Deg.	% Gasf.
<i>Fórmico</i>	(Chakinala et al., 2013)	250	600	Inconel 625	15 min	-	100
	(Fujii et al., 2012)	1000	400	Inconel 625	0.7 s	30	-
	(Yu et al., 1998)	250	500	Hastelloy C276	1.4 s	100	-
	(Zhang et al., 2010)	300	600	SS 1Cr ₁₈ Ni ₉ Ti	27 s	-	100
<i>Acético</i>	(Chakinala et al., 2013)	250	600	Inconel 625	15 min	-	70
	(Meyer et al., 1995)	246	600	Inconel 625	8.6 s	35	33
	(Guo et al., 2012)	250	550	Hastelloy C276	53 s	-	37

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Tabla 3.11.- Principales trabajos encontrados de la GASC de las moléculas orgánicas: metanol y etanol.

Compuesto	Ref.	P (bar)	T (°C)	Reactor	T _R	% Deg.	% Gasf.
<i>Metanol</i>	(van Bennekom et al., 2011)	270	640	Incoloy 825	39 s	100	~ 90 ^a
	(Boukis et al., 2003)	250	600	Inconel 625	3 s	100	98
	(Gadhe et al., 2007)	276	700	Inconel 600	59 s	-	78
	(Taylor et al., 2003)	276	700	Inconel 625	3 s	100	-
<i>Etanol</i>	(Chakinala et al., 2013)	250	600	Inconel 625	15 min	-	90
	(Tuan Abdullah et al., 2014)	250	550	Inconel 625	~ 25 s	96	-
	(Arita et al., 2003)	430	500	Quartz	10 min	100	-
	(Therdthianwong et al., 2011)	250	600	Inconel 625	-	100	93
	(Byrd et al., 2007)	221	800	Inconel 600	4 s	-	89

^a Proceso catalizado con Na₂CO₃

En este punto hay que señalar una cuestión importante. Como ya hemos comentado, los datos obtenidos sugieren que el fenol es hidrogenado para generar benceno y que esta molécula participa en la formación de los polímeros y alquilbencenos. Sin embargo, el benceno no se ha detectado como especie mayoritaria en los ensayos CG-MS de las corrientes líquidas ni en los análisis de espectrometría de masas de los gases. Únicamente se tienen indicios de su presencia al analizar el espectro de masas de los gases, donde el pico *m/z* 78 aparece con una intensidad de señal 100 veces inferior a la de los gases mayoritarios, *figura 3.13*. Un análisis del procedimiento experimental empleado puede explicar por qué el benceno no ha sido detectado ni en el líquido ni en el gas (ver *figura 2.14*).

Antes de su llegada al separador líquido-gas, la corriente comprimida que abandona el reactor atraviesa una válvula de alivio que la descomprime hasta presión atmosférica. Este fenómeno es tremendamente brusco, pudiendo llegar a experimentar el efluente una descompresión súbita de hasta 1000 bar. Por esta razón, elevados porcentajes de aquellos compuestos que tengan una volatilidad relativamente elevada, como es el benceno, pueden

estar pasando a la fase gaseosa. Una vez que el benceno es arrastrado con la mezcla gaseosa, ese efluente atraviesa una trampa fría termostatada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde quedará retenido prácticamente en su totalidad. Por esa razón, aparece en el espectro de masas de los gases pero su intensidad de señal es muy baja. Esta situación también le podría estar ocurriendo a otra especie con una volatilidad semejante, el ciclopentadieno, que ha sido descrito como una de los productos principales de la pirólisis del fenol y cuya presencia tampoco se ha detectado en los cromatogramas CG-MS pero sí en el espectro de los gases. De hecho, incluso algunos compuestos que presentan volatilidades inferiores (xilenos y naftalenos) aparecen en el espectro de masas de los gases, *figura 3.14*. Sus temperaturas normales de ebullición son mayores que las del benceno y el ciclopentadieno y por ello la señal de sus picos m/z es aún menor, pero su detección en el espectro confirma que las especies que teóricamente debían de encontrarse en el líquido pueden haberse repartido o pasado mayoritariamente al gas.

Esta repartición o separación deficiente de los compuestos con pesos moleculares intermedios no había sido prevista inicialmente y puede ser la causante de que en este trabajo no hayamos sido capaces de detectar el benceno y medir las cantidades del mismo generadas. Sin embargo, como ya se ha comentado, todos los indicios apuntan a que este compuesto tiene gran importancia en el mecanismo de degradación y gasificación del fenol.

Finalmente, teniendo en cuenta lo expuesto en este apartado, podemos plantear un posible mecanismo de degradación y gasificación del fenol más completo que el mostrado en la *figura 3.33*.

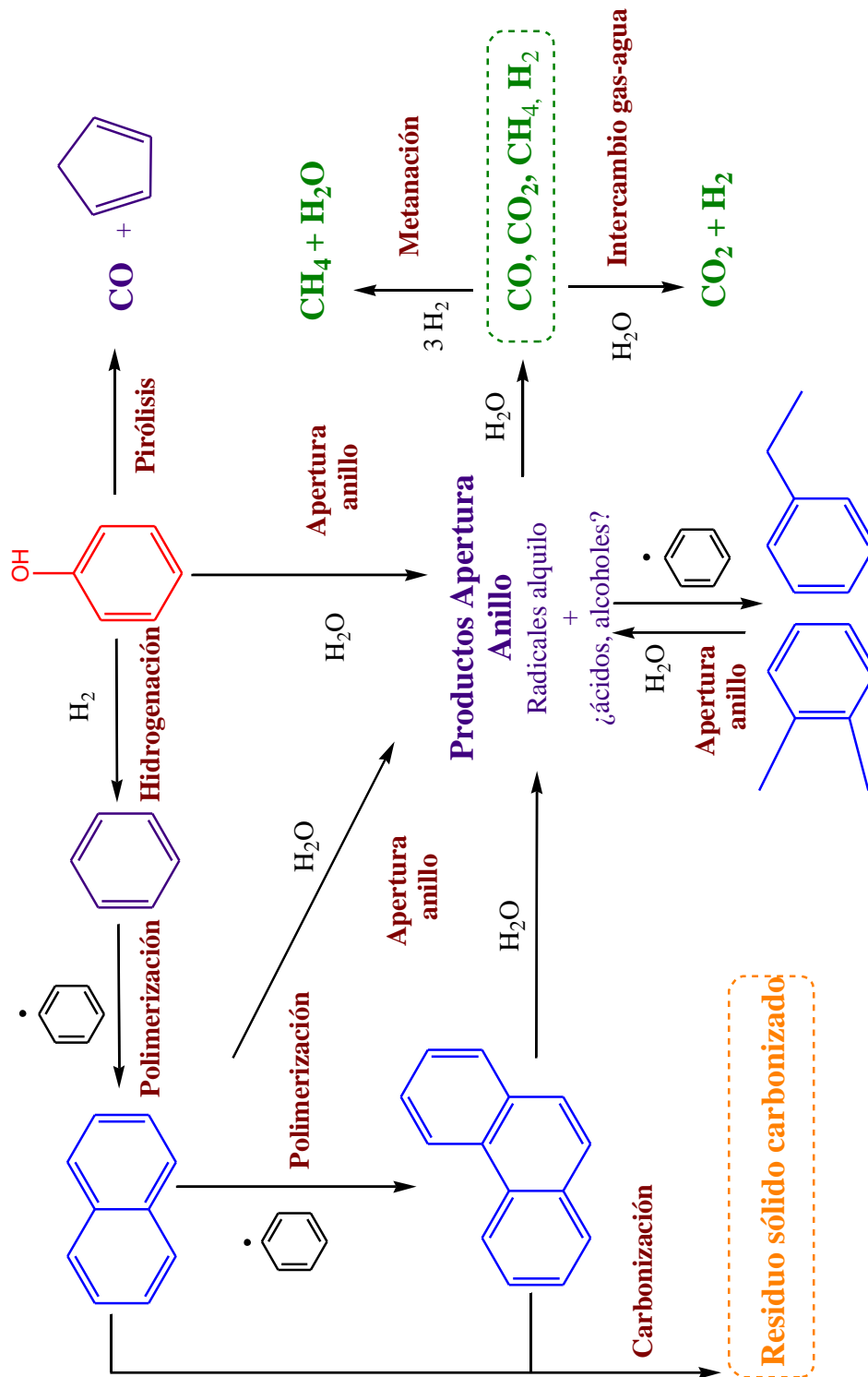


Figura 3.33.- Posible mecanismo de degradación y gasificación del fenol.

4. Conclusiones

4. CONCLUSIONES

La mayor parte de las conclusiones derivadas del análisis y la discusión de los resultados han quedado expuestas en el capítulo anterior, no obstante aquí vamos a recoger, de forma general, las más relevantes.

De los estudios de regeneración con CO₂ supercrítico

Los estudios de regeneración con CO₂ supercrítico de las FCAs saturadas en continuo con fenol ponen de manifiesto que:

- 1) La temperatura ejerce una importante influencia en el proceso, de modo que a 200 °C el rendimiento de regeneración obtenido es bajo, mientras que a 300 °C se consigue la total recuperación de la capacidad de adsorción de la FCA.
- 2) Cuando la temperatura de regeneración es baja (200, 250 °C) se consigue mejorar la capacidad de regeneración aumentando el tiempo de tratamiento, pero no se llega al 100% de RR.
- 3) Tanto el aumento de caudal como de presión permiten mejorar el RR.
- 4) En general el RR disminuye con el número de ciclos de adsorción/regeneración.
- 5) Las características texturales de las FCAs regeneradas están directamente relacionadas con el RR.

De los estudios de regeneración con ASC

Los estudios de regeneración con ASC de FCAs saturadas en continuo con fenol ponen de manifiesto que:

- 6) El procedimiento de regeneración con ASC es muy eficaz, de modo que a la temperatura más baja posible, 425 °C, con un caudal de 1cm³/min y en tan solo 5 min se consigue la total recuperación de la capacidad de adsorción de la FCA. Se comprueba que es en los dos primeros minutos cuando se consigue el mayor porcentaje de extracción.

CONCLUSIONES

- 7) En los tratamientos más cortos se observa un suave descenso del RR con los ciclos.
- 8) El análisis espectrofotométrico de la disolución efluente del reactor de regeneración indica que la mayor parte se extrae como fenol y una pequeña cantidad como productos de degradación del fenol.

De los estudios de regeneración con ASC de FCAs envejecidas

Los estudios de regeneración con ASC de las FCAs saturadas con fenol envejecido ponen de manifiesto que:

- 9) Las FCAs saturadas con fenol envejecido no recuperan la capacidad de adsorción durante la regeneración en esas condiciones experimentales.
- 10) La cantidad de fenol adsorbido por la FCA aumenta con el tiempo de envejecimiento y es más difícil el proceso de regeneración.
- 11) En estas condiciones parte del fenol ha sufrido transformaciones y se encuentra quimisorbido, siendo más difícil su eliminación.
- 12) Las FCAs envejecidas y posteriormente envasadas a vacío no muestran diferencias en cuanto a la regeneración con las muestras únicamente envejecidas.
- 13) Las características texturales de estas fibras muestran una relación directa con el RE.

De los estudios de degradación y gasificación del fenol

- 14) La presión ejerce una gran influencia en la gasificación del fenol. En general, el porcentaje de gasificación aumenta con esta variable experimental aunque al sobrepasar los 750 bar, el proceso ya no se acelera más con la compresión del ASC.
- 15) La gasificación es muy rápida en los instantes iniciales de la reacción pero a medida que transcurre el tiempo el proceso se ralentiza hasta que finalmente se detiene sin que se gasifique la totalidad del fenol.
- 16) Los gases mayoritariamente generados son CO, CO₂, CH₄ y H₂. La evolución de sus concentraciones con el tiempo para las diferentes presiones investigadas revela que los

CONCLUSIONES

cuatro se generan directamente a partir del fenol. Los datos sugieren que, una vez generado, el CO participa como reactivo en dos reacciones secundarias: la reacción de intercambio gas-agua y el equilibrio de metanación.

- 17)* En las condiciones ensayadas, se degrada el 100% del fenol aunque lo hace más rápidamente para las mayores presiones investigadas. En los experimentos con vapor, la gasificación se detiene cuando el fenol desaparece. Sin embargo, en los ensayos con ASC la gasificación prosigue incluso cuando todo el contaminante ha sido degradado.
- 18)* Los productos de degradación del fenol encontrados en las muestras líquidas son naftaleno, fenantreno, diferentes xilenos y etilbenceno. La concentración de los polímeros es mucho mayor que la de los xilenos y el etilbenceno.
- 19)* El vapor no gasifica los polímeros una vez que estos se forman mientras que el ASC sí que tiene capacidad para gasificarlos por completo. Por esta razón, las gasificaciones con vapor se detienen antes que aquéllas en las que se emplea ASC, alcanzándose en estas últimas mayores porcentajes de gasificación.
- 20)* La reacción entre el fenol y el agua es un proceso muy complejo. Con los indicios obtenidos, se plantea un mecanismo en el que se incluyen múltiples etapas (polimerización, apertura de anillo, metanación, intercambio gas-agua, etc.) para intentar explicar cómo transcurren la degradación y gasificación del fenol.

5. Referencias Bibliográficas

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., & Hashib, M.A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1–2), 3-18.
- Akiya, N., & Savage, P.E. (1998). Role of water in formic acid decomposition. *AIChE Journal*, 44(2), 405-415.
- Akiya, N., & Savage, P.E. (2002). Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews*, 102(8), 2725-2750.
- Aktaş, Ö., & Çeçen, F. (2006). Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(7), 1081-1092.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., & Walker, G.M. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77(1), 16-23.
- Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (1998). *Fibras de carbón: preparación y aplicaciones*: Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- Aleksandr, A.G., & Valery, V.L. (2005). Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. *Russian Chemical Reviews*, 74(1), 21.
- Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J., & Rodríguez, E.M. (2004). Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, 38(8), 2155-2165.
- Andrews, T. (1869). The Bakerian Lecture: On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 159, 575-590.
- Ania, C.O., & Béguin, F. (2008). Electrochemical regeneration of activated carbon cloth exhausted with bentazone. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4500-4506.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Menéndez, J.A., & Pis, J.J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(1–2), 7-15.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., & Pis, J.J. (2005). Pyrolysis of activated carbons exhausted with organic compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1–2), 518-524.
- Arita, T., Nakahara, K., Nagami, K., & Kajimoto, O. (2003). Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst. *Tetrahedron Letters*, 44(5), 1083-1086.
- Baiker, A. (1999). Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 99(2), 453-474.
- Bansal, R.C., Donnet, J., & Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon* (Dekker ed.). New York.

- Bensebia, B., Dahmani, A., Bensebia, O., & Barth, D. (2010). Analysis of the kinetics of regeneration of bidispersed activated granular carbon, by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 54(2), 178-189.
- Berenguer, R., Marco-Lozar, J.P., Quijada, C., Cazorla-Amorós, D., & Morallón, E. (2010). Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon. *Energy & Fuels*, 24(6), 3366-3372.
- Bhargava, S.K., Tardio, J., Prasad, J., Föger, K., Akolekar, D.B., & Grocott, S.C. (2006). Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(4), 1221-1258.
- Bonjour, J., Clausse, M., & Meunier, F.A. (2005). TSA process with indirect heating and cooling: parametric analysis and scaling-up to practical sizes. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 969-977.
- Born, J.G.P., Louw, R., & Mulder, P. (1989). Proceedings of the Eight International Symposium Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols. *Chemosphere*, 19(1), 401-406.
- Boukis, N., Diem, V., Habicht, W., & Dinjus, E. (2003). Methanol reforming in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(4), 728-735.
- Brasquet, C., & Le Cloirec, P. (1997). Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments. *Carbon*, 35(9), 1307-1313.
- Breitbach, M., Bathen, D., & Schmidt-Traub, H. (2003). Effect of ultrasound on adsorption and desorption processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 5635-5646.
- Brezinsky, K., Pecullan, M., & Glassman, I. (1998). Pyrolysis and oxidation of phenol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(44), 8614-8619.
- Brown, N.W., Roberts, E.P.L., Garforth, A.A., & Dryfe, R. (2004). Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye. *Electrochimica Acta*, 49, 3269-3281.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723-1732.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A., & Mas, C. (2002). Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 22(1), 37-53.
- Byrd, A.J., Pant, K.K., & Gupta, R.B. (2007). Hydrogen Production from Ethanol by Reforming in Supercritical Water Using Ru/Al₂O₃ Catalyst. *Energy & Fuels*, 21(6), 3541-3547.
- Cañizares, P., Lobato, J., García-Gómez, J., & Rodrigo, M.A. (2004). Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(1), 111-117.
- Castello, D., Kruse, A., & Fiori, L. (2015). Low temperature supercritical water gasification of biomass constituents: Glucose/phenol mixtures. *Biomass and Bioenergy*, 73, 84-94.
- Cooney, D.O., Nagerl, A., & Hines, A.L. (1983). Solvent regeneration of activated carbon. *Water Research*, 17(4), 403-410.

- Crooker, P.J., Ahluwalia, K.S., Fan, Z., & Prince, J. (2000). Operating results from supercritical water oxidation plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12), 4865-4870.
- Cypres, R., & Bettens, B. (1974). Mecanismos de fragmentation pyrolytique du phenol et des cresols. *Tetrahedron*, 30(10), 1253-1260.
- Chakinala, A.G., Kumar, S., Kruse, A., Kersten, S.R.A., van Swaaij, W.P.M., & Brilman, D.W.F. (2013). Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: The effect of chain length. *The Journal of Supercritical Fluids*, 74, 8-21.
- Chang, C.H., Savage, D.W., & Longo, J.M. (1981). Carbon-sulfur surface compounds—novel regenerable adsorbents for the removal of aromatics from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 178-191.
- Chang, S.-J., & Liu, Y.-C. (2007). Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1430-1435.
- Charinpanitkul, T., & Tanthapanichakoon, W. (2011). Regeneration of activated carbons saturated with pyridine or phenol using supercritical water oxidation method enhanced with hydrogen peroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), 570-574.
- Chedeville, O., Debaq, M., Ferrante Almanza, M., & Porte, C. (2007). Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 201-208.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.
- Chen, S.G., & Yang, R.T. (1994). Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations. *Langmuir*, 10(11), 4244-4249.
- Chialvo, A.A., Cummings, P.T., Simonson, J.M., & Mesmer, R.E. (1998). Thermodynamics and kinetics of ion speciation in supercritical aqueous solutions: a molecular-based study. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, 107-115.
- Chiang, P.C., Chang, E.E., & Wu, J.S. (1997). Comparison of chemical and thermal regeneration of aromatic compounds on exhausted activated carbon. *Water Science and Technology*, 35, 279-285.
- Chihara, K., Matsui, I., & Smith, J.M. (1981a). Regeneration of powdered activated carbon. Part II: Steam-carbon reaction kinetics. *AIChE Journal*, 27(2), 220-225.
- Chihara, K., Oomori, K., Oono, T., & Mochizuki, Y. (1997). Supercritical CO₂ regeneration of activated carbon loaded with organic adsorbates. *Water Science and Technology*, 35(7), 261-268.
- Chihara, K., Smith, J.M., & Suzuki, M. (1981b). Regeneration of powdered activated carbon. Part I. Thermal decomposition kinetics. *AIChE Journal*, 27(2), 213-220.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.
- Daley, M.A., Tandon, D., Economy, J., & Hippo, E.J. (1996). Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods. *Carbon*, 34(10), 1191-1200.

- Dardas, Z., Suer, M.G., Ma, Y.H., & Moser, W.R. (1996). High-temperature, high-pressure in situ reaction monitoring of heterogeneous catalytic processes under supercritical conditions by CIR-FTIR. *Journal of Catalysis*, *159*, 204-211.
- Das, D., Gaur, V., & Verma, N. (2004). Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, *42*(14), 2949-2962.
- Debenedetti, P.G. (1987). Clustering in dilute, binary supercritical mixtures: a fluctuation analysis. *Chemical Engineering Science*, *42*, 2203-2212.
- DiLeo, G.J., Neff, M.E., Kim, S., & Savage, P.E. (2008). Supercritical water gasification of phenol and glycine as models for plant and protein biomass. *Energy & Fuels*, *22*(2), 871-877.
- DiLeo, G.J., Neff, M.E., & Savage, P.E. (2007). Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water. *Energy & Fuels*, *21*(4), 2340-2345.
- Dooley, K.M., & Knopf, F.C. (1987). The use of Entrainers in the supercritical extraction of soils contaminated with hazardous organics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *26*, 1910-1916.
- Dubinin, M.M. (1989). Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon*, *27*(3), 457-467.
- Dunn, J.G., & Fisher, N.G. (2001). Thermal decomposition of frothing agents adsorbed onto activated carbon. *Thermochimica Acta*, *366*(2), 157-166.
- Durán, N., & Esposito, E. (2000). Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *28*(2), 83-99.
- Elliott, D.C. (2008). Catalytic hydrothermal gasification of biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *2*(3), 254-265.
- Elliott, D.C., Phelps, M.R., Sealock, J.L.J., & Baker, E.G. (1994). Chemical processing in high-pressure aqueous environments. Continuous-flow reactor process development experiments for organics destruction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *33*, 566-574.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, *36*(4), 1034-1042.
- Fan, L., Nakamura, I., Ishida, S., & Fujimoto, K. (1997). Supercritical-phase alkylation reaction on solid acid catalysts: Mechanistic study and catalyst development. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *36*, 1458-1463.
- Ferro-Garcia, M.A., Joly, J.P., Rivera-Utrilla, J., & Moreno-Castilla, C. (1995). Thermal desorption of chlorophenols from activated carbons with different porosity. *Langmuir*, *11*(7), 2648-2651.
- Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., & Moreno-Castilla, C. (1996). Chemical and thermal regeneration of an activated carbon saturated with chlorophenols. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *67*(2), 183-189.
- Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., & Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, *111*(1-3), 276-284.

- Fischer, A., Mallat, T., & Baiker, A. (1999). Continuous amination of propanediols in supercritical ammonia. *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 351-354.
- Foo, K.Y., & Hameed, B.H. (2012). Cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 193–194 404–409.
- Fujii, T., Hayashi, R., Kawasaki, S.-i., Suzuki, A., & Oshima, Y. (2012). Effects of pressure on decomposition of formic acid in sub- and super-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 71, 114-119.
- Gadhe, J.B., & Gupta, R.B. (2007). Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: Catalysis by in-situ-generated copper nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2374-2381.
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., et al. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2(6), 2358-2368.
- Gaur, V., Sharma, A., & Verma, N. (2006). Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(1), 1-13.
- Germerdonk, R., & Wang, A. (1993). Pollutant adsorption during activated carbon and steam regeneration in technical columns (experiments, modelling). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 32(6), 369-377.
- Gómez, J.L., Bodalo, A., Gomez, E., Hidalgo, A.M., Gomez, M., & Dolores Murcia, M. (2007). Experimental behaviour and design model of a fluidized bed reactor with immobilized peroxidase for phenol removal. *Chemical Engineering Journal*, 127 47–57.
- Goodwin, A.K., & Rorrer, G.L. (2009). Conversion of xylose and xylose–phenol mixtures to hydrogen-rich gas by supercritical water in an isothermal microtube flow reactor. *Energy & Fuels*, 23(7), 3818-3825.
- Goodwin, A.K., & Rorrer, G.L. (2010). Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor. *Chemical Engineering Journal*, 163(1–2), 10-21.
- Gopalan, S., & Savage, P.E. (1994). Reaction mechanism for phenol oxidation in supercritical water. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(48), 12646-12652.
- Gopalan, S., & Savage, P.E. (1995). Phenol oxidation in supercritical water *Innovations in Supercritical Fluids* (Vol. 608, pp. 217-231): American Chemical Society.
- Goto, M., Hayashi, N., & Goto, S. (1986). Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 20(5), 463-467.
- Grabowska, E., Reszczyńska, J., & Zaleska, A. (2012). Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*, 46(17), 5453-5471.
- Grande, C.A., & Rodrigues, A.E. (2008). Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(2), 194-202.
- Grant, T.M., & King, C.J. (1990). Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(2), 264-271.

- Gregg, S.J., & Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (L. Academic Press Ed. 2nd ed.).
- Gu, J., & Bart, H. (2005). Heat and mass transfer in steam desorption of an activated carbon adsorber. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 32, 296-304.
- Guan, Q., Huang, X., Liu, J., Gu, J., Miao, R., Chen, Q., et al. (2016). Supercritical water gasification of phenol using a Ru/CeO₂ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 283, 358-365.
- Guan, Q., Wei, C., & Chai, X.S. (2011a). Pathways and kinetics of partial oxidation of phenol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 175, 201-206.
- Guan, Q., Wei, C., Shi, H., Wu, C., & Chai, X.S. (2011b). Partial oxidative gasification of phenol for hydrogen in supercritical water. *Applied Energy*, 88(8), 2612-2616.
- Guo, Y., Wang, S., Wang, Y., Zhang, J., Xu, D., & Gong, Y. (2012). Gasification of two and three-components mixture in supercritical water: Influence of NaOH and initial reactants of acetic acid and phenol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2278-2286.
- Guo, Z., Ma, R., & Li, G. (2006). Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 119(1), 55-59.
- Ha, S.-R., Vinitnantharat, S., & Ozaki, H. (2000). Bioregeneration by mixed microorganisms of granular activated carbon loaded with a mixture of phenols. *Biotechnology Letters*, 22(13), 1093-1096.
- Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J.J., & Lu, G.Q. (2002). Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(42), 10935-10943.
- Harriott, P., & Cheng, A.T. (1988). Kinetics of spent activated carbon regeneration. *AIChE Journal*, 34, 1656-1662.
- He, Y.Z., Mallard, W.G., & Tsang, W. (1988). Kinetics of hydrogen and hydroxyl radical attack on phenol at high temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(8), 2196-2201.
- Helling, R.K., & Tester, J.W. (1987). Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water. *Energy & Fuels*, 1(5), 417-423.
- Holgate, H.R., Webley, P.A., Tester, J.W., & Helling, R.K. (1992). Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and the water-gas shift reaction on observed kinetics. *Energy & Fuels*, 6(5), 586-597.
- Horn, C., Roy, K., Frank, P., & Just, T. (1998). Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One. Shock-tube study on the high-temperature pyrolysis of phenol. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1), 321-328.
- Horng, R.S., & Tseng, I. (2008). Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation. *Journal of Hazardous materials*, 154, 366-372.
- Huelsman, C.M., & Savage, P.E. (2012). Intermediates and kinetics for phenol gasification in supercritical water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(8), 2900-2910.
- Huelsman, C.M., & Savage, P.E. (2013). Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 81, 200-209.

- Huling, S.G., Jones, P.K., & Lee, T.R. (2007). Iron optimization for fenton-driven oxidation of mtbe-spent granular activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 41, 4090-4096.
- Humayun, R., Karakas, G., Dahlstrom, P.R., Ozkan, U.S., & Tomasko, D.L. (1998). Supercritical fluid extraction and temperature-programmed desorption of phenol and its oxidative coupling products from activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(8), 3089-3097.
- Hutchins, R.A. (1973). Economic factors in granular carbon thermal regeneration. *Chemical Engineering Progress*, 69, 48-55.
- Jessop, P.G., Ikariya, T., & Noyori, R. (1999). Homogeneous catalysis in supercritical fluids. *Chemical Reviews*, 99(2), 475-494.
- Kajimoto, O. (1999). Solvation in supercritical fluids: its effects on energy transfer and chemical reactions. *Chemical Reviews*, 99(2), 355-390.
- Kang, W.R., & Lee, K.B. (2013). Effect of operating parameters on methanation reaction for the production of synthetic natural gas. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(7), 1386-1394.
- Kato, K., Matsuura, K., Sawamura, Y., Mori, H., & Hanzawa, T. (1980). The thermal regeneration of spent activated carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 13(3), 214-219.
- Kim, K.-J., Kang, C.-S., You, Y.-J., Chung, M.-C., Woo, M.-W., Jeong, W.-J., et al. (2006). Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons. *Catalysis Today*, 111(3-4), 223-228.
- Knez, Ž., Markočič, E., Leitgeb, M., Primožič, M., Knez Hrnčič, M., & Škerget, M. (2014). Industrial applications of supercritical fluids: A review. *Energy*, 77, 235-243.
- Kolaczkowski, S.T., Plucinski, P., Beltran, F.J., Rivas, F.J., & McLurgh, D.B. (1999). Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 73(2), 143-160.
- Krebs, C., & Smith, J.M. (1985). Kinetics of steam regeneration of virgin and phenol-loaded activated carbon. *Carbon*, 23(2), 223-235.
- Kruse, A. (2008). Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), 415-437.
- Lee, I.-G., Kim, M.-S., & Ihm, S.-K. (2002). Gasification of glucose in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), 1182-1188.
- Leng, C.C., & Pinto, N.G. (1996). An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(6), 2024-2031.
- Leng, C.C., & Pinto, N.G. (1997). Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics. *Carbon*, 35(9), 1375-1385.
- Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: a review. *Catalysis Today*, 124 172-184.
- Li, L., Quinlivan, P.A., & Knappe, D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40(12), 2085-2100.

- Liang, C., & Chen, Y. (2010). Evaluation of activated carbon for remediating benzene contamination: Adsorption and oxidative regeneration. *Journal of Hazardous materials*, 182, 544-551.
- Liang, C., Lin, Y., & Shin, W. (2009). Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon. *Journal of Hazardous materials*, 168, 187-192.
- Lim, J., & Okada, M. (2005). Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 277-282.
- Lin, S.-Y., Suzuki, Y., Hatano, H., & Harada, M. (2001). Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water-carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr-RING Method). *Energy & Fuels*, 15(2), 339-343.
- Ling, L., Li, K., Liu, L., Miyamoto, S., Korai, Y., Kawano, S., et al. (1999). Removal of SO₂ over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers. *Carbon*, 37(3), 499-504.
- Liotta, L.F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G., & Librando, V. (2009). Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 588-606.
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.P., & Li, N. (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 348-356.
- Liu, S.X., Sun, C.L., & Zhang, S.R. (2004). Photocatalytic regeneration of exhausted activated carbon saturated with phenol. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 73, 1017-1024
- Long Jiang, H.E., Hwatay, J., Maszenan, A.M., & LeeTay, S.T. (2006). Enhanced phenol biodegradation and aerobic granulation by two coaggregating bacterial strains. *Environmental Science & Technology*, 40 6137-6142.
- Lopes, F.V.S., Grande, C.A., & Rodrigues, A.E. (2011). Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science*, 66(3), 303-317.
- Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., & Cansell, F. (2008). Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *ChemSusChem*, 1(6), 486-503.
- Lovell, A.B., Brezinsky, K., & Glassman, I. (1989). The gas phase pyrolysis of phenol. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21(7), 547-560.
- Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2002). Powdered activated carbons and activated carbon fibers for methane storage: a comparative study. *Energy & Fuels*, 16(5), 1321-1328.
- Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*, 53(1), 81-91.
- Macnaughton, S.J., & Foster, N.R. (1995). Supercritical adsorption and desorption behavior of ddt on activated carbon using carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(1), 275-282.
- Magne, P., & Walker, P.L. (1986). Phenol adsorption on activated carbons: Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. *Carbon*, 24(2), 101-107.

- Marrone, P.A. (2013). Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 79, 283-288.
- Martin-Sanchez, N. (2014). *Obtención de hidrógeno mediante gasificación de sólidos carbonosos con vapor y agua supercrítica*. Universidad de Salamanca.
- Martin-Sanchez, N., Sanchez-Montero, M.J., Izquierdo, C., & Salvador, F. (2016). Highlighting the role of surface groups in the gasification of carbonized raw materials of different natures with steam and supercritical water at pressures ranging from 1 to 1000 bar. *Carbon*, 99, 502-513.
- Martin-Sanchez, N., Soares, O.S.G.P., Pereira, M.F.R., Sanchez-Montero, M.J., Figueredo, J.L., & Salvador, F. (2015). Oxidative dehydrogenation of isobutane catalyzed by an activated carbon fiber cloth exposed to supercritical fluids. *Applied Catalysis A: General*, 502, 71-77.
- Martin, R.J., & Ng, W.J. (1984). Chemical regeneration of exhausted activated carbon—I. *Water Research*, 18(1), 59-73.
- Martin, R.J., & Ng, W.J. (1987). The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Water Research*, 21(8), 961-965.
- Matatov-meytal, Y.I., & Sheintuch, M. (1997). Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(10), 4374-4380.
- Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S.R.A., Prins, W., van Swaaij, W.P.M., et al. (2005). Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy*, 29(4), 269-292.
- Matsumura, Y., Nunoura, T., Urase, T., & Yamamoto, K. (2000). Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 73(3), 245-254.
- Matsumura, Y., Xu, X., & Antal, M.J. (1997). Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water. *Carbon*, 35(6), 819-824.
- Mattson, J.A., Mark, H.B., Malbin, M.D., Weber, W.J., & Crittenden, J.C. (1969). Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(1), 116-130.
- Melius, C.F., & Bergan, N.E. (1990). *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 217-223.
- Merchán, M.D., & Salvador, F. (1994). Characterization of solids by thermal desorption in solution. *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 87, pp. 391-400): Elsevier.
- Meyer, J.C., Marrone, P.A., & Tester, J.W. (1995). Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water. *AIChE Journal*, 41(9), 2108-2121.
- Mizan, T.I., Savage, P.E., & Ziff, R.M. (1996). Temperature dependence of hydrogen bonding in supercritical water. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(1), 403-408.
- Mochida, I., Korai, Y., Shirahama, M., Kawano, S., Hada, T., Seo, Y., et al. (2000). Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon*, 38(2), 227-239.
- Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., López-Ramón, M.V., Ferro-García, M.A., & Carrasco-Marín, F. (1995). Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon*, 33(10), 1417-1423.

- Munshi, P., & Bhaduri, S. (2009). Supercritical CO₂: a twenty-first century solvent for the chemical industry. *Current Science India*, 97, 63-72.
- Muranaka, C.T., Julcour, C., Wilhelm, A.-M., Delmas, H., & Nascimento, C.A.O. (2010). Regeneration of activated carbon by (Photo)-Fenton oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3), 989-995.
- Mvndale, V., Joglekar, H., Kalam, A., & JB., J. (1991). Regeneration of spent activated carbon by wet air oxidation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 1149.
- Narbaitz, R.M., & Cen, J. (1994). Electrochemical regeneration of granular activated carbon. *Water Research*, 28(8), 1771-1778.
- Navarro, R.M., Peña, M.A., & Fierro, J.L.G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), 3952-3991.
- Nevskaia, D.M., & Guerrero-Ruiz, A. (2001). Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(2), 316-321.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98, 33-50.
- Nunoura, T., Lee, G.H., Matsumura, Y., & Yamamoto, K. (2002). Modeling of supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 57(15), 3061-3071.
- Oakes, R.S., Clifford, A.A., & Rayner, C.M. (2001). The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*(9), 917-941.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2001). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research*, 35(16), 3987-3992.
- Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., & Nguyen, T.H. (2006). Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44(12), 2569-2577.
- Pinilla, J.L., Suelves, I., Utrilla, R., Gálvez, M.E., Lázaro, M.J., & Moliner, R. (2007). Hydrogen production by thermo-catalytic decomposition of methane: Regeneration of active carbons using CO₂. *Journal of Power Sources*, 169(1), 103-109.
- Rice, S.F., Steeper, R.R., & Aiken, J.D. (1998). Water density effects on homogeneous water-gas shift reaction kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(16), 2673-2678.
- Ritter, J.A., & Yang, R.T. (1991). Pressure swing adsorption: experimental and theoretical study on air purification and vapor recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(5), 1023-1032.
- Rodríguez-Reinoso, F. (1989). Comité Internacional para la Caracterización y la terminología del carbón. *Carbon*, 27, 305.
- Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., et al. (2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296.
- Ryu, Y.-K., Kim, K.-L., & Lee, C.-H. (2000). Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2510-2518.

- Rzeszutek, K., & Chow, A. (1998). Extraction of phenols using polyurethane membrane. *Talanta*, 46(4), 507-519.
- Sabatier, P., & Senderens, J.B. (1902) *Comptes Rendus Des Séances De L'Académie Des Sciences, Section VI – Chimie*. Paris: Imprimerie Gauthier-Villars.
- Salvador, F., & Jiménez, C.S. (1996). A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions. *Carbon*, 34(4), 511-516.
- Salvador, F., Martín-Sánchez, N., Sánchez-Hernández, R., Sánchez-Montero, M.J., & Izquierdo, C. (2015a). Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 259-276.
- Salvador, F., Martín-Sánchez, N., Sánchez-Hernández, R., Sánchez-Montero, M.J., & Izquierdo, C. (2015b). Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 277-296.
- Salvador, F., Martín-Sánchez, N., Sánchez-Montero, M.J., Montero, J., & Izquierdo, C. (2013). Regeneration of activated carbons contaminated by phenol using supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 74, 1-7.
- Salvador, F., & Merchán, M.D. (1992). A simple apparatus for studies of thermoprogrammed desorption in solution. *Lagmuir*, 8, 1226-1229.
- Salvador, F., Montero, J., Sánchez-Montero, M.J., & Izquierdo, C. (2011). Mechanism of heterogeneous adsorption in the storage of hydrogen in carbon fibers activated with supercritical water and steam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), 7567-7579.
- Salvador, F., Sánchez-Jiménez, C., Sánchez-Montero, M.J., & Salvador, A. (2002). A review of the application of the BET equation to experimental data: the C parameter. In B.M.J.R. F. Rodríguez-Reinoso & K. Unger (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. Volume 144, pp. 379-386): Elsevier.
- Salvador, F., Sánchez-Montero, M.J., Salvador, A., & Martín, M.J. (2005). Study of the energetic heterogeneity of the adsorption of phenol onto activated carbons by TPD under supercritical conditions. *Applied Surface Science*, 252(3), 641-646.
- Sánchez-Montero, M.J., Salvador, F., Salvador, A., & Martín-Rodríguez, M.J. (2006). Regeneration of adsorbent carbonaceous materials with supercritical water. *Materials Science Forum*, 514, 1742-1747.
- Savage, P.E. (1999). Organic chemical reactions in supercritical water. *Chemical Reviews*, 99(2), 603-622.
- Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, J., & Brock, E.E. (1995). Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *AIChE Journal* 41, 1723-1778.
- Scholz, M., & Martin, R.J. (1998). Control of bio-regenerated granular activated carbon by spreadsheet modelling. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71(3), 253-261.
- Schueller, B.S., & Yang, R.T. (2001). Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4912-4918.
- Selvi Gökkaya, D., Saglam, M., Yüksel, M., & Ballice, L. (2015). Supercritical water gasification of phenol as a model for plant biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11133-11139.

- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., et al. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57, 603-619
- Snavely, K., & Subramaniam, B. (1997). On-Line gas chromatographic analysis of Fischer-Tropsch synthesis products formed in a supercritical reaction medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 4413-4420.
- Snoeyink, V.L., Weber, W.J., & Mark, H.B. (1969). Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon. *Environmental Science & Technology*, 3(10), 918-926.
- Snyder, J.D., & Leesch, J.G. (2001). Methyl bromide recovery on activated carbon with repeated adsorption and electrothermal regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2925-2933.
- Sotelo, J.L., & Ovejero, G. (2003). *Anales de la Química* (Vol. 99).
- Srinivasan, M.P., Smith, J.M., & McCoy, B.J. (1990). Supercritical fluid desorption from activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 45(7), 1885-1895.
- Stoeckli, F., & Ballerini, L. (1991). Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel*, 70(4), 557-559.
- Su, Y., Zhu, W., Gong, M., Zhou, H., Fan, Y., & Amuzu-Sefordzi, B. (2015). Interaction between sewage sludge components lignin (phenol) and proteins (alanine) in supercritical water gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 9125-9136.
- Subramaniam, B., & McCoy, B. (1994). Catalyst activity maintenance or decay: a model for formation and desorption of coke. *Journal Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33, 504-508.
- Subrenat, A., Baléo, J.N., Le Cloirec, P., & Blanc, P.E. (2001). Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect: desorption application. *Carbon*, 39(5), 707-716.
- Sullivan, P.D., Rood, M.J., Grevillot, G., Wander, J.D., & Hay, K.J. (2004). Activated carbon fiber cloth electrothermal swing adsorption system. *Environmental Science & Technology*, 38(18), 4865-4877.
- Sutikno, T., & Himmelstein, K.J. (1983). Desorption of phenol from activated carbon by solvent regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 22(4), 420-425.
- Suzuki, M., Misic, D.M., Koyama, O., & Kawazoe, K. (1978). Study of thermal regeneration of spent activated carbons: Thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons. *Chemical Engineering Science*, 33(3), 271-279.
- Tamon, H., Saito, T., Kishimura, M., Okazaki, M., & Toei, R. (1990). Solvent regeneration of spent activated carbon in wastewater treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 23(4), 426-432.
- Tan, C.S., & Lee, P.L. (2008). Supercritical CO₂ desorption of toluene from activated carbon in rotating packed bed. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(2), 99-104.
- Tan, C.S., & Liou, D.S. (1988). Desorption of ethyl acetate from activated carbon by supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(6), 988-991.
- Tan, C.S., & Liou, D.S. (1989). Supercritical regeneration of activated carbon loaded with benzene and toluene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(8), 1222-1226.

- Tan, C.S., & Liou, D.S. (1990). Adsorption equilibrium of toluene from supercritical carbon dioxide on activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1412-1415.
- Taylor, J.D., Herdman, C.M., Wu, B.C., Wally, K., & Rice, S.F. (2003). Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11), 1171-1178.
- Taylor, P.N., & Lester, J.N. (1996). Rapid extraction of isoproturon and diuron from granular activated carbon. *Chemosphere*, 33(7), 1227-1240.
- Terzyk, A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(2), 301-329.
- Terzyk, A.P. (2004). Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 9-29.
- Therdthianwong, S., Srisiriwat, N., Therdthianwong, A., & Croiset, E. (2011). Hydrogen production from bioethanol reforming in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 57(1), 58-65.
- Thornton, T.D., LaDue, D.E., & Savage, P.E. (1991). Phenol oxidation in supercritical water: formation of dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, and related compounds. *Environmental Science & Technology*, 25(8), 1507-1510.
- Thornton, T.D., & Savage, P.E. (1990). Symposium on Supercritical Fluids. Phenol oxidation in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 3(4), 240-248.
- Thornton, T.D., & Savage, P.E. (1992). Phenol oxidation pathways in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(11), 2451-2456.
- Torrents, A., Damera, R., & Hao, O.J. (1997). Low-temperature thermal desorption of aromatic compounds from activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 54(3), 141-153.
- Tuan Abdullah, T.A., & Croiset, E. (2014). Evaluation of an Inconel-625 Reactor and its wall effects on ethanol reforming in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(6), 2121-2129.
- Tucker, S.C. (1999). Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids. *Chemical Reviews*, 99(2), 391-418.
- Uematsu, M., & Frank, E.U. (1980). Static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(4), 1291-1306.
- Van Bennekom, J.G., Venderbosch, R.H., Assink, D., & Heeres, H.J. (2011). Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 58(1), 99-113.
- Van Deventer, J.S.J., & Camby, B.S. (1988). Kinetics of the thermal regeneration of spent activated carbon in a fluidized bed. *Thermochimica Acta*, 136, 179-189.
- Vidic, R.D., Tessmer, C.H., & Uranowski, L.J. (1997). Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds. *Carbon*, 35(9), 1349-1359.
- Vidya Shetty, K., Ramanjaneyulu, R., & Srinikethan, G. (2007). Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration. *Journal of Hazardous materials*, 149, 452-459.

- Walker, G.M., & Weatherley, L.R. (1998). Bacterial regeneration in biological activated carbon systems. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 177-182.
- Wallen, S.L., Palmer, B.J., & Fulton, J.L. (1998). The ion pairing and hydration structure of Ni²⁺ in supercritical water at 425 °C determined by x-ray absorption fine structure and molecular dynamics studies. *The Journal of Chemical Physics*, 108(10), 4039-4046.
- Wang, J.-H., & Smith, J.M. (1985). Thermal regeneration of the phenol-carbon system. *AIChE Journal*, 31(3), 496-498.
- Wang, L., & Balasubramanian, N. (2009). Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 763-768.
- Wei, M.C., Wang, K.S., Lin, I.C., Hsiao, T.E., Lin, Y.N., Tang, C.T., et al. (2012). Rapid regeneration of sulfanilic acid-sorbed activated carbon by microwave with persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 193-194 366-371.
- Weiss-Hortala, E., Kruse, A., Ceccarelli, C., & Barna, R. (2010). Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification. *The Journal of Supercritical Fluids*, 53(1-3), 42-47.
- Wiater, I., Born, Jan G.P., & Louw, R. (2000). Products, rates, and mechanism of the gas-phase condensation of phenoxy radicals between 500-840 K. *European Journal of Organic Chemistry*, 2000(6), 921-928.
- Xu, D., Wang, S., Guo, Y., Tang, X., Gong, Y., & Ma, H. (2011). Catalyzed partial oxidative gasification of phenol in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(8), 4301-4307.
- Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., & Antal, M.J. (1996). Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(8), 2522-2530.
- Yagasaki, T., Saito, S., & Ohmine, I. (2002). A theoretical study on decomposition of formic acid in sub- and supercritical water. *The Journal of Chemical Physics*, 117(16), 7631-7639.
- Yong, T.L.-K., & Matsumura, Y. (2012). Reaction kinetics of the lignin conversion in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(37), 11975-11988.
- Yong, T.L.-K., & Matsumura, Y. (2013). Reaction pathways of phenol and benzene decomposition in supercritical water gasification. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 56(5), 331-343.
- Yong, T.L.-K., & Matsumura, Y. (2014). Kinetics analysis of phenol and benzene decomposition in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 87, 73-82.
- Yu, J., & Savage, P.E. (1998). Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 2-10.
- Yu, J., & Savage, P.E. (2000). Phenol oxidation over CuO/Al₂O₃ in supercritical water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(3-4), 275-288.
- Yun, J.-H., Choi, D.-K., & Moon, H. (2000). Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds. *Chemical Engineering Science*, 55(23), 5857-5872.
- Zhang, H. (2002). Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*, 85(1), 81-85.

- Zhang, L.Q., Jiang, H.T., Ma, C.Y., & Yong, D. (2012). Microwave regeneration characteristics of activated carbon for flue gas desulfurization *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(11), 1366–1371.
- Zhang, X., & Savage, P.E. (1998). Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water. *Catalysis Today*, 40(4), 333-342.
- Zhang, Y., Zhang, J., Zhao, L., & Sheng, C. (2010). Decomposition of formic acid in supercritical water. *Energy & Fuels*, 24(1), 95-99.