

Oxidación catalítica de diclorometano sobre Pd o Ni soportados en óxidos sol-gel

Leidy Marcela Martínez* y Consuelo Montes*

(Recibido el 3 de junio de 2003. Aceptado el 4 de junio de 2004)

Resumen

Se sintetizaron catalizadores sol-gel basados en paladio o níquel soportados en γ -alúmina, sílica ácida, circonia sulfatada y titania sulfatada. Los catalizadores resultantes se caracterizaron por difracción de rayos X y adsorción de nitrógeno y se evaluaron en la oxidación catalítica de diclorometano determinando el efecto de varios parámetros, entre los que se encuentran el método de síntesis, la temperatura y la acidez del soporte. El mejor catalizador (0,5% Pd impregnado en titania sulfatada) se sometió a pruebas de durabilidad a 300 y 350 °C durante 48 h. Bajo las condiciones estudiadas, los catalizadores impregnados exhibieron mayor actividad que los cogelados y los catalizadores con Pd mostraron altas conversiones principalmente a CO₂ y HCl. La actividad de los catalizadores aumentó con la temperatura. Aunque los soportes γ -alúmina sol-gel y titania sulfatada también fueron activos para la reacción, una desventaja de la alúmina y la titania como soportes es la formación de trazas de CO. Los resultados indican que los catalizadores más activos y selectivos son bifuncionales. Esto es, para la descomposición de diclorometano a CO₂ y HCl se requieren sitios metálicos y ácidos.

----- *Palabras clave:* oxidación, diclorometano, alúmina, circonia, titania, sol-gel, paladio, níquel.

Catalytic oxidation of dichloromethane over sol-gel oxides supported Pd or Ni

Abstract

Several supported Pd or Ni catalysts were synthesized by the sol-gel method using γ -alumina, silica, sulfated zirconia and sulfated titania as carriers. The resulting catalysts were characterized by XRD and nitrogen adsorption, and evaluated in the catalytic oxidation of dichloromethane. The effect of different parameters were determined, i.e. method of synthesis, temperature and the

* Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. lmartine@jaibana.udea.edu.co, cmontes@udea.edu.co.

type of support. The durability of the best catalyst (0,5% Pd impregnated over sulfated titania) was tested between 300 °C and 350 °C during 48 h. Under the conditions of this study, impregnated catalysts exhibited higher activity than those prepared by cogelation. Pd loaded catalysts showed higher conversion into CO₂ and HCl. Catalyst activity also increased with increasing temperature. γ -Alumina and sulfated titania showed good activity but, the formation of CO is favored instead of CO₂. Therefore, bifunctional catalysts, i.e. containing metallic and acid sites appear to be required for the decomposition of methylene chloride into CO₂ and HCl.

----- *Key words:* oxidation, dichloromethane, alumina, zirconia, titania, sol-gel, palladium, nickel.

Introducción

Los compuestos organoclorados constituyen uno de los tipos de contaminantes atmosféricos que más preocupación ha despertado en las últimas décadas [1], pues incluyen una gran cantidad de productos tóxicos para el ser humano. Así mismo, estos compuestos son capaces de generar radicales libres en la atmósfera deteriorando de este modo la capa de ozono. Entre los compuestos organoclorados, el diclorometano tiene amplia aplicación en diferentes procesos de la industria química como disolvente, en la preparación de decapantes para pinturas y en la industria farmacéutica [2]. Además, es uno de los compuestos clorados más difíciles de destruir debido a que se producen cantidades apreciables de subproductos tóxicos cuando se trata de eliminarlo [3].

La oxidación catalítica es una alternativa promisoriosa [4, 5] para la eliminación de compuestos organoclorados, ya que es posible destruirlos, formando CO_2 y HCl . La presencia de un catalizador permite trabajar a temperaturas más bajas comparadas con la oxidación térmica, del orden de 350 a 400 °C. Tradicionalmente, se usan dos tipos de catalizadores para esta reacción: los óxidos metálicos y los metales nobles soportados sobre óxidos metálicos [6]. Los catalizadores de metales como Pt, Pd, Ag y Au, o algunas aleaciones de Ru, Rh, Os e Ir, usualmente se soportan sobre óxidos como ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 . Los sistemas basados en Pt y Pd han encontrado mayor aplicación siendo activos a baja temperatura y presión. Sin embargo, la sinterización, volatilización, oxidación irreversible del metal y las trazas de cloruro de hidrógeno (subproducto de la reacción), pueden ejercer un efecto de envenenamiento que da lugar a la desactivación de estos catalizadores [7]. Tradicionalmente, el Pd se ha preferido por su mayor abundancia con respecto al Pt [8]. Los catalizadores de Ni han tenido gran aplicación industrial pero son menos activos que los metales nobles soportados [9]. En la actualidad, los principales retos en el tratamiento de las emisiones de compuestos organoclorados son: aumentar la resis-

tencia de los catalizadores bajo condiciones de operación, especialmente frente al ácido clorhídrico o el cloro, reducir las temperaturas de reacción, mejorar la estabilidad térmica de los metales soportados y reducir el volumen de catalizador usado. La técnica sol-gel [10] es un método para la obtención de soportes y catalizadores estables y homogéneos, convirtiéndose en un proceso versátil que permite controlar la textura, composición y propiedades del catalizador final.

En este artículo se examina la actividad de varios catalizadores de Pd y Ni soportados en óxidos sol-gel para la oxidación catalítica en fase gaseosa de diclorometano, bajo condiciones de exceso de oxígeno. Los soportes utilizados fueron: alúmina, sílica, circonia sulfatada y titania sulfatada. Adicionalmente, se muestra la selectividad a productos, el efecto del método de síntesis y del tipo de soporte.

Experimentación

Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores se basó en métodos reportados previamente [10-14], usando acetil-acetonato de Pd y Ni como sales precursoras de los metales Pd y Ni respectivamente. Se utilizaron dos procedimientos para introducir los metales: cogelación durante la síntesis del soporte e impregnación húmeda incipiente del soporte. Para la preparación de los catalizadores por el método de cogelación, el precursor alcóxido del soporte se mezcló con una solución que contenía la sal metálica en un solvente orgánico y un ácido o una base. La función del ácido o base es catalizar la hidrólisis del alcóxido y consecuentemente las reacciones de condensación que se generan al añadir agua a la solución. En la etapa de gelación, se forman partículas coloidales o micelas, que van aumentando de tamaño hasta obtener el gel de óxido metálico [11]. En el método de impregnación, se mezcló el soporte con la solución que contenía la sal metálica disuelta en acetona con agitación continua.

Luego, el gel se secó a 100 °C durante 24 h. En la tabla 1 se listan los reactivos empleados en la síntesis de cada soporte.

Todos los catalizadores se prepararon con la misma carga de metal, 0,5% por peso. Los materiales resultantes se calcinaron usando diferentes condiciones según se muestra en la tabla 2. En el caso de la γ -alúmina se calcinó hasta 700 °C con el fin de obtener la fase γ -alúmina correspondiente. También se utilizó γ -alúmina comercial Alfa Aesar de 70-120 m²/g.

Caracterización de los catalizadores

La fase cristalina de los diferentes catalizadores se estudió por difracción de rayos-X en un difractómetro X'Pert Pro Philips, trabajando con la línea K α del Cu ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$), se obtuvieron los patrones de difracción de los soportes y los catalizadores en el intervalo de ángulos 2θ entre 0 a 75°, a intervalos de 0,05. Los difractogramas obtenidos se compararon con la base de datos PDF de Internacional Centre of Diffraction Data (ICDD) 2000. El área superficial se determinó por adsorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, en el intervalo de 0,05 a 0,99 mm Hg. Las muestras se desgasificaron

en una corriente de nitrógeno por 2 h a 150 °C. Los porcentajes en peso reales depositados de cada metal, así como contenido de Cl formado sobre los catalizadores más activos, se determinaron por fluorescencia de rayos X en un espectrofotómetro secuencial Siemens SRS 3000 con tubo de Rodio como fuente de radiación. Los análisis se realizaron a las muestras empastilladas. Antes de las mediciones el equipo se calibró previamente con referencias de composición conocida de Si, P y Cs, estas referencias se obtuvieron de mezclas de SiO₂, CaP₂O₇ and Cs₂CO₃.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo construido en vidrio pyrex. La mezcla de reacción (flujo total: 20 mL/min) consistió de 1.945 ppm CH₂Cl₂, 2% H₂O y 4,8% O₂, balance He pasando a través de 100 mg de catalizador obteniéndose W/F = 0,005 g catalizador*min/mL. La temperatura se varió entre 100-500 °C. Antes de la reacción, los catalizadores con Pd se pretrataron hasta 300 °C y los de Ni hasta 350 en flujo de 5% H₂/He a una velocidad de 2 °C/min, con el fin de reducir el metal. Pos-

Tabla 1 Reactivos empleados en la síntesis de cada soporte

<i>Soporte</i>	<i>Precursor alcóxido</i>	<i>Solvente</i>	<i>Ácido</i>
Al ₂ O ₃	Isopropóxido de aluminio (AIP), ALDRICH 98%	Hexilenglicol, ALDRICH 99%	-
ZrO ₂	Butóxido de Zirconio, ALDRICH 80%	Isopropanol, MERCK 99,5%	Sulfúrico, CADEARBO 98%, Nítrico, J T Baker 71%
SiO ₂	Tetraetil ortosilicato (TEOS) SIGMA 99%	Etanol Absoluto, INDICADORES ANALÍTICOS Ltda	Acético glacial, CARLO ERBA
TiO ₂	Butóxido de Titanio, ACROS 98%	Ciclohexano, MALLINCKRODT 99%	Sulfúrico, Nítrico, CADEARBO 98%, J T Baker 71%

teriormente, los catalizadores se saturaron con diclorometano durante 4 h. Los productos de la reacción se monitorearon usando un analizador de gases FTIR marca GASMET, modelo TEMET, con una temperatura de celda de 120 °C y una celda con un volumen de 2 L y un

paso óptico de 240 cm. El equipo se calibró previamente para el análisis (en ppm) de CH₂Cl₂, CO₂, CO, HCl y H₂O. La conversión se calculó con base en la disminución de diclorometano, las medidas se realizaron en estado estable.

Tabla 2 Catalizadores ensayados en la oxidación catalítica de diclorometano (C: cogelado, I: impregnado)

Código	Catalizadores
1	γ-alúmina sol-gel, calcinada en mufla hasta 700 °C a 0,5 °C/min
2	Pd-γ alúmina sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
3	Ni-γ alúmina sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min
4	Pd-γ alúmina comercial (I), Alfa Aesar, 70-120 m ² /g, calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
5	Ni-γ alúmina comercial (I), Alfa Aesar, 70-120 m ² /g, calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min
6	Pd-γ alúmina sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 700 °C a 0,5 °C/min
7	Ni-γ alúmina sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 700 °C a 0,5 °C/min
8	Circonia sulfatada sol-gel, calcinado en mufla hasta 600 °C a 2 °C/min
9	Pd-circonia sulfatada sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
10	Ni-circonia sulfatada sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min
11	Pd-circonia sulfatada sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 600 °C a 2 °C/min
12	Ni-circonia sulfatada sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 600 °C a 2 °C/min
13	Pd-circonia sol-gel* (I), calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
14	Ni-circonia sol-gel* (I), calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min
15	Titania sulfatada sol-gel, calcinado en mufla hasta 600 °C a 2 °C/min.
16	Pd-titania sulfatada sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
17	Ni-titania sulfatada sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min
18	Pd-titania sulfatada sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 600 °C a 2 °C/min
19	Ni-titania sulfatada sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 600 °C a 2 °C/min
20	Pd-titania sol-gel* (I), calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
21	Ni-titania sol-gel* (I), calcinado en mufla hasta 300 °C a 2 °C/min
22	Sílica ácida sol-gel, calcinada en mufla hasta 450 °C a 0,5 °C/min.
23	Pd-sílica ácida sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min.
24	Ni-sílica ácida sol-gel (I), calcinado en mufla hasta 350 °C a 2 °C/min.
25	Pd-sílica ácida sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 450 °C a 0,5 °C/min.
26	Ni-sílica ácida sol-gel (C), calcinado en mufla hasta 450 °C a 0,5 °C/min.

* Soporte preparado con ácido nítrico.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores frescos

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 coinciden con la fase γ -alúmina. Sin embargo, la alúmina comercial presenta picos con mayor intensidad. Igualmente al comparar el espectro de difracción para la titania sulfatada (figura 2) con la titania comercial

sulfatada se observa que la mayoría de los picos corresponden a la fase anatasa ($2\theta = 25,38; 37,7; 48,2; 54,1; 55,0^\circ$) la cual es metaestable con respecto a la fase rutilo. La titania preparada con ácido nítrico presenta picos correspondientes a la fase rutilo, cuyos picos característicos están en $2\theta = 27,4; 35,9; 54,3^\circ$. La sílica fue amorfa, presentando un pico característico en un ángulo de $2\theta = 23,8^\circ$ como se observa en la figura 3. En la figura 4 se observa que la fase obtenida para la circonia corresponde a la fase tetragonal, esta fase exhibe mejores propiedades ácido-base y texturales que las fases cristalinas monoclinica

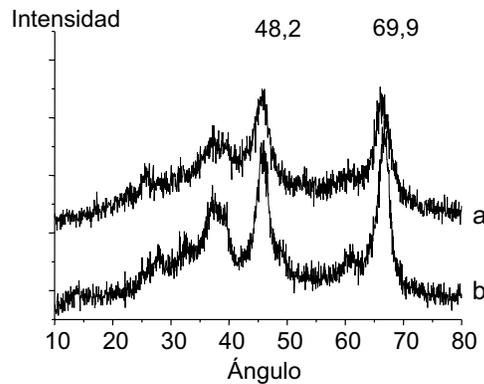


Figura 1 Comparación de difractogramas obtenidos para alúmina. a. Al_2O_3 sol-gel. b. Al_2O_3 comercial

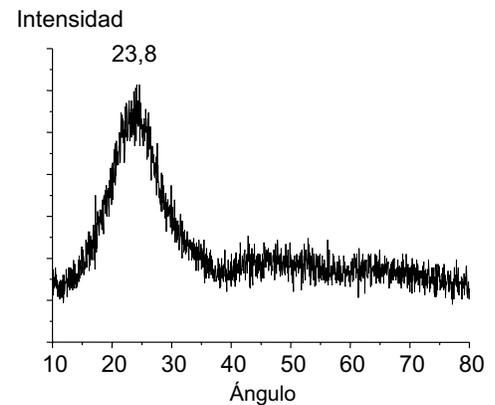


Figura 3 Difractograma obtenido para Sílica ácida sol-gel

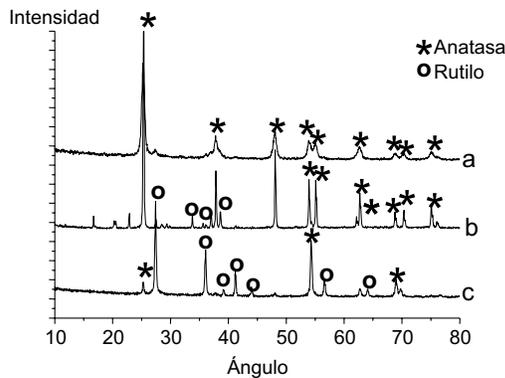


Figura 2 Comparación de difractogramas obtenidos para titania. a. TiO_2 (H_2SO_4) sol-gel. b. TiO_2 (H_2SO_4) comercial. c. TiO_2 (HNO_3)

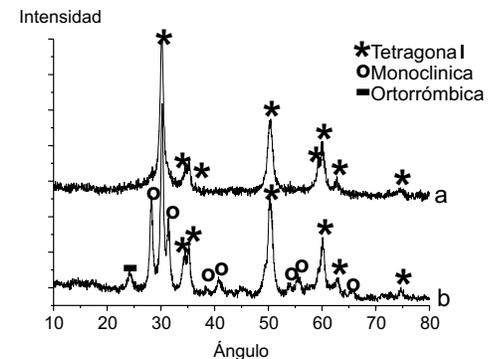


Figura 4 Comparación de difractogramas obtenidos para circonia sol-gel. a. ZrO_2 (H_2SO_4). b. ZrO_2 (HNO_3)

y ortorrómbica [15]. Los picos característicos de la fase tetragonal de la circonia se encuentran a ángulos $2\theta = 30, 50, 60$ y 75° . La circonia preparada con ácido nítrico presentó picos correspondientes a las fases ortorrómbica, monoclinica y tetragonal.

Adsorción de nitrógeno

Los parámetros superficiales de algunos soportes frescos se presentan en la tabla 3, en la cual se observa que los catalizadores basados

en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel, tanto impregnados como cogelados, presentan mayor área superficial que los impregnados en alúmina comercial. Los catalizadores en los que se adicionó la sal precursora durante la formación del gel (cogelados) presentaron mayor área superficial en comparación con los catalizadores impregnados. Con la Sílica ácida empleada se observó la misma tendencia, efecto que puede atribuirse a la sal precursora (acetil acetonato). González *et al.* [11] estudiaron el efecto de la sal precursora en la síntesis de catalizadores sol-gel ($\text{H}_2\text{PtCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$,

Tabla 3 Parámetros superficiales de catalizadores usados en la reacción

Catalizador	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro equivalente de poro (nm)	Área de microporo (m^2/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel	320,00	1,160	15,0	40,00
Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel (I)	335,00	0,870	9,5	24,00
Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel (C)	367,00	0,800	14,0	29,00
Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel (I)	212,00	0,570	10,0	8,10
Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C)	370,00	1,150	9,5	40,00
Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (I)	77,00	0,420	40,0	7,60
Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (I)	81,00	0,400	35,0	8,10
SiO_2	344,00	0,640	7,5	95,00
Pd- SiO_2 (I)	172,00	0,560	13,0	22,00
Pd- SiO_2 (C)	400,00	0,740	7,4	73,00
Ni- SiO_2 (I)	238,00	0,580	9,8	44,00
Ni- SiO_2 (C)	184,00	0,280	6,1	42,00
TiO_2	84,00	0,330	15,9	0,80
Pd- TiO_2 (I)	77,00	0,330	17,6	6,00
Pd- TiO_2 (C)	73,00	0,330	18,2	1,50
Ni- TiO_2 (I)	79,00	0,370	18,6	6,10
Ni- TiO_2 (C)	83,00	0,410	19,7	24,4
$\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$	2,66	0,007	10,7	0,97
ZrO_2	67,00	0,054	3,2	14,40
Pd- ZrO_2 (I)	67,00	0,055	3,3	20,00
Pd- ZrO_2 (C)	54,00	0,037	2,8	4,70
Ni- ZrO_2 (I)	63,00	0,059	3,7	5,20
Ni- ZrO_2 (C)	73,00	0,057	3,2	10,00
$\text{ZrO}_2\text{-HNO}_3$	37,00	0,122	13,4	3,40

Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Pt(AcAc)₂, encontrando que los catalizadores cogelados preparados con Pt(AcAc)₂ tienen mayor área superficial que los preparados con las otras sales y una dispersión del metal aproximadamente del 50%.

De los análisis BET se obtiene que la distribución del tamaño de poro de los catalizadores cuyos soportes son alúmina sol-gel y sílica ácida sol-gel están entre 9,5-15 nm, demostrando que son materiales mesoporosos. Estos materiales se caracterizan por presentar histéresis tipo I entre las ramas de adsorción y desorción, con un modelo de poro esférico de tamaño y forma uniforme, con estrecha distribución de tamaño de poro.

Para los catalizadores basados en TiO₂ sulfatada sol-gel, tanto impregnados como cogelados, presentaron área superficial muy similar a los catalizadores basados en circonia sulfatada. Los catalizadores en los cuales la sal precursora se adicionó durante la formación del gel (cogelados) presentaron menor área superficial en comparación con los catalizadores impregnados, excepto para Ni-TiO₂ sulfatado (C), en donde el área es mayor (83,40 m²/g) que el correspondiente catalizador impregnado (79,76 m²/g), efecto que puede atribuirse a la sal precursora (acetil acetato) y la forma como se adiciona en el gel de síntesis.

El área de ZrO₂ sulfatada y de Pd-ZrO₂ (I) es prácticamente constante, mientras que el área de Pd-ZrO₂ (C) tiene un ligero decrecimiento. Únicamente se aprecian diferencias significativas entre las áreas superficiales de los catalizadores Pd-ZrO₂ (C) y Ni-ZrO₂ (C), para las cuales se obtuvieron 53,79 y 72,83 m²/g respectivamente. Las áreas superficiales de los catalizadores impregnados no presentaron diferencias notables, con respecto al área superficial del soporte (67,18 m²/g).

Los catalizadores de titania y circonia preparados con ácido nítrico presentaron áreas superficiales relativamente bajas en comparación con sus correspondientes sulfatados, este hecho puede atribuirse a la formación de algo de precipitado. Esto sucede cuando no se adiciona suficiente ácido, indicando que la fortaleza del medio ácido

en la etapa de síntesis tiene un papel determinante en la obtención de catalizadores de mayor área superficial. No obstante, estos catalizadores tienen mayor contribución en el rango de mesoporos. Por lo tanto, la mayor área superficial de los catalizadores sulfatados se debe a que el ácido sulfúrico acelera las reacciones de condensación, aumentando la polimerización de los monómeros formados, lo que conduce a la formación de un gel más ramificado [11].

Fluorescencia de rayos X

La tablas 4 y 5 listan los porcentajes en peso de los elementos de los catalizadores basados en titania y circonia sulfatada obtenidos por fluorescencia de rayos X, de ellas se concluye que el porcentaje real de Pd depositado sobre titania sulfatada oscila entre 0,3 y 0,4%.

Igualmente el contenido de Ni real está entre 0,4 y 0,5%. Si el metal se encuentra a bajas concentraciones, se espera que esté altamente disperso sobre el soporte y que favorezca la actividad catalítica [5].

En los catalizadores basados en circonia sulfatada el contenido de metal es muy similar al nominal (0,5%), excepto para el catalizador Ni-ZrO₂ (I) que presenta diferencia entre la carga nominal y real que puede ser debida a la dificultad para manipular los reactivos durante la gelación. El porcentaje de Pd depositado oscila entre 0,4 y 0,5% y la cantidad de Ni entre 0,5 y 0,8%, confirmando el método de síntesis. La cantidad de cloro depositado sobre el catalizador Pd-ZrO₂(I) sulfatada es mayor que en los catalizadores a base de titania sulfatada, efecto que explica el desempeño catalítico de este catalizador, ya que el Cl puede envenenar el catalizador ocupando sitios activos [5].

Efecto del método de preparación

En las figuras 5-8 se observa que los catalizadores preparados por impregnación de Pd y Ni mostraron mayores conversiones con respecto a los catalizadores donde el Pd y el Ni se introdujeron en el gel de síntesis (cogelación). Los

Tabla 4 Resultados de análisis de fluorescencia de rayos X para catalizadores a base de titania

<i>Catalizador</i>	<i>Elemento (% en peso)</i>					
	<i>Ti</i>	<i>Pd</i>	<i>Ni</i>	<i>O</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
TiO ₂	58,7	-	-	40,5	-	0,800
TiO ₂ *	58,1	-	-	40,5	0,148	0,542
Pd-TiO ₂ (I)	58,6	0,337	-	40,3	-	0,763
Pd-TiO ₂ (I)*	58,7	0,384	-	40,0	0,270	0,337
Pd-TiO ₂ (C)	58,7	0,359	-	40,2	-	0,741
TiO ₂ -HNO ₃	59,7	-	-	40,1	-	-
Ni-TiO ₂ (I)	58,5	-	0,556	40,2	-	0,704
Ni-TiO ₂ (I) *	58,4	-	0,605	40,0	0,264	0,355
Ni-TiO ₂ (C)	58,7	-	0,426	40,2	-	0,664

* Catalizadores ensayados en la reacción de oxidación de diclorometano.

Tabla 5 Resultados de análisis de fluorescencia de rayos X para catalizadores a base de circonia

<i>Catalizador</i>	<i>Elemento (% en peso)</i>					
	<i>Zr</i>	<i>Pd</i>	<i>Ni</i>	<i>O</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
ZrO ₂	69,4	-	-	28,00	-	2,22
Pd-ZrO ₂ (I)	69,1	0,465	-	27,90	-	2,01
Pd-ZrO ₂ (I)*	68,9	0,583	27,40	0,43	1,99	-
Pd-ZrO ₂ (C)	66,9	0,465	-	28,89	-	3,18
Ni-ZrO ₂ (I)	66,9	-	0,828	28,20	-	2,39
Ni-ZrO ₂ (C)	70,2	-	0,556	27,30	-	1,61
ZrO ₂ -HNO ₃	73,6	-	-	26,1	-	-

* Catalizador ensayado en la reacción de oxidación de diclorometano.

catalizadores de Pd exhibieron mayores conversiones que los de Ni y a menores temperaturas. La dispersión de los sitios activos es un factor decisivo en la actividad del catalizador. Por ejemplo, en el método de impregnación húmeda incipiente, los componentes activos están presentes sobre la superficie del soporte pero cuando el metal se adiciona al gel de síntesis el metal queda menos accesible para la reacción, ya que queda encapsulado en el soporte [11]. Aunque los ca-

talizadores de alúmina y sílica sintetizados por el método sol-gel exhibieron mayor área superficial que la alúmina comercial (tabla 3) y los catalizadores sulfatados, estos resultados no permiten obtener una relación directa entre el área superficial y la actividad del catalizador. El tratamiento de los catalizadores con compuestos organoclorados e hidrógeno ha sido propuesto como medio para incrementar la dispersión del metal [16] influyendo en la actividad de los catalizadores.

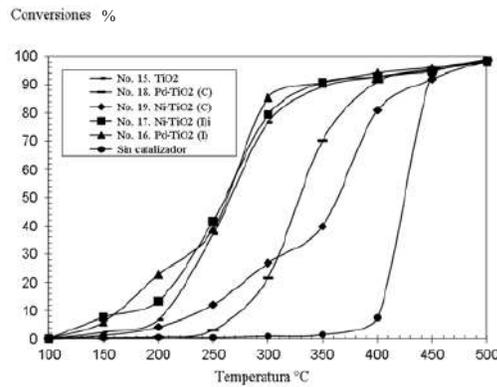


Figura 5 Curvas de ignición para diclorometano sobre catalizadores soportados en titania sulfatada sol-gel

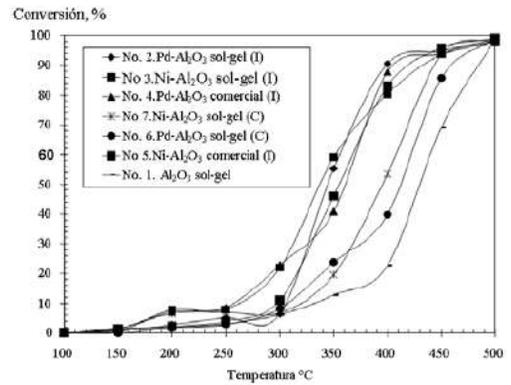


Figura 7 Curvas de ignición para diclorometano sobre catalizadores soportados en alúmina

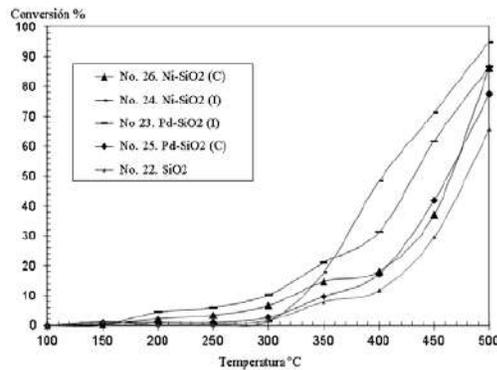


Figura 6 Curvas de ignición para diclorometano sobre catalizadores soportados en sílica ácida sol-gel preparada por el método sol-gel

Efecto de la temperatura

En la figura 5 se observa la reacción homogénea de oxidación de diclorometano, esto es, sin catalizador. La reacción de oxidación es exotérmica y para alcanzar conversiones completas del compuesto a baja temperatura se requiere la presencia de un catalizador [8]. Bajo estas condiciones de reacción las conversiones obtenidas hasta 350 °C fueron menores del 2%, la conversión a 400 °C fue del 7%, lo cual confirma la necesidad de catalizador para reducir la temperatura de oxidación.

Las figuras 5-8 muestran las curvas de ignición de diclorometano sobre catalizadores de Pd o Ni soportados en sílica ácida, titania sulfatada, alú-

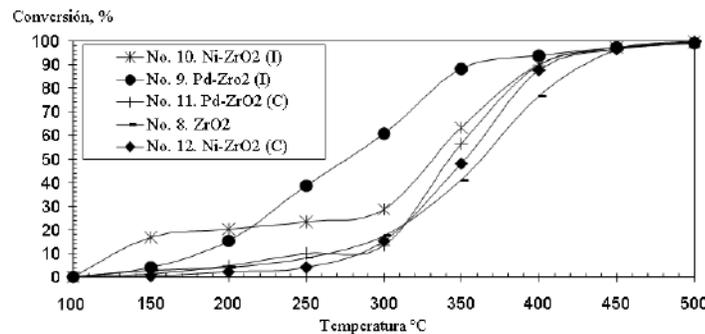


Figura 8 Curvas de ignición para diclorometano sobre catalizadores soportados en circonia sulfatada preparada por el método sol-gel

mina y circonia sulfatada, así como sobre los soportes (sin metal noble); en ellas se observa que la reacción de oxidación de diclorometano ocurre con bastante rapidez, en un intervalo de 100 a 250 °C, la reacción homogénea comienza a 400 °C y el organoclorado se destruye en su totalidad a 500 °C, excepto con la sílica (figura 6) en donde no se logra conversión completa de diclorometano. Haber *et al.* también observaron reacción homogénea por encima de los 400 °C.

Las tablas 6 y 7 resumen las temperaturas para las cuales se obtuvieron 50 y 90% de conversión

Tabla 6 Temperatura necesaria para alcanzar 50 y 90% de conversión de diclorometano sobre catalizadores de Pd soportado en óxidos sol-gel y sobre los soportes

% Conversión	50	90
	Temperatura °C	
Catalizador		
Sin catalizador	425	450
γ-alumina	430	485
Pd-γ-alúmina (I)	340	400
Pd-γ-alúmina (C)	410	460
Titania	269	350
Pd-titania (I)	265	315
Pd-titania (C)	330	395
Circonia	365	430
Pd-circonia (I)	280	360
Pd-circonia (C)	345	400
Sílica	480	-
Pd-sílica (I)	430	-

de diclorometano sobre los catalizadores ensayados. La presencia de catalizador favorece la conversión del organoclorado a temperaturas bajas, alcanzándose 50% de conversión a temperaturas alrededor de 350 °C.

En el caso de los catalizadores de circonia y titania sulfatados impregnados con Pd (tabla 2), las temperaturas para 50% de conversión fueron 280 y 265 °C respectivamente. Igualmente se alcanzó la conversión de 50% a temperatura baja (260 °C) con el catalizador Ni-TiO₂ (I). Los catalizadores impregnados a base de titania sulfatada favorecieron, además, la conversión de 90% a menores temperaturas (cercas a 330 °C) que los demás catalizadores. Con Pd impregnado en alúmina sol-gel se logra 50% de conversión a 340 °C y 90% de conversión a 400 °C. Las sílicas no favorecieron la conversión de diclorometano a bajas temperaturas, 50% de conversión se alcanzó a temperaturas mayores de 400 °C.

Tabla 7 Temperatura necesaria para alcanzar 50 y 90% de conversión de diclorometano sobre catalizadores de Ni soportado en óxidos sol-gel

% Conversión	50	90
	Temperatura °C	
Catalizador		
Ni-γ-alúmina (I)	335	430
Ni-γ-alúmina (C)	390	445
Ni-titania (I)	260	340
Ni-titania (C)	360	430
Ni-circonia (I)	335	400
Ni-circonia (C)	355	410
Ni-sílica (I)	400	490
Ni-sílica (C)	465	-

Efecto del soporte

La figura 9 ilustra la comparación de las curvas de ignición de diclorometano sobre los catalizadores sol-gel (alúmina, circonia sulfatada y titania sulfatada) impregnados con Pd y Ni. El comportamiento de los catalizadores ensayados en la reacción de oxidación demuestra la importancia del soporte para la reacción de oxidación catalítica de diclorometano. Los catalizadores metálicos soportados en titania y circonia sulfatada exhibieron conversiones más altas en un intervalo de 300-350 °C en comparación con los resultados obtenidos para los catalizadores a base de alúmina que son menos ácidos que los catalizadores sulfatados [17]. Igualmente, los resultados obtenidos al comparar la actividad catalítica de los catalizadores de Pd y Ni impregnados en titania y circonia preparados con ácido nítrico con sus correspondientes catalizadores sulfatados (figuras 10 y 11), indican que los sitios ácidos creados por sulfatación de la circonia y titania, son centros activos para la descomposición de diclorometano; en este caso, las conversiones de diclorometano sobre los catalizadores ácidos a

base de circonia y titania preparados con ácido nítrico a 350 °C, no superan el 55 y el 14% respectivamente.

El mecanismo de la reacción de oxidación no se conoce en su totalidad. Haber *et al.* [17] observaron que en la oxidación de diclorometano sobre alúmina, la acidez ejerce una acción importante sobre la actividad catalítica. Van der Brink *et al.* [18] atribuyen la actividad catalítica de la alúmina a la acidez superficial del soporte y a la eliminación de los grupos OH superficiales en forma de agua que permite que los átomos superficiales de aluminio se comporten como ácidos Lewis resultando intermedios de formaldehído adsorbido en la superficie. Probablemente, se forman enlaces Al-Cl y el agua al reaccionar con dichos enlaces regenera el catalizador. Aunque los centros Brönsted son muy escasos, se puede potenciar su acidez mediante la incorporación de halógeno (cloruros) en la estructura de la alúmina. En la oxidación catalítica de diclorometano el átomo de cloro puede producir precisamente este efecto, potenciando la actividad del soporte mediante la adsorción del compuesto

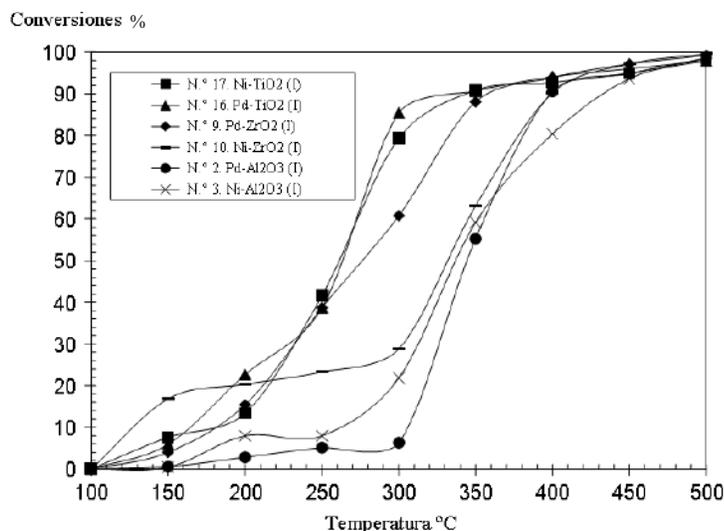


Figura 9 Comparación de las curvas de ignición del diclorometano sobre catalizadores sol-gel impregnados con Pd o con Ni

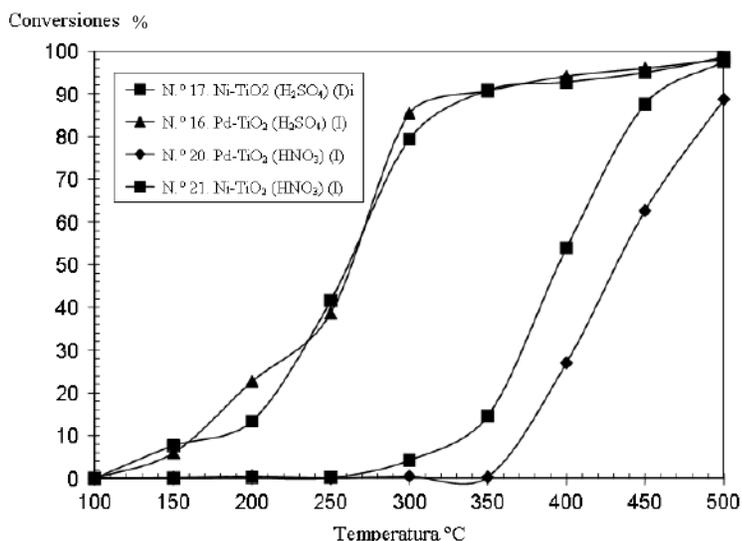


Figura 10 Comparación de las curvas de ignición de diclorometano sobre catalizadores soportados en titania sol-gel impregnados con Pd o Ni

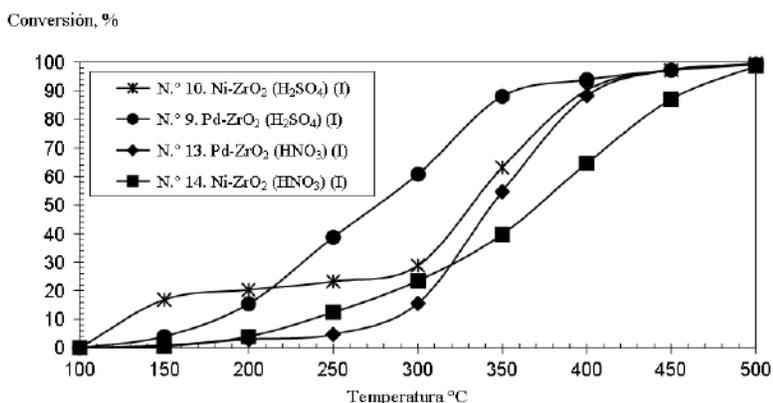


Figura 11 Comparación de las curvas de ignición de diclorometano sobre catalizadores soportados en circonia sol-gel impregnados con Pd o Ni

organoclorado sobre los sitios ácidos, por medio de un enlace de hidrógeno entre el cloro y el protón superficial. El enlace C-Cl es el paso determinante en la reacción de oxidación de organoclorados. Windawi *et al.* [19] concluyeron que en el caso de los catalizadores a base de titania usados en

oxidación catalítica de compuestos clorados, la unión del enlace C-Cl a la superficie del soporte es la etapa controlante; durante el proceso de formación del enlace se forman radicales, sugiriendo un mecanismo radicalario previo a la oxidación de radicales clorocarbones intermedios. La estructura

anatasa de la titania ha sido estudiada para destrucción foto-iniciada por mecanismo radicalario de compuestos clorados [20] permitiendo la formación de radicales térmicos a temperaturas compatibles con la energía de disociación del enlace C-Cl.

Selectividad a productos

Las figuras 12 y 13 muestran los perfiles de selectividad a CO₂, CO y HCl en función de la temperatura de reacción cuando se oxida diclorometano en exceso de oxígeno usando un catalizador de Pd o Ni impregnado en titania sulfatada. En cuanto a los productos de reacción, al variar la temperatura se observó que con los catalizadores de Ni (figura 12) se aumenta la cantidad de CO a temperaturas mayores de 300 °C y de HCl a temperaturas mayores de 250 °C, comportamiento igualmente observado cuando se ensayó titania sulfatada como catalizador; mientras que los catalizadores de Pd favorecen la formación de CO₂.

De acuerdo con la figura 13, los productos dominantes de la reacción son CO₂ y HCl cuando se ensayó Pd-titania (I). No se evidencia la formación de CO en el intervalo de temperatura estudiado. Cuando la temperatura excede los 250 °C, la conversión crece rápidamente. El CO₂ y HCl

aumentan en el intervalo de 200 a 500 °C. Cuando la temperatura alcanza 300 °C se alcanza gran selectividad a HCl alcanzando el máximo valor a 450 °C manteniendo su valor (64%). Para el CO₂ el comportamiento es similar, alcanzándose un valor máximo a 270 °C (89%) manteniéndose constante hasta 500 °C.

La presencia de HCl y posiblemente de Cl₂ puede ser atribuida a la reacción de Deacon:



Esta reacción es muy débil en fase gaseosa y para obtener el equilibrio es necesario la presencia de catalizador [6]. El agua tiene un papel importante en la oxidación catalítica de hidrocarburos clorados [9], removiendo el cloro superficial de los catalizadores metálicos y desplazando el equilibrio de Deacon hacia HCl; mientras que en el soporte sin metal, como la alúmina, puede bloquear los sitios de adsorción.

Desactivación del catalizador

La figura 14 ilustra la no durabilidad del catalizador N.º 16. Pd-titania sulfatada (I), la oxidación se llevó a cabo durante 48 horas a cada temperatura, período en el cual la conversión a 300 °C se mantuvo entre 73 y 75% de diclorometano, y

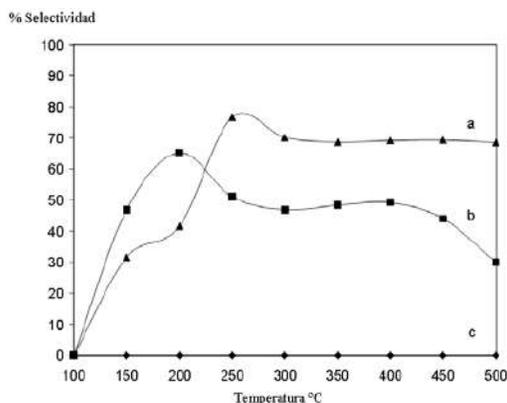


Figura 12 Porcentajes de selectividad a productos en la oxidación de diclorometano sobre Ni-titania sulfatada (I) (No. 17) en función de la temperatura. a) HCl. b) CO. c) CO₂

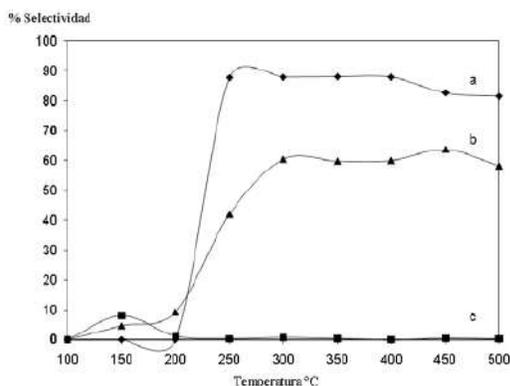


Figura 13 Porcentajes de selectividad a productos en la oxidación de diclorometano sobre Pd-titania sulfatada (I) en función de la temperatura. a) CO₂. b) HCl. c) CO

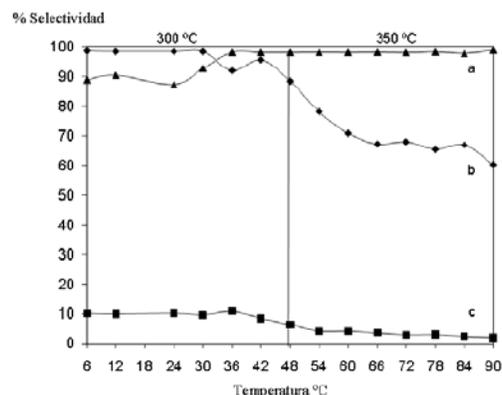


Figura 15 Ensayo de durabilidad. Porcentajes de selectividad a productos en la oxidación de diclorometano sobre Pd-titania sulfatada (I) a 300 °C y 350 °C. a) HCl. b) CO₂. c) CO

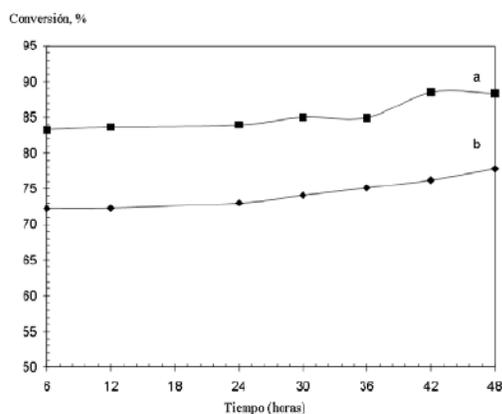


Figura 14 Ensayo de durabilidad del catalizador Pd impregnado en TiO₂ sulfatada sol-gel. a) 350 °C, b) 300 °C

en 350 °C la conversión se mantuvo entre 84 y 87%. La figura 15 indica que la selectividad a CO₂ se mantiene en las primeras 36 h de la reacción a 300 °C (98%) para luego disminuir a 88% a 48 horas y continúa descendiendo hasta 60% a 350 °C transcurridas 90 h. En el caso del HCl el comportamiento observado es opuesto, se presenta un máximo de selectividad a 36 h (98%) y se mantiene constante finalizadas las 92 h a 350 °C. Se puede concluir entonces que el

catalizador ensayado presenta buena estabilidad y alta actividad en la reacción de oxidación de diclorometano favoreciendo la formación de HCl y CO₂.

Conclusiones

La actividad de los catalizadores de Pd y Ni soportados en γ -alúmina, circonia sulfatada, titania sulfatada y sílica ácida para la oxidación de diclorometano a temperaturas cercanas a 400 °C es cercana al 100%. Además, la actividad es altamente dependiente de la forma en que se introduce el metal en el soporte. Los catalizadores impregnados con metal fueron más activos que los congelados.

El tipo de soporte es fundamental para lograr altas conversiones del compuesto clorado a temperaturas relativamente bajas. Los catalizadores que contenían como metal activo el paladio favorecen la conversión del diclorometano a CO₂ y HCl; mientras que los catalizadores con Ni promueven la aparición de CO.

Los catalizadores sulfatados presentaron la más alta actividad, el catalizador Pd-titania sulfatada impregnada exhibió la mayor actividad para la oxidación catalítica de diclorometano, favorecien-

do la formación de HCl y CO₂. Así lo demuestra, también, el ensayo de durabilidad por 48 h realizado a 300 °C donde la conversión osciló entre 72-76% y a 350 °C los valores de conversión estuvieron entre 83-88%. Aunque, la titania sulfatada también fue activa para la reacción de oxidación de diclorometano, se formaron trazas de CO.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Antioquia los aportes al proyecto 1115-05-10129.

Referencias

- Knapp, C. "Procesos para la reducción de emisiones gaseosas de compuestos organoclorados". En: *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED*. Agosto, 1998. pp. 61-68.
- Padilla, A. M. *et al.* "Total oxidation of some chlorinated hydrocarbons with commercial chromia based catalysts". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 22. 1999. pp. 107-121.
- Sinquin, G. *et al.* "Catalytic destruction of chlorinated C1 volatile organic compounds (CVOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 27. 2000. pp. 105-115.
- Pina, M. P. *et al.* "Combustion of volatile compounds over platinum based catalytic membranes". En: *American Chemical Society*. Vol. 36. 1997. pp. 4557-4566.
- Corella, J. *et al.* "On the selection of the catalyst among the commercial platinum-based ones for the total oxidation of some chlorinated hydrocarbons"; En: *Appl. Catal. B*. Vol. 27. 2000. pp. 243-256.
- Van der Brink, R. W. *et al.* "The role of the support and dispersion in the catalytic combustion of chlorobenzene on noble metal based catalysts". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 24. 2000. pp. 255-264.
- Garetto, T. F. y C. R. Apestequí. "Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles". En: *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo CYTED*. Agosto, 1998. pp. 49-54.
- Spivey, J. J. "Complete catalytic oxidation of volatile organics compounds", En: *American Chemical Society*. Vol. 26. 1987. pp. 2165-2180.
- Van der Brink, R. W. *et al.* "Formation of polychlorinated benzenes during the catalytic combustion of chlorobenzene using Pt/ γ -Al₂O₃". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 21. 1998. pp. 219-226.
- Mizukauni, F. US Patent: 5780102, 1998.
- González, R. D. *et al.* "Sol-gel preparation of supported metal catalysts". En: *Catal. Today*. Vol. 35. 1997. pp. 293-317.
- Bedilo, A. F. y K. J. Klabunde. "Synthesis of Catalytically Active Zirconia Aerogels". En: *J. Catal.* Vol. 176. 1998. pp. 448-458.
- Contreras, L. A. y J. Cerda L. "Estudio experimental del efecto de solventes en la síntesis de titania y alúmina por medio del método sol-gel". En: *Actas do XVII Simposio Iberoamericano de Catálise*. Porto-Portugal. 16-21 de Julio, 2000. pp. 205-206.
- Pechi, G. *et al.* "Methane Combustion on Pd/SiO₂ Sol-Gel Catalysts", En: *J. Catal.* Vol. 179. 1998. pp. 309-314.
- Chuan, G. K. "An investigation into the preparation of high surface area zirconia". En: *Catal. Today*. Vol. 49. 1999. pp. 131-139.
- Heinrichs, B. *et al.* "Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. III Kinetics and reaction mechanism". En: *J. Catal.* Vol. 192. 2001. pp. 309-320.
- Haber, J. *et al.* "Catalytic oxidation of CH₂Cl₂ on sodium doped Al₂O₃", En: *J. Catal.* Vol. 54. 1999. pp. 47-55.
- Van der Brink, R. W. *et al.* "Catalytic oxidation of dichloromethane on γ -Al₂O₃; A combined flow and infrared spectroscopic study". En: *J. Catal.* Vol. 180. 1998. pp. 153-160.
- Windawi, H. y Z. Zhang C. "Catalytic destruction of halogenated air toxins the effects of admixture with VOCs". En: *Catal. Today*. Vol. 30. 1996. pp. 99-105.
- Sánchez, B. *et al.* "Photocatalytic treatment of VOCs in gaseous emissions, success and limitations". En: *The third International Conference on TiO₂ Photocatalytic purification and Treatment of Water and Air*. Orlando Florida, USA. Sep. 23-26. 1997. p. 206.