



Reactores catalíticos de membrana para eliminación de nitratos

García-Castillo, F. J.¹; Berlanga, J.G.¹; Ferrer, C.¹; Lorente-Ayza, M-M.²; Mestre, S.²; Sánchez, E.²; Pérez, O.³; Herguido, J.³; Menéndez, M.³

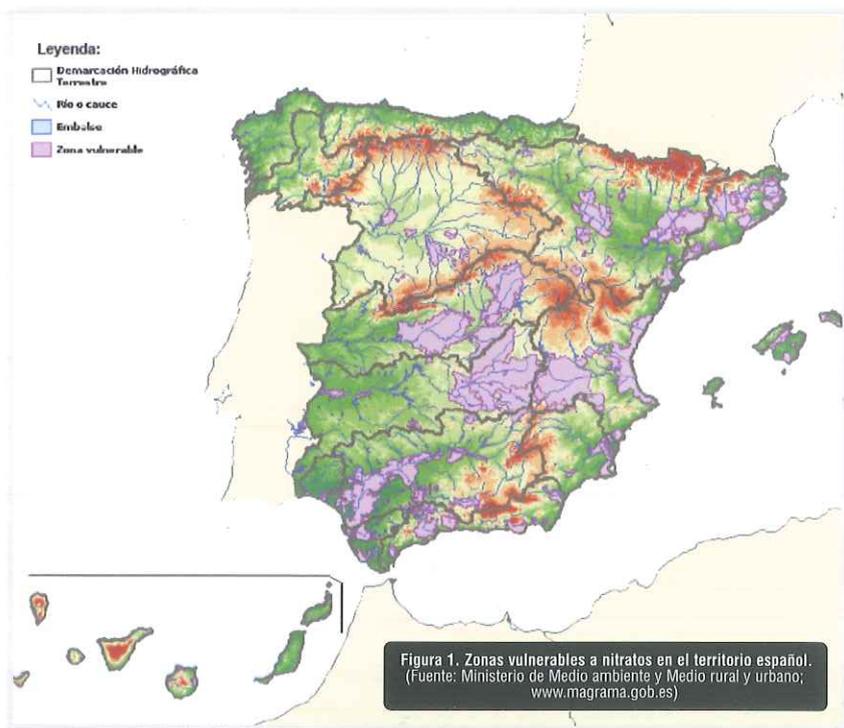
¹FACSA | www.facsa.com ■ ²ITC, Universitat Jaume I | www.itc.uji.es ■ ³Grupo de Catálisis, Separadores Moleculares e Ingeniería de Reactores de la Universidad e Zaragoza (CREG-UNIZAR) | www.unizar.es



Los niveles naturales de nitratos en las aguas superficiales y subterráneas son generalmente de unos pocos miligramos por litro. No obstante, en los últimos años, en muchas aguas subterráneas se ha observado un incremento de los niveles de nitratos, principalmente debido a la actividad humana en diversas áreas:

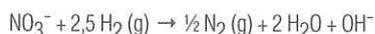
- Actividades agrícolas y ganaderas: los nitratos están presentes en los fertilizantes empleados en agricultura (abonos nitrogenados) y en los herbicidas y plaguicidas, así como en el estiércol y purines derivados de la actividad ganadera.
- Actividades industriales y urbanas: desechos orgánicos de diversos orígenes, que se derivan en vertidos efluentes, aguas residuales, etc.

El problema de los posibles efectos sobre la salud humana causados por la presencia de nitratos en agua potable, ha llevado a normativas europeas para reducirlos (Directiva 98/83/EC). Asimismo, la Organización Mundial de la Salud señala como valor máximo orientativo la cantidad de 50 mg/L de ión nitrato; este límite se establece para prevenir el principal problema tóxi-



co de los nitratos y nitritos, que se produce en los niños menores de 4-6 meses, que son más sensibles a la exposición excesiva de nitratos, pudiendo desarrollar metahemoglobinemia o "síndrome del bebe azul".

Una metodología propuesta a finales del siglo XX (Horold et al., 1993) para eliminar los nitratos es la hidrogenación catalítica. El objetivo de esta reacción es la reducción de los nitratos a nitrógeno gaseoso (N_2) mediante la acción de hidrógeno, en presencia de un catalizador (Horold & Sá, 2011). La citada reacción es la siguiente:



Para este fin se utilizan habitualmente catalizadores de Pt o Pd dopados con Sn o Cu, dispersos sobre un soporte, habitualmente alúmina. Se ha sugerido el uso de reactores catalíticos de membrana (RCM) para este proceso, ya que permitirían eliminar algunos problemas existentes con los reactores convencionales de catalizador disperso:

- Mejora de la selectividad: se ha demostrado que las resistencias a la difusión pueden causar un aumento en la producción de amonio, un compuesto indeseado (Fan et al., 2011), mientras que una resistencia controlada a la difusión de hidrógeno mejora la selectividad a N_2 (Strukul et al., 2000). Un reactor de membrana permite controlar las resistencias difusionales de forma independiente para cada reactivo.
- Mejora de la seguridad: El hidrógeno, en una de las configuraciones posibles, quedaría confinado a un lado de la membrana, evitando los tanques de burbujeo, donde el alto volumen de hidrógeno existente aumenta el riesgo de explosión.
- Simplicidad de operación, ya que no será necesario separar el catalizador del agua tratada, como ocurre en los reactores convencionales de partículas en suspensión.

OBJETIVOS

El objetivo del proyecto es desarrollar

un sistema eficaz para eliminar los nitratos presentes en aguas subterráneas, en procesos de potabilización, transformándolos en nitrógeno mediante una reacción de hidrogenación realizada en reactores catalíticos de membrana. Es necesario precisar que las actuales tecnologías de tratamiento de nitratos (ósmosis inversa, intercambio iónico, etc.) no eliminan estas sales, sino que las concentran, no solucionándose de forma completa la problemática que plantean los nitratos en el medio ambiente. En cambio, las membranas catalíticas, mediante el proceso de desnitrificación llevado a cabo por los catalizadores en superficie, eliminan los nitratos de las aguas a tratar transformándolos en nitrógeno gaseoso.

Las membranas catalíticas a desarrollar se basan en una membrana cerámica (formada por un soporte y, en caso de ser necesario, una o varias capas selectivas), donde tanto el soporte como las capas selectivas se obtendrán a partir de materias primas y mediante procesos habituales en la industria de baldosas cerámicas. De este modo, la fabricación de la membrana cerámica será fácilmente escalable y adaptable a la industria cerámica española, manteniendo un coste reducido. La última etapa será la incorporación del catalizador a la membrana, para obtener el producto final.

Se han propuesto varias configuraciones alternativas de reactor para llevar a cabo la reducción catalítica de nitratos a nitrógeno. Los beneficios de los reactores de membranas, comparados con los reactores convencionales con catalizador disperso en el líquido, son los siguientes:

- Mejor eficiencia, debido a la mejora del contacto entre los reactantes y el catalizador.
- Mayor selectividad.
- No es necesaria una posterior separación del catalizador del agua tratada.



MATERIALES Y MÉTODO

En relación a los materiales empleados en la obtención de la membrana catalítica, en un primer trabajo se utilizaron membranas poliméricas, sin embargo, las membranas inorgánicas tienen la ventaja de que el propio material de la membrana actúa como soporte del catalizador. Para ello se han utilizado ampliamente membranas de alúmina. Aunque los RCM descritos en bibliografía están basados mayoritariamente en alúmina, existen indicaciones de que otros soportes podrían resultar ventajosos, como, por ejemplo, los soportes de sílice o los soportes de circonita o titanita. En resumen, las membranas catalíticas empleadas para desarrollar el proceso de desnitrificación a escala de laboratorio están basadas en membranas cerámicas de alto coste (alúmina, circonita, etc.). No obstante, respecto al empleo de membranas cerámicas de bajo coste como soporte del catalizador, no existen referencias bibliográficas al respecto, siendo por tanto el desarrollo de las mismas una completa novedad.

Existen diversas formas de realizar el contacto en los RCM para llevar a cabo una reacción como la hidrogenación catalítica de nitratos. Una de ellas es utilizar la membrana como contactor trifásico, como se ha realizado en un trabajo anterior en la Universidad de Zaragoza sobre oxidación catalítica con aire húmedo de compuestos orgánicos (Gutiérrez et al., 2010). De esta forma, el hidrógeno quedaría a un lado de la membrana y el agua con los nitratos al otro, llevándose a cabo el contacto entre los reactivos en la propia membrana catalítica. Otra forma de usar el RCM es el modo de flujo a través. En este caso los reactantes se hacen pasar a través de la membrana catalítica, con lo que se eliminan limitaciones difusionales (Pina et al., 1996). Existe una revisión del uso de este tipo de CMR, denominados "flow

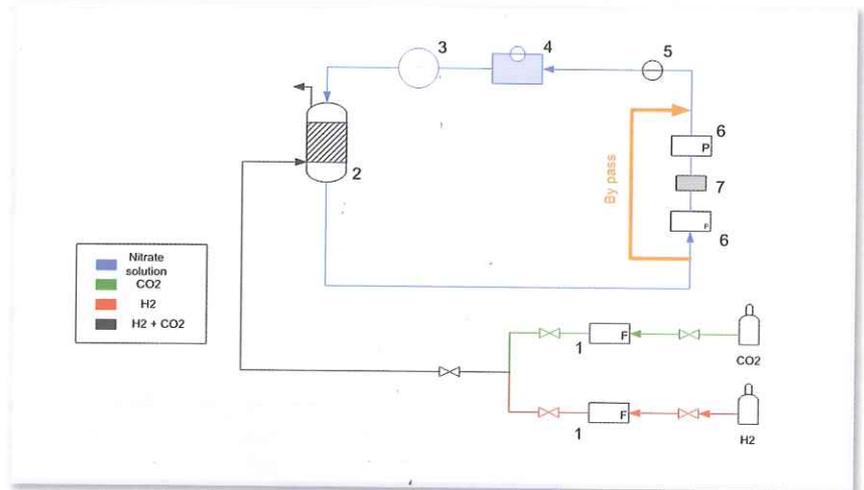


Figura 2. Esquema de la planta piloto de laboratorio empleada.
 1. Caudalímetro de gas; 2. Columna de absorción; 3. Bomba; 4. Tanque de almacenamiento; 5. Septum-toma muestras; 6. Medidor de presión; 7. Módulo de membrana.





through” en la bibliografía (Westermann et al., 2009). Esta configuración de CMR se ha utilizado con membranas poliméricas cargadas de catalizador de alúmina (Ilinich et al., 2000) y con membranas inorgánicas (Wehbe et al., 2010). El inconveniente de esta forma de usar el RCM es la baja solubilidad del hidrógeno en el agua que limita la conversión por paso. En este modo de operación es preciso saturar el agua en hidrógeno y luego hacerla circular a través de la membrana catalítica. La ventaja es que se eliminan las limitaciones difusionales que pueden aparecer en partículas catalíticas si se opera en un re-



actor con partículas en suspensión (“slurry”). De hecho, se observa que es posible incluso aumentar la conversión de los nitratos al aumentar el flujo a

través de la membrana (Wehbe et al., 2010), lo que se explica por un fenómeno de polarización de concentración, que aumentaría la concentración de nitrato junto al catalizador. Por lo tanto, el proyecto se ha centrado en esta última vía de trabajo.

Finalmente, la localización del catalizador en el seno de la membrana también es un factor a tener en cuenta. Existen estudios en los cuales el material catalítico se encuentra situado en la capa selectiva de la membrana, donde los poros de tamaño nanométrico favorecen la reacción catalítica (Wehbe et al., 2010). No obstante, otras publicacio-



La nueva generación de tubería de PVC Orientado

- La solución más eficiente para conducción de agua a presión
- Producto certificado para conducción de agua potable
- Elevados rendimientos de instalación
- Presiones nominales de 12,5, 16, 20 y 25 atm
- Diámetros nominales de 90 a 800 mm
- La tubería más ecológica



Ctra M-206 Torrejón – Loeches Km 3.1
Loeches MADRID - SPAIN
tel.: +34 902 106 174
fax: +34 902 106 273
www.molecor.com
canalizaciones@molecor.com



nes muestran las ventajas de la impregnación del catalizador en todo el espesor de un soporte macroporoso, entre las cuales se encuentran el gran aumento de la velocidad de reacción y la menor formación de amonio (Reif et al., 2003). Definir cuál de las dos localizaciones para el catalizador es más adecuada para un reactor piloto, y por tanto la que se implantará en instalaciones de tratamiento de aguas, es otra de las cuestiones que el proyecto plantea resolver.

RESULTADOS

Como se ha comentado anteriormente, existen referencias bibliográficas sobre el desarrollo de membranas cerámicas catalíticas que utilizan catalizadores de cobre-platino. No obstante, toda esta bibliografía se basa en estudios de laboratorio, en los cuales se han desarrollado membranas catalíticas de muy pequeñas dimensiones.

La principal innovación que se está generando en el presente proyecto, es el diseño, desarrollo y comprobación de membranas catalíticas no solo a escala de laboratorio, sino también a escala pre-industrial, trabajando con un agua real, que presente la problemática de la contaminación por nitratos. El desarrollo de estas membranas a una escala mayor de la que hasta la fecha

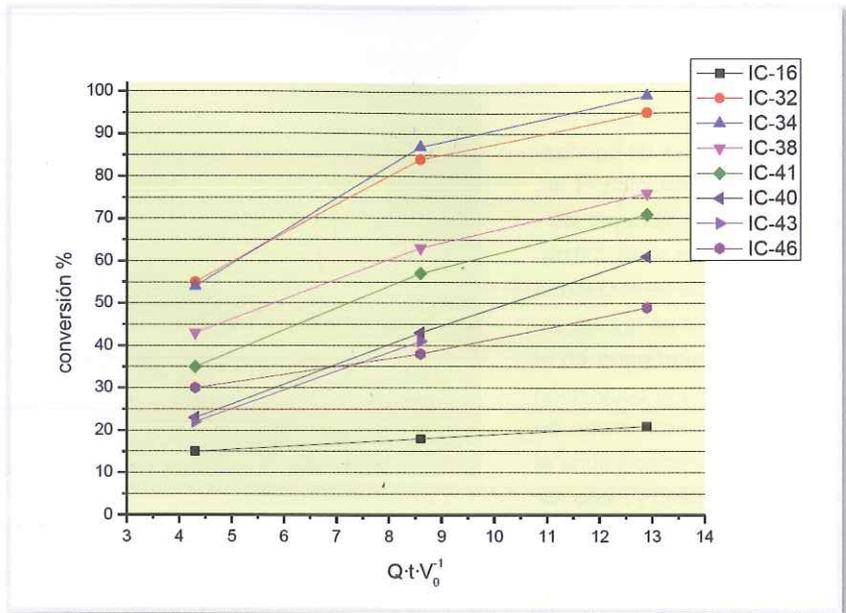


Figura 4. Comparación de catalizadores con mezcla Pd+Cu con distintos métodos de preparación. Q: caudal volumétrico de procesado, V₀: volumen de agua en tratamiento, t: tiempo transcurrido

se ha estudiado, supone superar ciertas barreras que se encuentran al trabajar con un agua real y a caudales de tratamiento de alrededor de 500 L/h. Entre las innovaciones relacionadas con los objetivos planteados destacan:

Soportes de bajo coste

Se ha conseguido el desarrollo de soportes de bajo coste, adaptados a la tecnología existente en la industria cerámica de baldosas. Se trata de apro-

vechar el proceso productivo de las empresas cerámicas que fabrican baldosas cerámicas, para el desarrollo de las membranas cerámicas, base de la membrana catalítica a desarrollar en el proyecto. No se han encontrado referencias entre las sinergias existentes entre la tecnología y el desarrollo de las membranas en empresas cerámicas productoras de baldosas. Se han conseguido membranas con un tamaño de poro adecuado y altas permeabilidades (>12.000 L·h⁻¹·m²·bar⁻¹).





Catalizador

Se está investigando sobre el/los catalizadores más idóneos y las proporciones de los mismos que optimicen los procesos de desnitrificación de las aguas problema, con el objetivo de llegar a un equilibrio de costes versus rendimientos de eliminación de nitrógeno, que valide a esta tecnología como idónea para competir con las tecnologías comerciales actuales.

Se han empleado distintos catalizadores (Pd y Cu) y mezclas de éstos. También se han probado diversos métodos de preparación de los catalizadores

Proceso

Se está desarrollando un nuevo proceso, inexistente hasta el momento, que posibilite la eliminación de los nitratos de aguas de abastecimiento, en lugar de concentrarlos en corrientes residuales, como ocurre por ejemplo con los procesos de ósmosis inversa.

CONCLUSIONES

En conclusión, el presente proyecto conlleva un riesgo tecnológico alto, debido a las cuestiones que todavía permanecen abiertas sobre la desnitrificación catalítica, no obstante, los

resultados previos que se están obteniendo hacen prever un resultado exitoso. Los riesgos más evidentes son:

- Combina tecnologías de sectores muy diferentes.
- Pretende el desarrollo de un producto con unas características especiales y muy complicadas de conseguir a partir de materiales y procesos habituales del sector cerámico.

Hasta la fecha el proyecto ha alcanzado los siguientes hitos:

- Desarrollo del soporte poroso de bajo coste, con alto flujo y caída de presión mínima.
- Desarrollo de la capa activa, con un tamaño mínimo de poro.
- Desarrollo del catalizador y el método de incorporación de éste a la membrana cerámica.
- Pruebas en planta piloto de laboratorio y diseño de planta preindustrial.

REFERENCIAS

Barrabés, N., Sá, J., 2011. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, (1-2), 1-5.
Gutiérrez, M., Pina, P., Torres, M., Cauquí, M.A.; Herguido, J., 2010. Catalytic wet oxidation of phenol using membrane reactors: A comparative study with

slurry type reactors. *Catalysis Today*, 149, 326-333.
Horold, S., Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., 1993. Development of Catalysts for a Selective Nitrate and Nitrite Removal from Drinking-Water. *Catalysis Today*, 17, (1-2), 21-30.

Ilinich, O. M., Cuperus, F. P., Nosova, L. V., Gribov, E. N., 2000. Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance. *Catalysis Today*, 56, (1), 137-145.
Pina, P., Menéndez, M., Santamaría, J., 1996. The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, L19-L27.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto con número de expediente IPT-2012-0126-310000 está financiado con un importe total de 870.455,39 euros por el Ministerio de Economía y Competitividad y cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea, a través del programa INNFACTO, a los que mostramos nuestro más sincero agradecimiento.

