

Hidrodechloración catalítica de diclorometano sobre Pd o Ni soportados en γ -alúmina sol-gel

Beatriz Aristizábal, Leidy Marcela Martínez y Consuelo Montes de Correa*

(Recibido el 9 de septiembre de 2002)

Resumen

Se sintetizaron varios catalizadores cargados con paladio o níquel, soportados en γ -alúmina preparada por el método sol-gel y se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis elemental, adsorción de nitrógeno, TPR y TGA. Los catalizadores resultantes se evaluaron en la hidrodechloración catalítica de diclorometano al estudiar el efecto de varios parámetros: método de síntesis, condiciones de pretratamiento, temperatura de reacción, relación hidrógeno/organoclorado y tiempo de saturación. Bajo las condiciones estudiadas, los catalizadores impregnados exhibieron mayor actividad que los cogelados y la calcinación en flujo de He favoreció la actividad en comparación con la calcinación en condiciones estáticas. La actividad de los catalizadores aumentó con la temperatura y con la relación H_2/CH_2Cl_2 . El tiempo en que el catalizador se dejó en contacto con la mezcla reactiva antes de iniciar la reacción (tiempo de saturación) influyó significativamente en su actividad. En general, se observó disminución de la actividad catalítica con el tiempo de saturación. Aunque el soporte γ -alúmina sol-gel también fue activo para la reacción, indudablemente el Pd y Ni promueven la hidrodechloración.

----- *Palabras clave:* hidrodechloración, diclorometano, alúmina, sol-gel, paladio, níquel.

Catalytic hydrodechlorination of dichloromethane over Pd or Ni supported on sol-gel γ -alumina

Abstract

Several sol-gel γ -alumina supported catalysts loaded with Pd or Ni were synthesized and characterized by XRD, elemental analysis, nitrogen adsorption, TPR and TGA. The resulting catalysts were evaluated in the hydrodechlorination of dichloromethane. The effect of different parameters was determined, i.e. method of preparation, pretreatment conditions, reaction temperature, hydrogen to dichloromethane ratio, and saturation time. Under the conditions of this study, impregnated catalysts exhibited higher activity than those prepared by

* Grupo de Investigación Catálisis Ambiental. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Medellín. Colombia. cmontes@catios.udea.edu.co.

cogelation. Calcination in flowing He gave more active catalysts than calcination under static conditions in a muffle furnace. Catalyst activity also increased with increasing temperature and H_2/CH_2Cl_2 ratio. The catalyst contact time with the reactant mixture before reaction (saturation time) had a significant effect on catalyst activity. In general, catalyst activity decreased with increasing saturation time. Although the support (γ -alumina) showed some activity for this reaction the presence of Pd or Ni promoted dichloromethane hydrodechlorination.

----- *Key words:* hydrodechlorination, dichloromethane, alumina, sol-gel, palladium, nickel catalysts.

Introducción

Los compuestos organoclorados se consideran contaminantes tóxicos y persistentes [1]. Además, contribuyen al envenenamiento global del planeta y a la formación del *smog* fotoquímico. Sin embargo, debido a sus propiedades físicas y químicas, aún no se han podido reemplazar en la amplia variedad de procesos químicos en los cuales participan. La hidrodechloración catalítica es una aproximación innovadora [2] para la eliminación de compuestos organoclorados, ya que es posible transformar estos compuestos en productos reciclables, se evita la formación de compuestos más tóxicos, como dioxinas y furanos, y se aplica a una amplia variedad de compuestos clorados. Materiales que contienen Pd, Pt, Rh, soportados usualmente sobre alúmina, sílica o carbón activado [3-7], han sido estudiados en la hidrodechloración catalítica en fase gaseosa de compuestos alifáticos y aromáticos clorados. Estos catalizadores son activos a baja temperatura y presión, pero se desactivan rápidamente. No obstante, el Pd se ha reportado como el catalizador más eficiente para la hidrodechloración total [4, 6]. Los catalizadores que involucran metales como Ni [8-10], son activos para la hidrodechloración a temperaturas cercanas a 350 °C y a altas presiones. Teniendo en cuenta que últimamente la técnica sol-gel se ha propuesto [11-15] como un método alternativo para la obtención de soportes y catalizadores más estables y homogéneos, en este trabajo se estudia el efecto de algunas variables en el desempeño de los catalizadores de paladio o níquel soportados en γ -alúmina sol-gel, para la hidrodechloración de diclorometano.

Experimentación

Preparación de los catalizadores

La preparación de γ -alúmina sol-gel se basó en el método reportado previamente [14]. Se usaron dos procedimientos para introducir el Pd o el Ni: por congelación durante la síntesis de alúmina sol-gel o por el método de impregnación húmeda

incipiente. Todos los catalizadores se prepararon con la misma carga de paladio o de níquel, 0,5% del peso. Los materiales resultantes se calcinaron hasta 700 °C usando diferentes condiciones según se muestra en la tabla 1.

Caracterización de los catalizadores

La fase cristalina de los diferentes catalizadores se estudió por difracción de rayos-X, en un difractómetro Philips 3710, trabajando con la línea $K\alpha$ del Cu. Se obtuvieron los patrones de difracción de los soportes y los catalizadores en el intervalo de 5 a 85°. El análisis elemental se realizó por absorción atómica. El análisis textural se realizó por adsorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Los estudios de reducción con temperatura programada (TPR) se hicieron en un TPD/R/O 1100 Catalytic Surfaces Analyzer, con un detector TCD. Las muestras se calentaron a 10 °C/min. hasta 700 °C en una mezcla 5% H₂/Ar. Este análisis se realizó a los catalizadores de Pd, ya que algunos reportes indican que los catalizadores de níquel soportado con cargas menores al 3% no permiten obtener resultados muy confiables de quimisorción y TPR [16, 17]. La carga de níquel utilizada en este trabajo fue de 0,5%. Las medidas de análisis termogravimétrico se realizaron en un equipo 2950 TGA HR V6. 1A, modulado hasta 1.000 °C, utilizando 100 ml/min. de nitrógeno y 100 ml/min. de aire. Para estos análisis se seleccionaron algunos catalizadores frescos y usados.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron a presión atmosférica, en un reactor tubular de lecho fijo construido en pyrex. El flujo de la mezcla gaseosa fue de 20 ml/min. y se utilizaron 100 mg de catalizador. La mezcla de reacción consistió en 1.200 ppm de diclorometano, con pequeñas cantidades de triclorometano que fue detectado en la mezcla de alimentación; el gas de dilución fue helio y concentraciones variables de H₂/Ar. La velocidad espacial usada fue $WHSV = 0,005 \text{ g catalizador} \cdot \text{min.}/\text{ml}$. Las pruebas de hidrodechloración

ración catalítica, variando la relación H_2/CH_2Cl_2 , se realizaron a 200 °C. Posteriormente se varió la temperatura ($150\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$), usando la relación H_2/CH_2Cl_2 de 10:1. El efecto del tiempo de saturación se evaluó exponiendo los mejores catalizadores a CH_2Cl_2 durante 48 h a 200 °C. Luego se realizaron los ensayos a esta temperatura variando la relación H_2/CH_2Cl_2 . Antes de la reacción, los catalizadores con Pd se pretrataron hasta 300 °C [5-7] y los de Ni hasta 350 °C [8-9], en flujo de 5% H_2/He a una velocidad de 2 °C/min., con el fin de reducir el metal. Se usó un cromatógrafo de gases Varian CP-3800, equipado con una columna megaboro DB-5 de 30 m de longitud y un detector de captura de electrones (ECD), previamente calibrado, para el análisis de los reactivos y productos. En algunos ensayos se utilizó un analizador de gases FTIR, para identi-

car todos los productos de la reacción. La conversión se calculó con base en la disminución de diclorometano. Las medidas se realizaron en estado estable, es decir, se dejaba estabilizando el sistema hasta que la señal no presentaba variaciones (aproximadamente una hora).

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

Como se observa en la figura 1, los patrones de difracción para la alúmina comercial y para la alúmina sol-gel corresponden a la fase γ -alúmina. Sin embargo, la alúmina comercial presenta picos con mayor intensidad. Para los catalizadores impregnados y cogelados la única fase presente corresponde a la γ -alúmina.

Tabla 1 Catalizadores ensayados en la reacción de hidrodechloración de diclorometano

Código	0,5% Pd/ γ -alúmina y 0,5 Ni/ γ -alúmina
1	Pd impregnado en alúmina sol-gel calcinado en mufla hasta 700 °C a 3 °C/min.
2	Pd impregnado en γ -alúmina sol-gel calcinado en mufla hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
3	Pd impregnado en γ -alúmina sol-gel calcinado en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
4	Pd incorporado durante la síntesis de γ -alúmina sol-gel, calcinado en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
5	Pd incorporado durante la síntesis de γ -alúmina sol-gel, calcinado en mufla hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
6	γ -alúmina sol-gel sin carga de Pd calcinada en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
7	Pd impregnado en γ -alúmina comercial (Alfa Aesar, 70-120 m ² /g) calcinado en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
8	Ni incorporado durante la síntesis de γ -alúmina sol-gel, calcinado en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
9	Ni impregnado en γ -alúmina sol-gel calcinado en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.
10	Ni impregnado en γ -alúmina comercial (Alfa Aesar, 70-120 m ² /g). calcinado en flujo de He hasta 500 °C y aire hasta 700 °C a 0,5 °C/min.

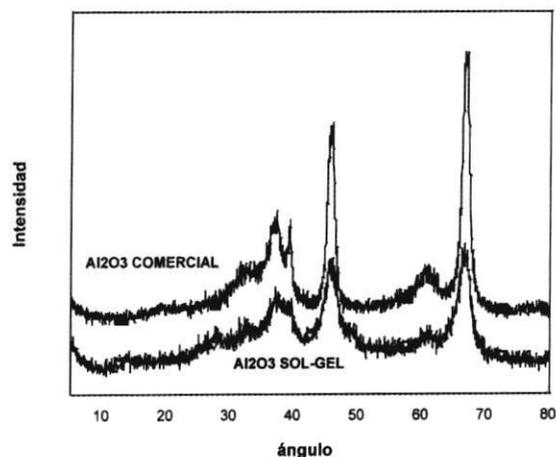


Figura 1 Comparación de los difractogramas obtenidos para Al_2O_3 comercial y la obtenida por el método sol-gel

Análisis elemental

En la tabla 2 se presentan los resultados del análisis químico de los catalizadores de níquel, impregnados o cogelados.

Adsorción de nitrógeno

Las características texturales de algunos catalizadores frescos se presentan en la tabla 3.

Como se puede observar en la tabla 3, los catalizadores sintetizados por el método sol-gel, cogelados o impregnados, presentan mayor área superficial que los catalizadores impregnados en alúmina comercial. Además, los catalizadores en los cuales la sal precursora se adicionó durante la formación del gel (cogelados), presentaron

Tabla 2 Análisis elemental de níquel

Catalizador	Contenido nominal %	Real%
Ni/ Al_2O_3 cogelada	0,50	0,61
Ni/ Al_2O_3 sol-gel impregnada	0,50	0,48
Ni/ Al_2O_3 comercial impregnada	0,50	0,47

Tabla 3 Parámetros superficiales de los catalizadores frescos usados durante la reacción de hidrodechloración de diclorometano

Catalizador	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro equivalente de poro (nm)	Área de microporo (m^2/g)
Al_2O_3 sol-gel	320	1,16	15,00	40,00
Pd impregnado en Al_2O_3 sol-gel	335	0,87	9,50	24,00
Pd Al_2O_3 cogelada	367	0,80	14,00	29,00
Pd impregnado en Al_2O_3 comercial	77	0,42	40,00	7,60
Ni impregnado en Al_2O_3 sol-gel	212	0,57	10,00	8,10
Ni Al_2O_3 cogelada	370	1,15	9,50	40,00
Ni impregnado en Al_2O_3 comercial	81	0,40	35,00	8,10

mayor área en comparación con los catalizadores impregnados sobre alúmina sol-gel. Esto puede atribuirse al efecto de la sal precursora (acetil acetato). González *et al.* [15] estudiaron la influencia de la sal precursora en la síntesis de los catalizadores sol-gel ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$), y encontraron que los catalizadores cogelados preparados con $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ tienen mayor área superficial que los preparados con las otras sales y una dispersión metálica de aproximadamente 50%. El área superficial de los catalizadores decreció notablemente para los catalizadores impregnados con las sales de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, mientras que en los impregnados con la sal $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ la disminución del área fue moderada.

De los análisis BET se obtiene que la distribución del tamaño de poro para los catalizadores sol-gel sintetizados está entre 9,5-15,0 nm, demostrando que son materiales mesoporosos. La forma del ciclo de histéresis entre las ramas de adsorción y de desorción (figuras 2 y 3), proporciona información sobre los poros. En todas las isotermas, Pd y Ni/ Al_2O_3 impregnada y cogelada, se observa histéresis tipo I que corresponde generalmente a materiales mesoporosos, con un modelo de poro esférico de tamaño y forma uniforme, con distribución estrecha de tamaño de poro.

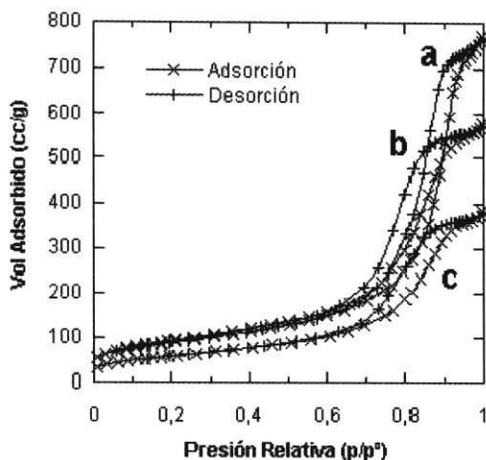


Figura 2 Isotherma de adsorción-desorción para (a) el soporte γ -alúmina sol-gel, (b) 0,5% Pd/ γ -alúmina sol-gel y (c) 0,5% Ni/ γ -alúmina sol-gel, impregnados

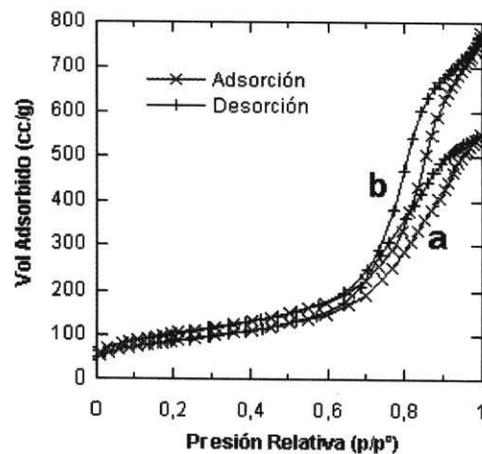


Figura 3 Isotherma de adsorción-desorción para (a) 0,5% Pd/ γ -alúmina y (b) 0,5% Ni/ γ -alúmina cogeladas

Reducción con temperatura programada (TPR)

Los perfiles TPR para los catalizadores Pd/ Al_2O_3 frescos (impregnado y cogelado) se muestran en la figura 4. El consumo de hidrógeno se calculó de los picos positivos del TPR para el catalizador de Pd impregnado en Al_2O_3 . El pico observado a 199 °C (figura 4) se atribuye a la reducción de especies de PdO [17]. La cuantificación del hidrógeno consumido, a 199 °C, corresponde a la cantidad requerida para reducir las especies de paladio soportada, lo que sugiere que todo el Pd está en forma reducida. El hombro, alrededor de 270 °C, puede deberse a la reducción del paladio con diferente interacción con el soporte. La reducción del metal noble (Pt, Pd) soportado en Al_2O_3 , depende considerablemente de la sal precursora y los posibles complejos que se forman con la alúmina (aluminatos metálicos) [17]. Los picos negativos presentes a mayor temperatura, 450 y 500 °C, en el catalizador de Pd impregnado en Al_2O_3 , pueden estar asociados con la reducción de especies orgánicas provenientes de la síntesis del catalizador, como el alcóxido y el acetilacetato de paladio, que no fueron eliminados durante la calcinación.

Los óxidos metálicos soportados sobre SiO_2 y Al_2O_3 pueden exhibir diferentes comportamientos en la reducción comparados con los no soportados [17]. Algunos metales se reducen más fácilmente cuando están soportados sobre SiO_2 que sobre Al_2O_3 , lo que sugiere una interacción más fuerte del metal con la alúmina. El catalizador de $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ cogelado no exhibió otros picos asociados con la reducción del paladio, observándose sólo la formación de hidruros. Esto puede estar asociado con la forma en que quedan distribuidas las partículas de paladio en el interior de la matriz de la alúmina cuando la síntesis se realiza por cogelación. El pico negativo alrededor de 90°C , para el catalizador $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ cogelado, está asociado con la descomposición de hidruros de paladio, $\beta\text{-PdH}$, que se forman entre 5 y 10°C .

Los análisis TPR y de quimisorción de hidrógeno para catalizadores de níquel con baja carga de metal ($< 3\%$) son difíciles de interpretar [16]. El NiO soportado es más difícil de reducir que cuando no está soportado, la reducción parece estar alrededor de 400°C , lo cual depende también del soporte. Para el catalizador de 5% peso

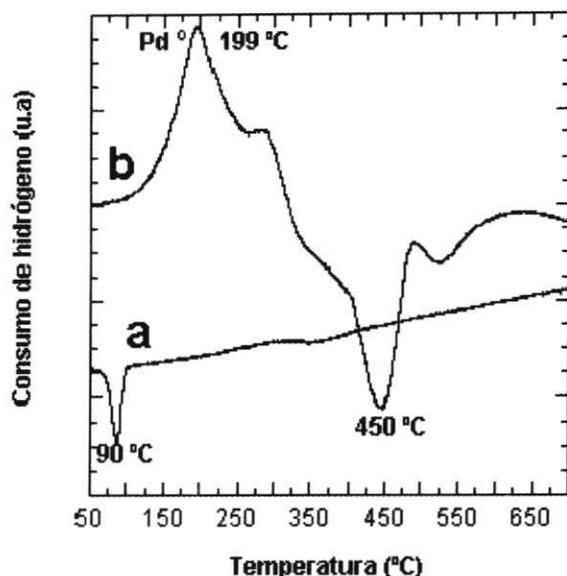


Figura 4 TPR de los catalizadores (a) $0,5\%$ $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ cogelada y (b) $0,5\%$ Pd impregnado en Al_2O_3 sol-gel

NiO/SiO_2 se observan tres picos en el perfil TPR (α , β , γ). El pico α se debe a una transición de fase endotérmica que ocurre simultáneamente con la reducción, el pico β a 323°C se debe a la reducción de NiO y el pico γ se atribuye a la reducción de partículas muy pequeñas de óxido o posibles silicatos [17]. Para los catalizadores de NiO soportado, varios estudios han reportado estados de oxidación intermedio entre el $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ [17]. Cesteros *et al.* [9] reportaron que el grado de reducibilidad de NiO soportado sobre varias alúminas pretratadas con HCl es diferente y está relacionada con la interacción metal soporte. En la reducción de los catalizadores de $0,5\%$ Ni , soportados sobre Al_2O_3 , tanto impregnados como congelados, es posible que el Ni esté en un estado de oxidación entre $\text{Ni}(0)$ y $\text{Ni}(\text{II})$ [17].

Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 5 se presenta el análisis termogravimétrico (TGA y DTG) realizado al catalizador de Pd impregnado en alúmina sol-gel, después de cincuenta horas de reacción. La pérdida de peso total con respecto a la cantidad de muestra inicial fue de 3% . La mayor pérdida de peso (2%) ocurrió a 200°C y se debe a la desorción de agua adsorbida u ocluida. El perfil DTG mostró una línea sin máximos marcados; ello sugiere que durante el período ensayado, la deposición de residuos carbonáceos en el catalizador no fue significativo.

Los análisis TGA para muestras frescas y usadas de los catalizadores de Ni impregnados en Al_2O_3 sol-gel, se observan en las figuras 6a y

Tabla 4 Pérdida de peso del catalizador de Ni impregnado en alúmina sol-gel entre 200 y 900°C , después de cuarenta horas de reacción

Catalizador	T_c ($^\circ\text{C}$)	$\%\Delta W_c$
$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ impregnado, fresco	617,0	4,4
$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ impregnado, usado	623,0	5,4

6b. La pérdida de peso total para estos catalizadores fue 7,2 y 9,2% respectivamente. A temperaturas menores de 200 °C ambos catalizadores exhiben una pérdida de peso con respecto a la muestra inicial de 2,8% para el catalizador fres-

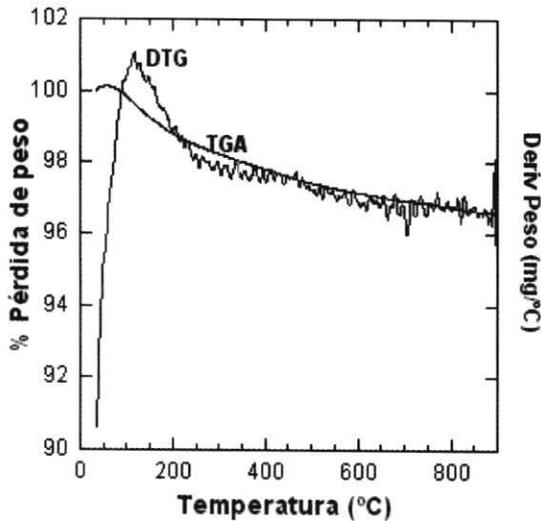


Figura 5 Análisis TGA del catalizador de 0,5% Pd impregnado en alúmina sol-gel, después de 50 h de reacción

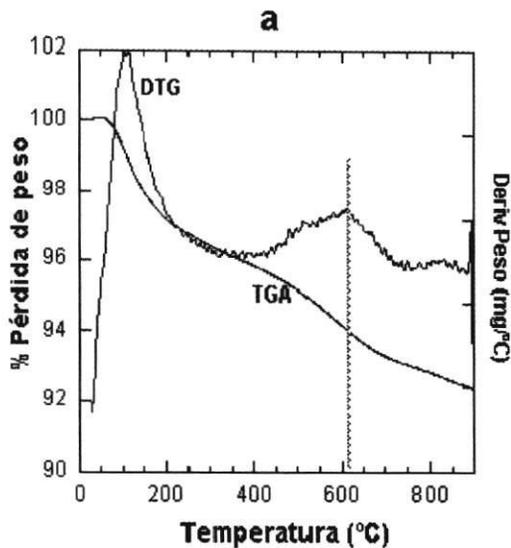


Figura 6a Análisis TGA del catalizador de (a) 0,5% Ni impregnado en alúmina sol-gel sin reaccionar

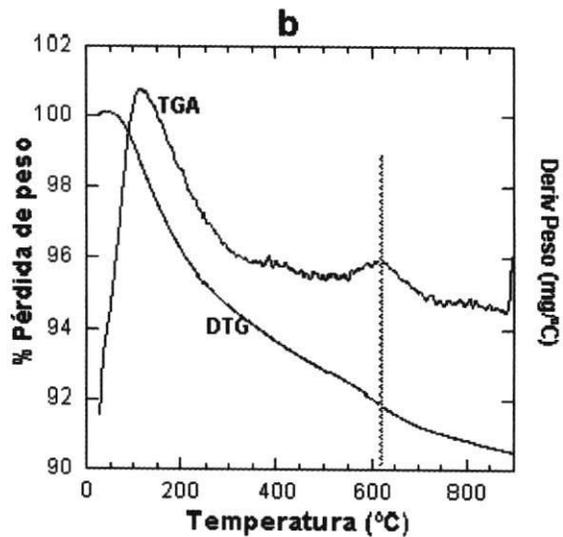


Figura 6b Análisis TGA del catalizador de (b) 0,5% Ni impregnado en alúmina sol-gel, usado durante cuarenta horas de reacción

co y de 3,8% para el catalizador usado. La mayor pérdida de peso ocurre a 120 °C en ambos catalizadores y está asociada con la desorción de agua y evaporación del solvente.

Tanto para el catalizador fresco como para el usado se observa un segundo pico localizado a temperaturas alrededor de 620 °C. Como se registra en la tabla 4, el porcentaje de pérdida de peso entre 200 y 900 °C fue 4,4 y 5,4% respectivamente. Por encima de 900 °C no se produce pérdida apreciable de masa. La oxidación de depósitos carbonosos en catalizadores de paladio varía entre 200 y 600 °C, dependiendo del soporte y del compuesto que actúa como agente de la coquización [18]. Ordóñez *et al.* [18, 19] observaron que los depósitos carbonosos sobre los catalizadores de Pt y Pd tienen cierto contenido de cloro, debido a que pueden formarse a partir del compuesto clorado o de productos intermedios clorados. En el caso de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ fresco y usado se observó la mayor pérdida de peso a 620 °C, presentando mayor pérdida de peso el catalizador usado en la reacción, 4,4 frente a 5,4%. Estas altas temperaturas de combustión (T_c) están relacionadas

con depósitos de carbono difíciles de oxidar, los cuales tienen alto peso molecular y alta densidad [18]. La presencia del pico de combustión a 620 °C en el catalizador fresco y en el usado, puede ser debido a la combustión de residuos de compuestos orgánicos usados durante la síntesis, como el isopropóxido de aluminio o el acetyl acetato de paladio. Sin embargo, la pérdida de peso para el catalizador usado fue mayor, indicando que posiblemente hubo deposición de residuos carbonosos durante la hidrodecloración.

Efecto del método de preparación

En las figuras 7a y 7b se observa que los catalizadores preparados por impregnación de Pd y de Ni, mostraron mayores conversiones, con respecto a los catalizadores donde el Pd y el Ni se introdujeron en el gel de síntesis (cogelación). Los catalizadores de Pd exhibieron mejores conversiones que los de Ni y a menores temperaturas. Tomando en cuenta que el Pd presenta la habilidad de adsorber H_2 [4, 7], la dispersión de los sitios activos es un factor decisivo en la actividad del catalizador. En el método de impregnación húmeda incipiente los componentes activos están presentes sobre la superficie del soporte. Cuando el metal se adiciona al gel de síntesis, el metal queda menos accesible debido a que se ubica dentro de las partículas de la alúmina [12].

Efecto de la relación hidrógeno/organocolorado

En las figuras 7a y 7b se observa que la conversión de diclorometano se incrementa con la relación H_2 /organocolorado y se presenta menor efecto para los catalizadores de Ni. Bae *et al.* [20], estudiaron el efecto de la relación H_2/CCl_4 en la hidrodecloración de CCl_4 sobre Pt/ γ -alúmina en fase gaseosa. El efecto de la alta presión de reacción fue similar al efecto de la alta relación H_2/CCl_4 y se relacionó con el aumento en la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre el catalizador. Un incremento en dicha relación condujo a un aumento en la selectividad a $CHCl_3$ y CH_4 . Además, la desactivación del catalizador dismi-

nuyó debido al decrecimiento en la producción de contaminantes de más de dos carbonos. El mecanismo de reacción propuesto para la decloración de compuestos alifáticos está basado en la adsorción disociativa de hidrógeno y del compuesto organocolorado sobre la superficie del catalizador. Como consecuencia, se forma un radical orgánico reactivo y radicales de hidrógeno que reaccionan con el radical orgánico. La reacción puede ocurrir en una sola etapa, lo que produce el hidrocarburo respectivo o compuestos intermedios menos clorados. Estudios previos indican que el enlace C-H es mucho más estable que el enlace C-Cl hasta 525 °C, lo que facilita la decloración [21]. De otro lado, la remoción adicional de cloro de compuestos declorados parcialmente como el $CHCl_3$ y CH_2Cl_2 requiere temperaturas más altas que la decloración del CCl_4 , debido a las diferentes energías de disociación de los enlaces C-Cl, que son de 68,4 Kcal para el CCl_4 y 78,5 Kcal para el CH_2Cl_2 . Esto hace que la reacción con el hidrógeno sea más difícil para el $CHCl_3$ y el CH_2Cl_2 , en comparación con el CCl_4 [20].

Estas reacciones ocurren sobre los sitios activos del catalizador con una marcada influencia de la cantidad de hidrógeno suministrado. Así, en la reacción de diclorometano sobre Pd a 200 °C se observó mayor actividad para una relación H_2/CH_2Cl_2 de 10:1. El catalizador de Pd cuyo soporte es alúmina comercial (No. 7) exhibe una actividad ligeramente mayor para la hidrodecloración de diclorometano que aquel cuyo soporte es la alúmina sol-gel (No. 3). Con los catalizadores de Pd-alúmina sol-gel y Pd-alúmina comercial se obtuvieron conversiones de diclorometano de 58 y 57%, respectivamente. Además, las pequeñas cantidades de triclorometano detectadas en la alimentación reaccionaron completamente y no se observaron en los productos finales. Estos resultados son importantes, ya que muchas de las corrientes de compuestos organocolorados están constituidas por mezclas. En las condiciones estudiadas, los catalizadores de níquel presentaron menor actividad y menor efecto de la relación H_2/CH_2Cl_2 . Aunque el soporte presentó

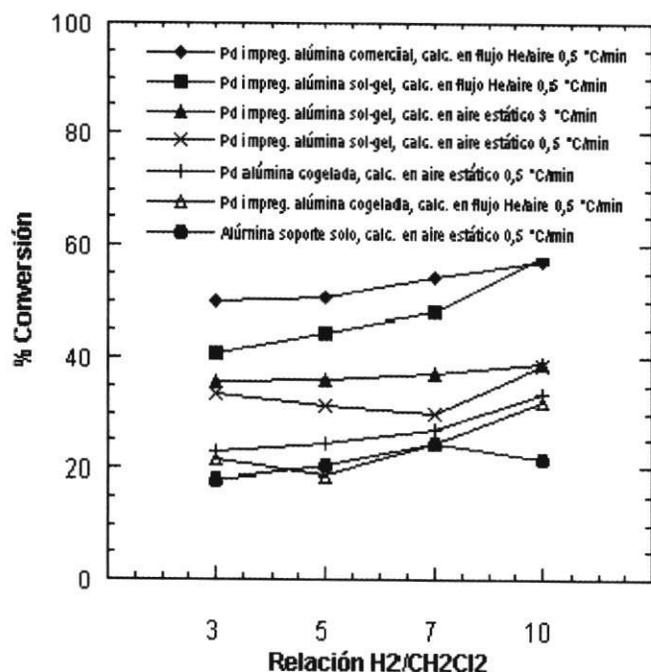


Figura 7a Efecto de la relación H₂/CH₂Cl₂ sobre catalizadores (a) 0,5% Pd/alúmina en la reacción de deshalogenación de diclorometano a 200 °C. Flujo total 20 ml/min, 0,1 g catalizador

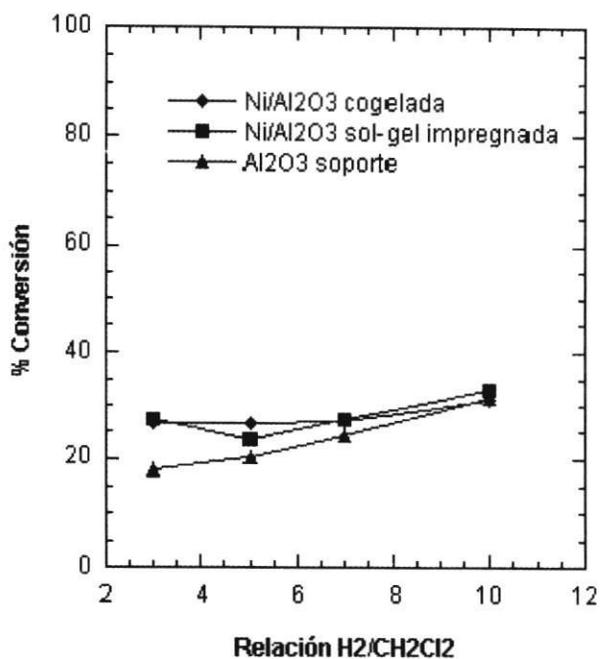


Figura 7b catalizadores 0,5% Ni/alúmina en la reacción de deshalogenación de diclorometano a 200 °C. Saturación con diclorometano durante 1 hora. Flujo total 20 ml/min, 0,1 g catalizador

cierta actividad, la fase metálica ayudó a incrementar la actividad en todos los catalizadores.

Para identificar todos los productos de reacción se utilizó un IR con transformada de Fourier y el GC/ECD, para los catalizadores de Pd y Ni impregnados sobre alúmina. A 200 °C y relación H_2/CH_2Cl_2 variable, los productos de reacción detectados fueron: ácido clorhídrico, clorometano, metano y diclorometano que no reaccionó. Los catalizadores de Pd mostraron muy poca producción de clorometano, la cual fue prácticamente constante, observándose un leve incremento al aumentar la cantidad de hidrógeno. Estos resultados confirman observaciones realizadas por otros investigadores [6, 11], en donde el mayor producto en la hidrodechloración de diclorometano y cloroformo sobre catalizadores de Pd fue CH_4 , con mayor producción de compuestos clorados en los catalizadores de Pt. Aunque los catalizadores de níquel presentaron un comportamiento similar a los de paladio, la cantidad de clorometano en los productos fue un poco mayor, especialmente al aumentar la presión de hidrógeno. La presencia de compuestos organoclorados diferentes al clorometano no se detectó en la reacción.

Efecto de las condiciones de calcinación

En la figura 7a se observa que para la relación H_2 /organoclorado de 10:1 el catalizador impregnado con Pd (No. 3) y calcinado en flujo de He y aire a 0,5 °C/min. presenta mayor conversión (45%) que el catalizador calcinado bajo condiciones estáticas en la mufla (38%). Los catalizadores cargados con Ni se calcinaron en flujo de helio y aire a 0,5 °C/min., obteniéndose 33% de conversión de diclorometano cuando el Ni estaba impregnado en el soporte (figura 7b). Cuando se utilizó una velocidad de calentamiento de 3 °C/min., las conversiones disminuyeron en los catalizadores con Pd. Estos resultados permiten concluir que el uso de una baja velocidad de calentamiento en atmósfera inerte favorece la dispersión del metal en el soporte y la remoción adecuada de agua y grupos hidroxilos,

evitando la obtención de materiales de baja área superficial y con distribución amplia de tamaños de poro.

Efecto de la temperatura

En la figura 8, se observa el perfil de conversión en función de temperatura para la reacción de hidrodechloración de diclorometano, usando una relación H_2/CH_2Cl_2 de 10, con los catalizadores cogelados de Pd y Ni, así como la reacción térmica; es decir, sin catalizador. Aunque la reacción de hidrodechloración es extremadamente exotérmica [21], no suele ocurrir en ausencia de catalizador a bajas temperaturas, ya que debido a la estabilidad de la molécula de hidrógeno se requiere de un catalizador que la quimisorba [7]. Bajo estas condiciones, las conversiones obtenidas hasta 300 °C fueron menores del 20%. Por ejemplo, a 200 °C la conversión fue del 12%, lo cual confirma la necesidad del catalizador para reducir la temperatura de la reacción.

Con el fin de determinar si los catalizadores cogelados de Pd y Ni exhibían mejores conversiones de diclorometano a temperaturas diferen-

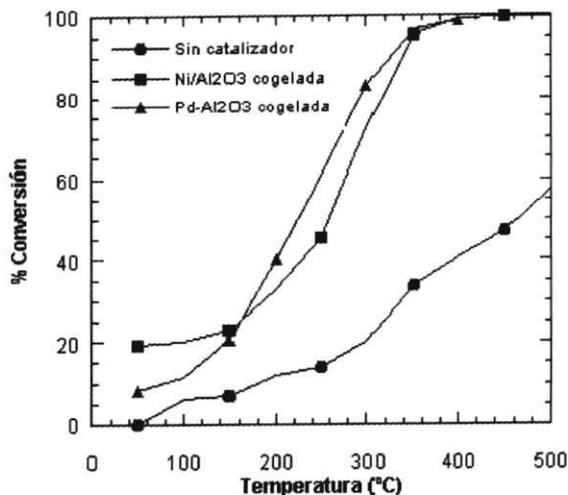


Figura 8 Efecto de la temperatura en la reacción de hidrodechloración de diclorometano sin catalizador, 0,5% Ni/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃ cogelados. Relación H_2 /organoclorado = 10. Flujo total 20 ml/min., 0,1 g catalizador

tes de 200 °C, se varió la temperatura entre 150-400 °C. Los resultados se muestran en la figura 8. El Ni es activo a temperaturas más altas que el Pd [5, 7], observándose que, para temperaturas cercanas a 300 °C, la conversión de diclorometano alcanza 85 y 99% a 400 °C. La presencia del catalizador aumenta considerablemente la conversión del diclorometano, presentando buenas conversiones a temperaturas alrededor de 200 °C. En cuanto a los productos de reacción, se observó que al variar la temperatura la cantidad de clorometano aumenta considerablemente a temperaturas mayores de 250 °C en los catalizadores de Ni. Entre tanto, la actividad de los catalizadores de Pd se mantiene constante. Además, la producción de clorometano es baja.

Efecto del tiempo de saturación

En las figuras 9a y 9b se puede observar que la conversión de los catalizadores cogelados, expuestos a la mezcla de diclorometano durante 48 h, aumentó a 42% con los catalizadores que contienen Ni, y 38% con los que contienen Pd. La relación H_2 /organoclorado fue 10 y la tempe-

ratura 200 °C. En contraste, con los catalizadores preparados por impregnación, la conversión del organoclorado disminuye en comparación con la obtenida para un tiempo de saturación de una hora. Debido a que los catalizadores activos para la reacción de hidrodechloración quimisorben tanto el hidrógeno como el compuesto de cloro, la actividad del catalizador se incrementa con la capacidad del soporte para adsorber el hidrocarburo clorado y el hidrógeno [4]. No obstante, en los catalizadores cogelados el metal queda menos expuesto al organoclorado y por tanto tiene más capacidad para permitir su adsorción dentro del catalizador [12]. Aunque los catalizadores sintetizados por el método sol-gel exhibieron mayor área superficial que la alúmina comercial (tabla 3), estos resultados no permiten obtener una relación directa entre el área superficial y la actividad del catalizador. Sin embargo, parece ser que la mayor área superficial podría dar mayor estabilidad al catalizador frente a los compuestos generados durante la reacción. De otro lado, el medio de reacción (hidrógeno, diclorometano) se considera como un sistema que incrementa la dispersión de los catalizadores de metal noble. El

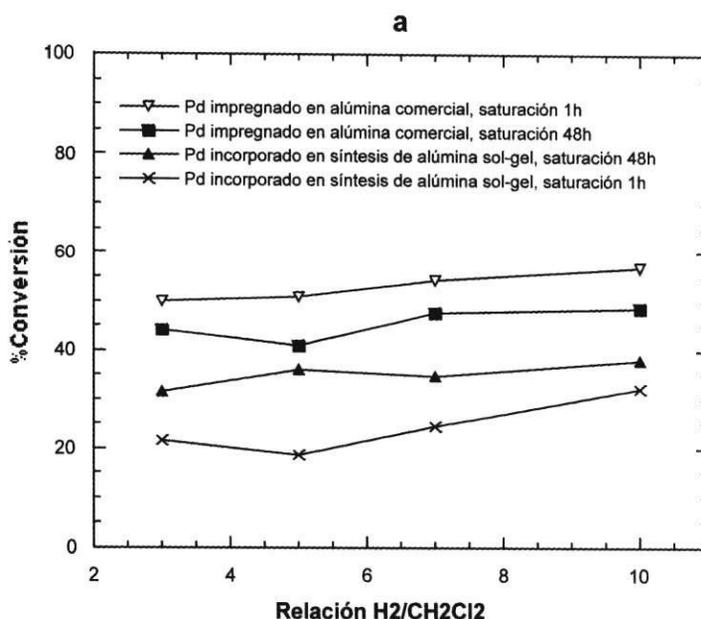


Figura 9a Efecto del tiempo de saturación con diclorometano en (a) Catalizadores 0,5%Pd/ γ -alúmina. Calcinación en reactor a 0,5 °C/min. Temperatura 200 °C. Flujo total 20 ml/min, 0,1 g catalizador

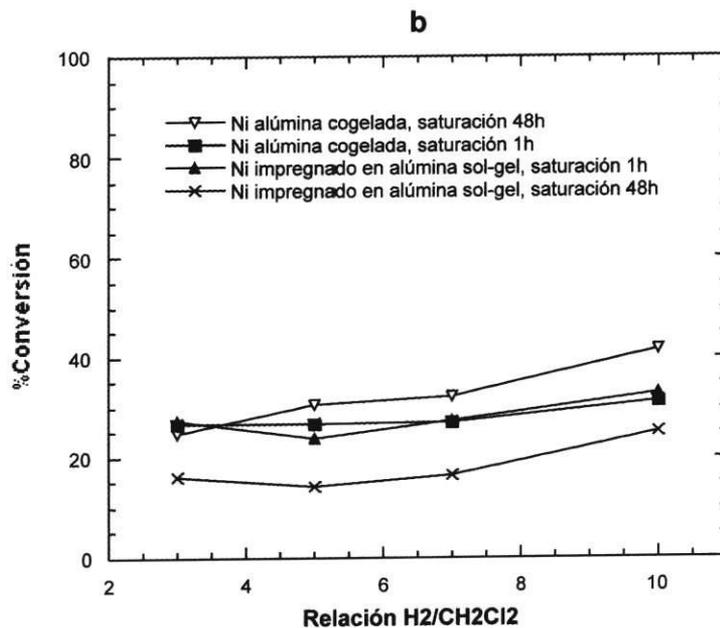


Figura 9b Catalizadores 0,5% Ni/ γ -alúmina. Calcinación en reactor a 0,5 °C/min. Temperatura 200 °C. Flujo total 20 ml/min, 0,1 g catalizador

tratamiento con compuestos organoclorados e hidrógeno, ha sido propuesto como una forma de incrementar la dispersión del metal [19]. No obstante, investigaciones previas han reportado que las pequeñas partículas metálicas son fácilmente desactivadas por el cloro adsorbido y las deposiciones de carbón [20].

En la figura 10 se presenta la actividad de los catalizadores de Pd y Ni, impregnados sobre alúmina sol-gel en función del tiempo de reacción. Las actividades iniciales estuvieron alrededor del 45 y 40%, respectivamente, pero decrecieron rápidamente con el tiempo de reacción. Adicionalmente, la actividad no fue muy estable con el catalizador de Ni. El catalizador de Pd presentó conversiones alrededor del 40% después de 40 horas de reacción. Los análisis TGA realizados a estos catalizadores después de la reacción, indican que la desactivación del catalizador puede ser causada principalmente por la deposición de depósitos carbonosos, según se pudo verificar con el catalizador de níquel. Sin embargo, el catalizador de Pd no exhibió esos

depósitos. Algunas investigaciones han sugerido que la desactivación del catalizador se debe a la formación superficial de NiCl₂ [9] y a depósitos carbonosos que contienen cloro en el caso de los catalizadores de paladio [18].

Conclusión

La actividad de los catalizadores 0,5% Pd/ γ -alúmina y 0,5% Ni/ γ -alúmina sol-gel, para la hidrodcloración de compuestos organoclorados ligeros, aumenta con la relación H₂/organoclorado. Además, la actividad es altamente dependiente de la forma como se introduce el metal en el soporte y de las condiciones de pretratamiento. Los catalizadores impregnados y calcinados en atmósfera inerte, con baja velocidad de calentamiento hasta 500 °C y luego en aire a 700 °C, fueron más activos que los cogelados y calcinados usando velocidades de calentamiento relativamente altas en condiciones estáticas. El tiempo de saturación de 48 h con diclorometano favorece el aumento de conversión en los catalizadores cogelados, mientras que en los catalizadores

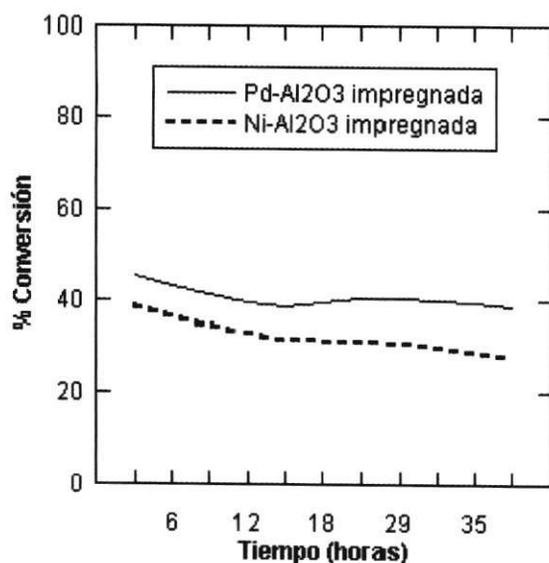


Figura 10 Durabilidad del catalizador 0,5% Ni alúmina sol-gel impregnado. Relación H_2/CH_2Cl_2 10, temperatura 200 °C. Tiempo de saturación 1 hora. Flujo total 20 ml/min, 0,1 g catalizador.

impregnados el efecto es contrario. El catalizador de Ni impregnado en Al_2O_3 presentó depósitos de carbón, mientras que éstos no se observaron en el catalizador de Pd, el cual fue más estable durante 50 h de reacción. A temperaturas cercanas a 400 °C la conversión de diclorometano estuvo cercana al 100%.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y la Universidad de Antioquia los aportes al proyecto 1115-05-10129. También agradecemos a la red del CYTED por su apoyo para la realización de una pasantía en el laboratorio del profesor Mario Montes Ramírez en San Sebastián (España).

Referencias

- Knapp, C. "Procesos para la reducción de emisiones gaseosas de compuestos organoclorados". Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED. Agosto, 1998. pp. 61-66.

- Tavoularis, G. y M. A. Keane. "Gas phase catalytic dehydrochlorination and hydrodechlorination of aliphatic and aromatic systems". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. No. 142. 1999. pp. 187-199.
- Early, K. O. *et al.* "Hydrogen-assisted 1,2,3-trichloropropane dechlorination on supported Pt-Sn catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 26. 2000. pp. 257-263.
- Malinowski, A. *et al.* "Hydrodechlorination of CH_2Cl_2 over $Pd/\gamma-Al_2O_3$. Correlation with the hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12)". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 19. 1998. L79-L86.
- Ordoñez, S. *et al.* "Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 25. 2000. pp. 49-58.
- Prati, L. y M. Rossi. "Reductive catalytic dehalogenation of light chlorocarbons". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 23. 1999. pp. 135-142.
- Ordoñez, S. *et al.* "Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a Pd/Al_2O_3 catalyst: Kinetics and inhibition phenomena". *Ind. Eng. Chem. Res.* No. 41. 2002. pp. 505-511.
- Shin, E. J. y M. A. Keane. "Gas phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols using a supported nickel catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 18. 1998. pp. 241-250.
- Cesteros, Y. *et al.* "Catalytic hydrodechlorination on several alumina-supported nickel catalysts". *Chemical Industry and Environment II*. pp. 667-672.
- Cesteros, Y. *et al.* "Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene on nickel-based catalysts prepared from several Ni/Mg/Al hydrotalcite-like precursors". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 32. 2001. pp. 25-35.
- Ocal, M. *et al.* "Conversion of CCl_2F_2 (CFC-12) in the presence and absence of H_2 on sol-gel derived Pd/Al_2O_3 catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 21. 1999. pp. 279-289.
- Heinrichs, B. *et al.* "Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. III Kinetics and reaction mechanism". *Journal of Catalysis*. No. 192. 2001. pp. 309-320.
- Kim, D. H. *et al.* "Effect of pH in a sol-gel synthesis on the physicochemical properties of Pd-alumina three-way catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 26. 2000. pp. 285-289.

14. Mizukauni, F. US Patent: 5780102, 1998.
15. González, R. D. *et al.* "Sol-gel preparation of supported metal catalysts". *Catalysis Today*. No. 35. 1997. pp. 293-317.
16. Lemaitre, J. L. *et al.* "The measurement of catalyst dispersion". En: *Characterization of heterogeneous catalysts*. Delanny F. Ed., Marcel Dekker. New York, 1985. pp. 299-365.
17. Hurst, N. W. *et al.* "Temperature programmed reduction". *Catalysis Reviews Science & Engineering*. No. 24 (2). 1982. pp. 233-309.
18. Ordóñez, S. *et al.* "Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated used as hydrodechlorination catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. No. 31. 2001. pp. 113-122.
19. Ordóñez, S. *et al.* "Thermogravimetric determination of coke deposits on alumina-supported noble metal catalysts used as hydrodechlorination catalysts". *Thermochimica Acta*. No. 379. 2001. pp. 25-34.
20. Bae, J. W. *et al.* "Hydrodechlorination of CCl_4 over Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ effects of reaction pressure and diluent gases on distribution of products and catalyst stability". *Applied Catalysis A: General*. No. 217. 2001. pp. 79-89.
21. Weiss, A. H. *et al.* "Hydrodechlorination of carbon tetrachloride". *Journal of Catalysis*. No. 22. 1971. pp. 245-254.