

Hidrodecloración catalítica de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno

*Carlos Andrés González, Felipe Bustamante, Consuelo Montes de Correa**

Dpto. de Ingeniería Química, Grupo Catálisis Ambiental, Sede Investigaciones Universitaria, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

(Recibido el 09 de febrero de 2006. Aceptado el 15 de mayo de 2006)

Resumen

Se determinaron los parámetros cinéticos (velocidades de reacción, constantes de velocidad de reacción, órdenes de reacción y energías de activación) para la hidrodecloración de diclorometano en presencia de trazas de cloroformo y tetracloroetileno con catalizadores de Pd (cargas entre 0,3-0,8%) soportados en alúmina comercial y en titania preparada por el método sol-gel. Se usó un reactor diferencial de lecho fijo y temperaturas entre 100-200 °C. La actividad aumentó con la carga de paladio. La presencia de cloroformo y de tetracloroetileno inhibió la reacción de hidrodecloración de diclorometano, lo que se refleja en la disminución de los parámetros cinéticos analizados. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno (BET), TGA, quimisorción y TPR.

----- *Palabras clave:* hidrodecloración, diclorometano, cloroformo, tetracloroetileno, alúmina, titania, sol-gel, cinética, paladio.

Catalytic Hydrodechlorination of Dichloromethane, Chloroform and Tetrachloroethylene

Abstract

Kinetic parameters (reaction rate constants, reaction order and activation energies) were determined for dichloromethane hydrodechlorination in the presence of chloroform and tetrachloroethylene traces (loading between 0.3-0.8%) over Pd catalysts between 100-200 °C. Two Pd supports were used: a commercial alumina and a titania xerogel. The activity increased with palladium loading. The presence of chloroform and tetrachloroethylene inhibited dichloromethane hydrodechlorination. Catalysts were characterized by X-ray diffraction, elemental analysis, nitrogen adsorption (BET), TGA, chemisorption, TPR.

----- *Key words:* hydrodechlorination, dichloromethane, chloroform, tetrachloroethylene, alumina, titanium, sol-gel, kinetic, palladium.

* Autor de correspondencia: Teléfono. 0+57+4+210 66 09, fax: 0+57+4+210 66 09, correo electrónico: cmontes@udea.edu.co.

Introducción

Los compuestos organoclorados ligeros (diclorometano, triclorometano y tetracloroetileno, etc.) se usan ampliamente como solventes, agentes extractantes, desengrasantes, agentes de limpieza en seco y como reactivos en síntesis orgánicas, entre otras [1]. Las emisiones de dichos compuestos desde instalaciones industriales, causan efectos nocivos en los seres vivos, contribuyen al calentamiento global, a la formación del *smog* fotoquímico y pueden generar radicales libres en la atmósfera dañando la capa de ozono [2]. Por lo tanto, en muchos países se han establecido regulaciones estrictas que buscan disminuir y prevenir los efectos que causan los organoclorados [3]. La incineración ha sido la tecnología convencional para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) clorados, pero las altas temperaturas requeridas (superiores a los 1.000 °C) para la descomposición completa de los organoclorados la hacen muy costosa. Adicionalmente, la presencia de cloro tiende a producir una gran cantidad de productos de combustión incompleta altamente tóxicos, como dioxinas y furanos [4, 5].

Últimamente, la hidrodechloración catalítica está emergiendo como una alternativa innovadora, viable y no destructiva, que tiene la ventaja de degradar los contaminantes en el sitio, transformándolos en productos reciclables bajo condiciones suaves, con emisiones tóxicas limitadas y sin la liberación de dióxido de carbono (CO₂) [6]. En este proceso los organoclorados reaccionan con hidrógeno, produciendo cloruro de hidrógeno e hidrocarburos. El cloruro de hidrógeno puede separarse fácilmente del sistema mediante una solución alcalina, mientras que los hidrocarburos se pueden recuperar o alternativamente se eliminan por combustión [1, 5].

Aunque la hidrodechloración catalítica es una técnica relativamente nueva, se han reportado muchos estudios de hidrodechloración de cloroaromáticos, siendo menos los reportes sobre la hidrodechloración de compuestos olefinicos y alifáticos de bajo peso molecular [5, 7]. El punto

crítico en el desarrollo del proceso de hidrodechloración es la selección del catalizador [7]. Aunque los catalizadores de hidrotratamiento (Ni, Co, Mo) [4, 7, 8] han sido muy empleados requieren condiciones muy severas de presión (7,5-10 Mpa) y temperatura. La hidrodechloración con catalizadores de metales nobles se ha estudiado desde 1970 [8]. Las reacciones de hidrodechloración catalizadas con metales nobles ocurren a menor temperatura, y especialmente a más baja presión en comparación con los catalizadores de hidrotratamiento [9-11]. Además, los catalizadores de hidrotratamiento se envenenan fuertemente con el HCl, mientras que en el caso de los metales nobles este efecto no es tan fuerte [8].

Entre los metales nobles estudiados, el paladio ha mostrado mayor actividad. Previamente se demostró que el paladio soportado en titanía y en alúmina presenta actividad considerable para la hidrodechloración de diclorometano [12, 13]. Se ha comprobado que el diclorometano es el compuesto clorado más difícil de destruir y el que produce la mayor cantidad de subproductos [4]. Los estudios cinéticos con organoclorados han incluido el análisis de diferentes variables como: temperatura, presión, variación de la velocidad espacial, tamaño de partícula. Sin embargo, sólo se han estudiado sistemas donde se trata un organoclorado [1, 4, 7, 11]. En este trabajo se determinaron los parámetros cinéticos para la hidrodechloración de diclorometano y se estudió el efecto cruzado de mezclas de cloroformo y tetracloroetileno, con catalizadores de paladio soportado en titanía y en alúmina.

Experimentación

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores con cargas de paladio entre 0,3-0,8% mediante impregnación húmeda incipiente de γ -alúmina comercial y titanía sol-gel usando una solución acuosa de acetil acetato de paladio [14, 15]. El soporte de titanía se preparó utilizando como precursor butóxido de titanio, diluido en butanol y se calcinó a 600 °C en aire.

Posteriormente, los catalizadores impregnados con paladio se pretrataron en hidrógeno hasta 300 °C durante una hora a 2 °C/min. Los materiales resultantes se tamizaron hasta un tamaño de partícula entre 0,18-0,25 mm. Los organoclorados empleados en este trabajo: diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno, fueron de la marca Aldrich, con una pureza mínima de 99,5%.

Caracterización de los catalizadores

Las fases cristalinas del soporte de titania se analizaron 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 $2\theta = 20$ a 80° . La carga de paladio se determinó por absorción atómica. Los análisis de reducción con temperatura programada (TPR) y de quimisorción se llevaron a cabo en un equipo *micromeritics AutoChem II 2920*, el análisis (BET) en un equipo *micromeritics ASAP 2010* y los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo 2950 TGA HR V6.1^a. Todos los catalizadores frescos fueron analizados usando muestras calcinadas en aire, sin ser reducidas previamente en H_2 .

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se efectuaron en condiciones diferenciales a presión atmosférica, en un reactor tubular de lecho fijo construido en vidrio *pyrex* (12 mm de diámetro interno, 40 mm de longitud) y calentado por un horno tubular equipado con un controlador/indicador de temperatura Anafase 8LS. La relación entre el diámetro del reactor y el diámetro de las partículas del catalizador (0,18-0,25 mm) fue mayor de 60, lo cual es superior al límite mínimo de 50 según el criterio de Froment y Bischoff [5, 6, 16, 17] para obtener flujo pistón. El rango de temperatura utilizado durante las corridas estuvo entre $100^\circ C < T < 200^\circ C$. La operación isotérmica se mantuvo diluyendo el lecho del catalizador con carburo de silicio.

El flujo de alimentación gaseosa fue de 120 mL/min, y la cantidad de catalizador

25 mg. En la mayor parte de los ensayos la mezcla de reacción consistió en diclorometano e hidrógeno gaseoso y nitrógeno como diluyente. Se usaron diferentes concentraciones de diclorometano (350-750 p. p. m.). La relación hidrógeno/diclorometano fue 10, mientras que la relación cloroformo/diclorometano, tetracloroetileno/diclorometano en las mezclas binarias fue de 1:5 y en las mezclas ternarias fue de 1:15. En todos los ensayos, la velocidad espacial se mantuvo constante, $WHSV = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ g min/mL}$. Los catalizadores se saturaron en presencia de los organoclorados, durante un período de una hora a 100 °C, con el fin de garantizar estado estable. Los productos de la reacción en fase gaseosa se monitorearon con un analizador de gases (FTIR) marca GASMET, modelo TEMET, con una temperatura de celda de 2 L a 120 °C y un paso óptico de 240 cm.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción mostraron que la única fase cristalina presente en el soporte de titania preparado por el método sol-gel es la anatasa. En la figura 1 se observan picos de gran intensidad en $2\theta = 25, 47, 50, 69, 78$ [18, 19].

Adsorción de nitrógeno

El área superficial del soporte de titania preparado en medio básico obtenido fue de 43 m²/g. El área superficial de la mayoría de titanias comerciales o sintetizadas en medio básico raramente excede 50 m²/g [7, 13]. La síntesis en condiciones básicas de TiO_2 por el método sol-gel, presenta ventajas en cuanto a la obtención de catalizadores más estables y homogéneos [12, 13].

En la tabla 1 se listan las propiedades texturales correspondientes a los catalizadores de paladio soportados en alúmina comercial y en titania, respectivamente. Las pruebas BET se llevaron a cabo sobre muestras frescas.

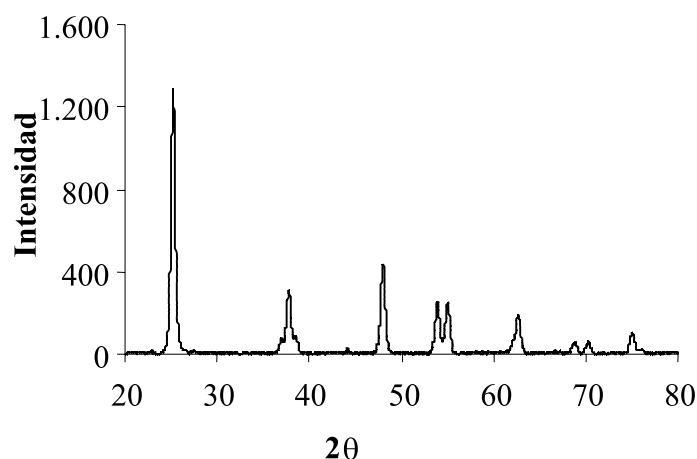


Figura 1 Difractogramas del soporte TiO_2 preparado por el método sol-gel

Tabla 1 Características texturales de los catalizadores de paladio soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 preparada por el método sol-gel

<i>Catalizador</i>	<i>Área superficial BET (m^2/g)</i>	<i>Volumen de poros (cm^3/g)</i>	<i>Diámetro equivalente de poros (nm)</i>	<i>Área de microporos (m^2/g)</i>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	105,28	0,340	12,88	5,38
$^{10,6\%}\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80,83	0,430	21,46	10,51
$^{10,4\%}\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96,09	ND	ND	ND
TiO_2	43,80	0,150	14,02	6,42
$^{20,7\%}\text{Pd}/\text{TiO}_2$	38,51	0,090	9,33	2,15
$^{20,4\%}\text{Pd}/\text{TiO}_2$	38,23	ND	ND	ND

¹ $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratado en aire estático a 300 °C antes y después de la impregnación.

² Pd/TiO_2 . Soporte de TiO_2 preparado por el método sol-gel, paladio impregnado. Catalizadores calcinados en aire estático a 300 °C antes y después de la impregnación.

Los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño en ultramicroporos (< 0,7 nm), microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [20]. Según los resultados presentados en la tabla 1, la distribución del tamaño de poro de los catalizadores utilizados, está entre 9-21,5 nm aproximadamente, indicando que los materiales son mesoporosos. Por medio de las isothermas de adsorción-desorción (figuras 2-3) se obtiene información relacionada con la forma de los catalizadores, y de ahí las propiedades texturales

de los sólidos porosos. La forma del ciclo de histéresis entre las ramas de adsorción y desorción (la cual se debe a las características de los poros) presentes en las isothermas, proporciona información sobre la naturaleza de los poros. Comparando los tipos de histéresis reportados en la literatura [20] con las obtenidas en este trabajo, se puede ver que en todos los casos se da una histéresis tipo I, la cual se atribuye usualmente a poros de tamaño y forma uniforme, siendo los canales principalmente cilíndricos y con estrecha

distribución de tamaño de poro para cada catalizador, lo que corresponde a la tendencia obtenida generalmente en los catalizadores mesoporosos.

Con respecto a las diferentes cargas de metal, no se encontró incidencia significativa en cuanto a la forma de las isotermas.

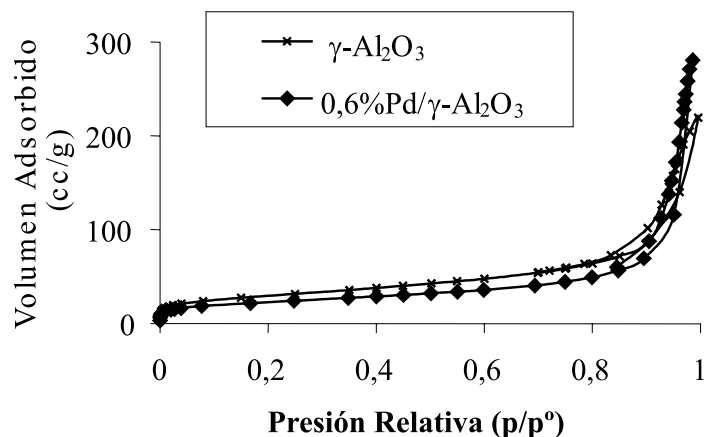


Figura 2 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes de γ -alúmina con y sin paladio soportado

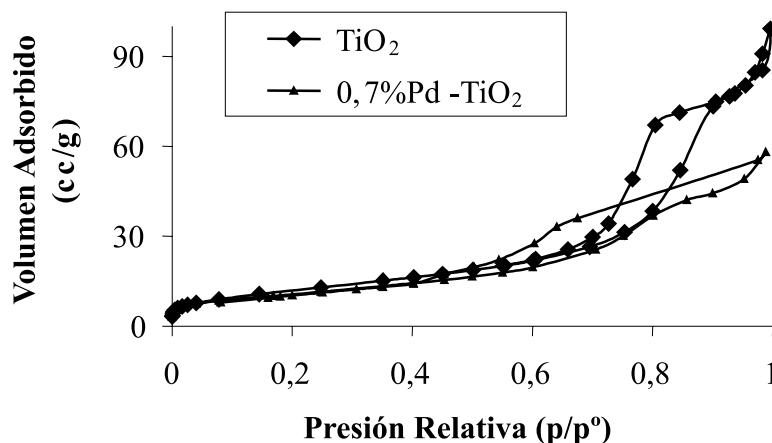


Figura 3 Isotermas de adsorción-desorción para el soporte de titania sol-gel y paladio impregnado en la titania

Análisis termogravimétrico (TGA)

En las figuras 4 y 5 se presenta el análisis termogravimétrico (TGA y DTG) de muestras de 0,6% Pd/ γ - Al_2O_3 fresca y usada en la hidrodechloración de una mezcla de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno entre 100-200 °C. La pérdida de peso total para estos catalizadores fue 5,66 y 7,23% respectivamente. A temperaturas menores de 200 °C se observa una pérdida de peso

de 2,21% para el catalizador fresco y de 1,57% para el catalizador usado. La mayor pérdida de peso ocurre aproximadamente a 55 °C en ambos catalizadores y está asociada con la desorción de agua y evaporación de solvente [8].

Tanto para el catalizador fresco como para el usado se observa un segundo pico ubicado a temperaturas alrededor de 482 °C. El porcentaje de pérdida de peso entre 200-800 °C, fue de 3,45% para el

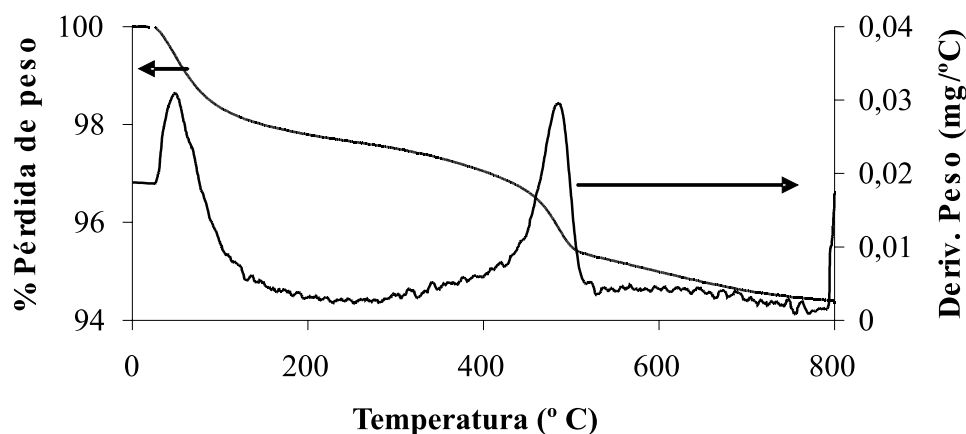


Figura 4 Análisis termogravimétrico del catalizador 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃ muestra fresca

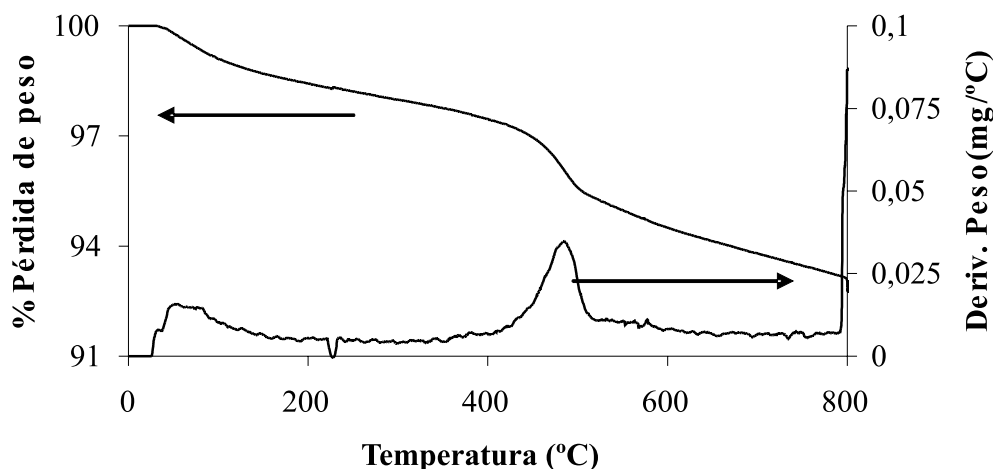


Figura 5 Análisis termogravimétrico del catalizador 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃, muestra usada

catalizador fresco y 5,67% para el usado. 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 coquización [8]. Estas altas temperaturas de combustión guardan relación con depósitos de carbono difíciles de oxidar, los cuales tienen alto peso molecular y alta densidad. Comparando los dos termogramas se observa que en ambos casos los picos más pronunciados se dan a temperaturas mayores de 200 °C, lo que se puede atribuir a la combustión de residuos orgánicos, como el acetil acetonato de paladio. No obstante, se debe tener

en cuenta que la mayor pérdida de peso en el catalizador usado sugiere la formación de coque.

Quimisorción de hidrógeno en Pd/ γ -Al₂O₃ y Pd/TiO₂

Como se puede apreciar en la tabla 2, en los análisis de quimisorción, los catalizadores con mayor carga de paladio, presentaron más baja dispersión, y mayor tamaño de partícula. Además, para cargas similares de paladio en los dos soportes utilizados, se observa una menor dispersión en los catalizadores soportados en titanía.

Tabla 2 Quimisorción de hidrógeno en muestras de Pd/ γ -Al₂O₃ y Pd/TiO₂

<i>Catalizador</i>	<i>Carga de paladio</i>	<i>Dispersión (%)</i>	<i>Tamaño de partícula (nm)</i>
%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0,3	72,49	1,55
%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0,4	64,76	1,74
%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0,6	55,53	2,03
%Pd/TiO ₂	0,3	67,00	1,69
%Pd/TiO ₂	0,4	58,61	1,92
% Pd/TiO ₂	0,7	36,71	3,11

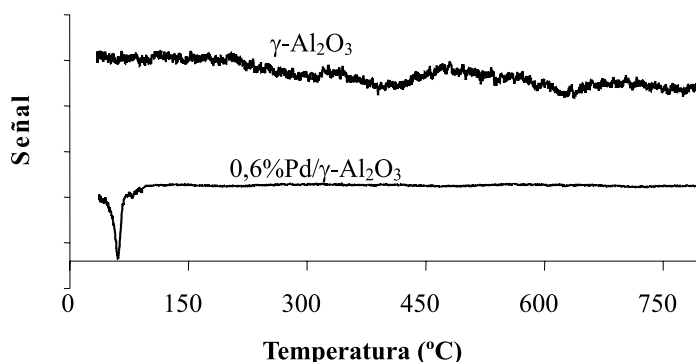
Catalizadores pretratados en aire estático a 300 °C y reducidos con hidrógeno a 300 °C.

Reducción con temperatura programada (TPR)

En las figuras 6 y 7, se pueden apreciar los perfiles correspondientes a la reducción con temperatura programada (TPR) de los catalizadores de paladio soportado en γ -Al₂O₃ y en TiO₂.

En ambos perfiles se observa un pico negativo a una temperatura de 60 °C, el cual esta asociado con la descomposición de hidruros de paladio, β -PdH que se forman a temperaturas menores de 100 °C. En general, el paladio reducido, adsorbe hidrógeno a muy baja temperatura y lo libera posteriormente a temperaturas alrededor de 80 °C [21]. La forma-

ción de estos hidruros pudo deberse a óxido de paladio obtenido en la etapa de calcinación con aire de los catalizadores. En el catalizador 0,7% Pd/TiO₂ se observa otro pico negativo a 150 °C que se asocia con la presencia de residuos carbonosos en el soporte. Se ha reportado la descomposición parcial de especies de acetyl acetato de paladio a estas temperaturas, las cuales se adsorben fuertemente en Pd-TiO₂ [22]. Teniendo en cuenta que en este trabajo se utilizó como precursor de la fase activa el acetyl acetato de paladio es posible que algunos productos de la descomposición de este compuesto se hayan reabsorbido sobre este soporte durante la calcinación.

**Figura 6** Perfiles TPR de los catalizadores frescos: γ -Al₂O₃ y 0,6%Pd/ γ -Al₂O₃

El TPR de la γ -alúmina demuestra la gran estabilidad y resistencia a cambios de temperatura y a la reducción por parte de este soporte, el cual conserva sus características, lo que está de

acuerdo con lo observado en la literatura por otros autores [12, 23]. En los perfiles TPR no se observaron picos correspondientes a consumo de hidrógeno en el intervalo de temperatura

evaluado, indicando que posiblemente antes de las reacciones de hidrógeno de hidrócloración las especies de paladio eran metálicas (esto teniendo

presente que antes de las reacciones, los catalizadores se pretrataron en flujo de hidrógeno hasta 300 °C).

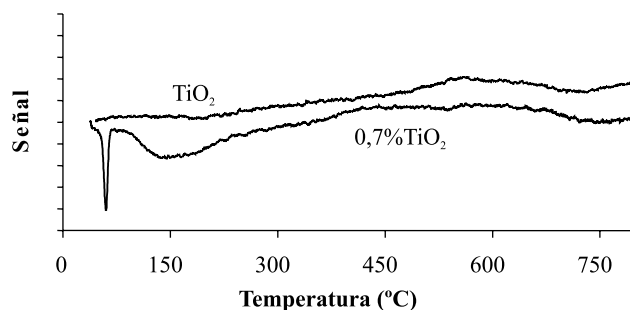


Figura 7 Perfiles TPR de los catalizadores frescos: TiO_2 y 0,7% Pd/TiO_2 sol-gel

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor tubular de flujo pistón, en estado estable, manteniéndose el hidrógeno en exceso con respecto a los organoclorados. La expresión general para la velocidad de reacción es:

$$\ln(r_A) = \ln(kC_A^n),$$

Donde el subíndice A corresponde al diclorometano, r es la velocidad de reacción, n es el orden de reacción y k es la constante de velocidad. Graficando $\ln(r_{A0})$ contra $\ln(C_{A0})$, se obtiene el orden de la reacción de la pendiente de la recta, mientras que con un punto de la recta se obtiene la constante de velocidad de reacción. Para llevar a cabo el ajuste de los datos en forma lineal se realizaron diferentes experimentos variando la concentración inicial de diclorometano.

Las velocidades de reacción de los catalizadores se presentan en la figura 8 y en la tabla 3, observándose que la conversión de diclorometano se favorece con la carga de paladio, la temperatura y la concentración de diclorometano. Con la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación del sistema catalítico empleado, $k_A = Ae^{-E/RT}$ donde: k_A , A , E , R y T corresponden a la constante de velocidad (obtenida con el intercepto de la gráfica k_A vs. T), factor preexponencial o de frecuencia, energía de activación, constante de los gases y temperatura absoluta, respectivamente.

Los órdenes de reacción, las constantes de velocidad y las energías de activación con cada uno de los catalizadores empleados se listan en las tablas 4 y 5. El orden de reacción para cada uno de los catalizadores mostró una tendencia similar, sin presentarse variaciones significativas en el intervalo de temperatura trabajado.

Tabla 3 Velocidad de reacción para la reducción de diclorometano. Temperatura: 200 °C

Catalizador	Concentración de diclorometano (p. p. m.)	Velocidades de reacción*10 ⁴ (mmol/gcat*min)
0,7% Pd/TiO_2	359	20,93
	454	33,46
	554	38,57
	608	42,40

Tabla 3 (continuación)

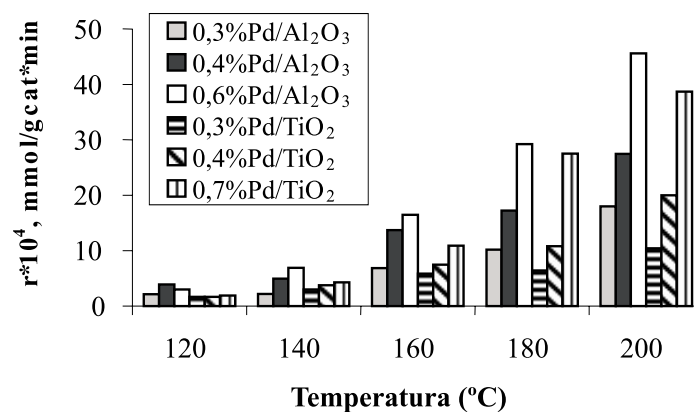
0,6% Pd/Al ₂ O ₃	365	30,09
	420	39,00
	460	40,58
	555	45,59
	650	49,38

Tabla 4 Orden de reacción para la reacción de hidrodechloración de diclorometano

<i>Catalizador</i>	<i>Orden de reacción (promedio)</i>	<i>Constante de velocidad, k (mL/gcat*min), 120 °C</i>	<i>Constante de velocidad, k (mL/gcat*min), 200 °C</i>	<i>TOF (s⁻¹) 200 °C</i>
0,3% Pd/γ-Al ₂ O ₃	1,20	8,63	7.259	0,00169
0,4% Pd/γ-Al ₂ O ₃	1,16	19,56	7.400	0,00209
0,6% Pd/γ-Al ₂ O ₃	1,19	102,24	12.276	0,00251
0,3% Pd/TiO ₂	1,11	8,40	7.324	0,00102
0,4% Pd/TiO ₂	1,18	63,43	7.500	0,00173
0,7% Pd/TiO ₂	1,20	89,46	13.765	0,00275

Tabla 5 Energías de activación, Ea (kcal/mol), obtenidas para la conversión de diclorometano

<i>Catalizador</i>	<i>Ea</i>	<i>Coefficiente de correlación, r²</i>
0,3% Pd/γ-Al ₂ O ₃	30,42	0,95
0,4% Pd/γ-Al ₂ O ₃	27,40	0,94
0,6% Pd/γ-Al ₂ O ₃	21,95	0,96
0,3% Pd/TiO ₂	30,76	0,99
0,4% Pd/TiO ₂	30,53	0,93
0,7% Pd/TiO ₂	23,30	0,95

**Figura 8** Velocidades de reacción en mmol/gcat min. Catalizadores de paladio soportados en γ-alúmina y titania. 25 mg de catalizador, 550 p. p. m. CH₂Cl₂, relación H₂/CH₂Cl₂:10

Las constantes específicas de velocidad (tabla 4) aumentaron con la temperatura y la carga de paladio, siendo más notable el efecto de la temperatura en los catalizadores 0,7% Pd/TiO₂ (constantes entre 89-13.800 mL/gcat*min) en comparación con los catalizadores 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃ (102-12.300 mL/gcat*min) principalmente a las condiciones más severas.

En la tabla 5 se observa que las energías de activación para cada uno de los sistemas catalíticos empleados en la reducción de diclorometano están entre 22-31 kcal/mol. Mori et al. [24] durante la hidrodecloración de 1,1,1 tricloroetano sobre un catalizador de paladio/sílice, obtuvieron energías de activación en intervalos de 9-15 kcal/mol para diferentes productos de la reacción. Cada energía se relaciona con un intermedio de naturaleza distinta. Las energías de activación obtenidas en este trabajo no están muy alejadas unas de otras. Los valores más bajos los presentaron los catalizadores con cargas de paladio más altas, los cuales presentaron mayor actividad. En varios mecanismos de la reacción de hidrodecloración la etapa controlante se ha asignado al rompimiento del enlace C-Cl del compuesto organoclorado, transcurriendo las demás etapas prácticamente en equilibrio [17, 25]. Si se admite que la cinética de las reacciones estudiadas está gobernada por esta etapa, las magnitudes de las energías de acti-

vación obtenidas corresponden prácticamente a la energía necesaria para el rompimiento de este enlace.

Cálculos de TOF (frecuencia de recambio) efectuados con base en los valores de las velocidades de reacción y dispersión en los catalizadores (tabla 2) confirmaron que los catalizadores de paladio soportados en alúmina fueron más activos en términos generales, que los soportados en titanía con cargas similares a las temperaturas y concentraciones evaluadas.

Efecto cruzado de mezclas de organoclorados

El efecto de mezclas binarias y ternarias de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno se evaluó en la hidrodecloración con los catalizadores 0,6% paladio/alúmina y 0,7% paladio/titanía. La relación del diclorometano con respecto a cada uno de los organoclorados se mantuvo en 5:1 (proporción molar) en las mezclas binarias y en 15:1 en las mezclas ternarias.

Como se puede observar en las figuras 9 y 10, se presentan importantes efectos de mezcla en la hidrodecloración de mezclas binarias de diclorometano bien sea con cloroformo o tetracloroetileno con los catalizadores 0,6% Pd/Al₂O₃ y 0,7% Pd/Al₂O₃, siendo más notable el descenso de actividad con el catalizador soportado en titanía.

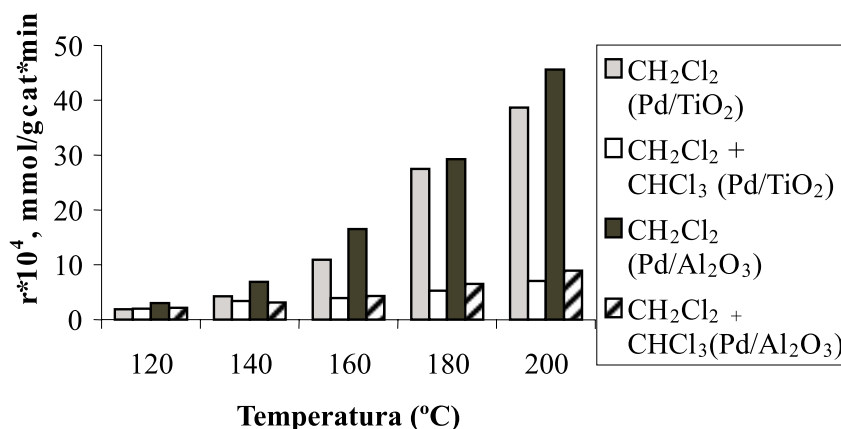


Figura 9 Catalizadores: 0,7%Pd/TiO₂, 0,6% Pd/Al₂O₃. Efecto de la temperatura, en la conversión de cloroformo (H₂/CHCl₃: 10) y mezclado con diclorometano. H₂/CH₂Cl₂: 10, H₂/CHCl₃: 50, 25 mg de catalizador, vo: 120 mL/min

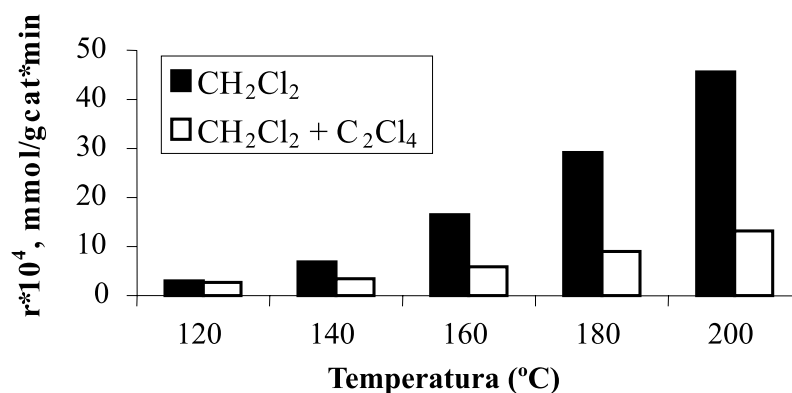


Figura 10 Hidrodecloración de diclorometano solo y en presencia de tetracloroetileno. Catalizador: 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃. H₂/CH₂Cl₂: 10, H₂/C₂Cl₄: 50, 25 mg de catalizador, vo: 120 mL/min

Las velocidades de reacción (figura 9) y constantes de reacción, para la mezcla de diclorometano + cloroformo sobre el catalizador 0,7% Pd/TiO₂, fueron mucho menores en comparación con los mismos parámetros para el catalizador 0,6% Pd/Al₂O₃ (tabla 6). Algo que merece consideración, es la acidez de los soportes, ya que de acuerdo al número de sitios ácidos Lewis o Brønsted presentes en ellos, la adsorción de los organoclorados será diferente. Esto es importante teniendo en cuenta la participación del soporte en la reacción. Cuando la adsorción de uno de los organoclorados es muy fuerte, la extensión de la reacción se ve disminuida [17, 26].

En el caso de las mezclas diclorometano-tetracloroetileno, se observa un decrecimiento en las

velocidades de reacción de diclorometano, aunque en menor magnitud que en las mezclas diclorometano-cloroformo (tabla 6), lo cual se debe a la interacción entre el doble enlace del tetracloroetileno y la superficie del catalizador, impidiendo la formación de radicales (como sucede probablemente con los alifáticos clorados) [21].

Las energías de activación obtenidas en los ensayos de hidrodecloración de diclorometano en presencia de cloroformo con los catalizadores 0,6%Pd/ γ -Al₂O₃ y 0,7% Pd/TiO₂ fueron 24,36 y 22 kcal/mol respectivamente. Por otro lado, se obtuvo una energía de activación de 25,44 kcal/mol para la mezcla diclorometano + tetracloroetileno sobre el catalizador 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃ en el intervalo de temperatura trabajado.

Tabla 6 Constantes de velocidad (k) para diclorometano en presencia de cloroformo. Catalizadores: 0,6%Pd/ γ -Al₂O₃ y 0,7% Pd/TiO₂

Temperatura (°C)	<i>k</i> (mL/gcat*min), CH ₂ Cl ₂ + CHCl ₃		<i>k</i> (mL/gcat*min), CH ₂ Cl ₂ + C ₂ Cl ₄
Catalizador	0,6% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0,7% Pd/TiO ₂	0,6%Pd/ γ -Al ₂ O ₃
120	9,02	8,85	7,04
200	1.546	665	1.588

En varios estudios donde se han analizado diferentes compuestos organoclorados sobre paladio soportado, se ha encontrado una muy baja reactividad por parte del diclorometano [1, 27] al compararse con otros organoclorados. En trabajos realizados por Archer y Simpson [28], se observó por ejemplo, que los metanos clorados son mucho menos reactivos que el tricloroetano en los sitios ácidos. La reacción de hidrodecloración ocurre por medio de la formación de radicales libres, al ser activados por el catalizador tanto los enlaces H-H de las moléculas de hidrógeno como los enlaces carbono-cloro del compuesto organoclorado [5]. De acuerdo con este mecanismo, compuestos como el cloroformo son más reactivos que el diclorometano, puesto que el átomo de carbono está enlazado a 3 átomos de cloro, mientras que el átomo de carbono en el diclorometano está enlazado a dos átomos de cloro. Por esta razón el radical CCl_2H^* , formado a partir de cloroformo es estable ($\Delta G^\circ = -9 \text{ kJ/mol}$) mientras que el radical CClH^* del diclorometano no lo es ($\Delta G^\circ = 44 \text{ kJ/mol}$). Así, el primero tiene una alta tendencia a permanecer en la superficie y a reaccionar con el hidrógeno quimisorbido y disociado sobre la superficie del catalizador [8]. Según Ordóñez et al. [1], la mayor reactividad de un organoclorado respecto a otros inhibe la actividad de los menos reactivos. El orden de reactividad de los compuestos organoclorados también se ha discutido con base en las energías de enlace de cada compuesto [25], o sea la cantidad de energía requerida para convertir una mol de alcano en radicales y átomos de hidrógeno. El cloroformo y el tetracloroetileno tienen menores energías de enlace que el diclorometano, y por lo tanto una mayor facilidad para reaccionar durante la hidrodecloración, lo cual a su vez inhibe la reacción del diclorometano [25].

En el caso de las olefinas se debe tener presente que en moléculas cloradas saturadas (sin enlaces múltiples o estructuras aromáticas), se acepta que los mecanismos de reacción están siempre asociados a la formación y reestabilización de radicales. Sin embargo, la presencia de dobles enlaces dificulta la formación de radicales, a la vez que facilita la adsorción asociativa del compuesto

clorado en la superficie del catalizador [26]. Ordóñez et al. [1], en experimentos realizados con dicloroetano, tricloroetano y tetracloroetano, describieron un mecanismo para explicar el orden de reactividad que se presenta con las mezclas cloroolefinicas, considerando como etapa inicial la hidrogenación catalítica de los enlaces dobles de los organoclorados, seguida por la eliminación de HCl y la regeneración de los enlaces dobles. A la temperatura de reacción la eliminación de HCl es rápida (la presencia de compuestos clorados saturados no se observó en ningún caso); en este caso, los autores mencionados asignaron la hidrogenación de las cloroolefinas como la etapa limitante.

Cuando se consideran los efectos de mezcla en la cinética de reacciones de hidrogenación, la mayoría de modelos más satisfactorios son los basados en mecanismos de Langmuir-Hinshelwood. Considerando la alta reactividad del hidrógeno en la superficie del paladio, la quimisorción del hidrógeno se considera disociativa. Con respecto a la adsorción del compuesto organoclorado, se puede dar: quimisorción en los mismos sitios activos que el hidrógeno, o quimisorción de hidrógeno y compuestos organoclorados en diferentes sitios activos [1].

De los mecanismos planteados en la literatura se infiere un comportamiento diferente de cada organoclorado, según se observó durante esta experimentación con los catalizadores empleados. La mayor reactividad de los compuestos con mayor cantidad de cloro influyó en la cinética de la reacción de diclorometano inhibiendo la actividad del catalizador hacia este compuesto.

Mezclas ternarias

El efecto de introducir una mezcla ternaria de organoclorados, en la velocidad de reacción versus temperatura, con respecto a las mezclas binarias y al diclorometano solo, se refleja en la tabla 7 y en la figura 11. A pesar de que las cantidades de cloroformo y tetracloroetileno fueron menores en comparación con mezclas binarias se observa un efecto inhibitorio más pronunciado para la

mezcla ternaria. Tanto el cloroformo como el tetracloroetileno inhiben la hidrodechloración de diclorometano en el catalizador 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃. Dicho efecto se acentúa cuando están juntos. Cabe la posibilidad de que el cloroformo y el tetracloroetileno también compitan entre ellos

por sitios activos, considerando su diferente grado de reactividad y fuerza de adsorción sobre la superficie del catalizador. De esta manera los sitios activos van a encontrarse mucho más ocupados conduciendo a una disminución en la hidrodechloración del diclorometano.

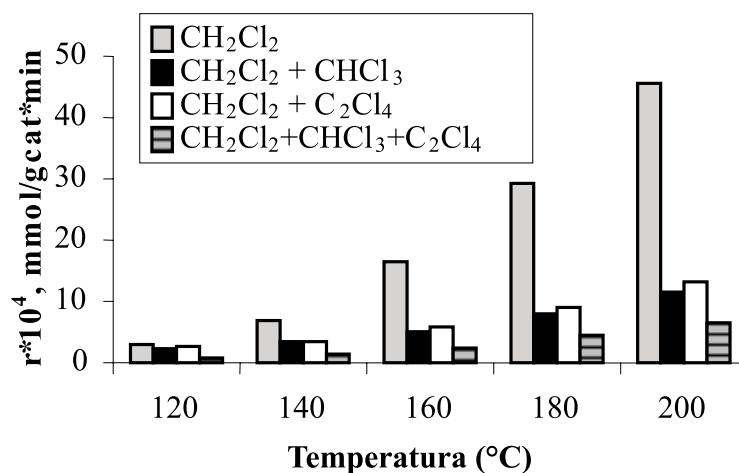


Figura 11 Comparación entre las mezclas, binarias y ternarias de diclorometano con trazas de cloroformo y tetracloroetileno. Catalizador: 0,6% Pd/ γ -Al₂O₃. 25 mg de catalizador, $v_o = 120$ mL/min

Tabla 7 Constantes de velocidad específicas (k) para diclorometano en presencia de cloroformo y tetracloroetileno. Catalizador: 0,6%Pd/ γ -Al₂O₃

Temperatura (°C)	k (mL/gcat*min)
120	2,07
200	687,00

La energía de activación obtenida para el sistema ternario fue de 24,20 kcal/mol.

Ordóñez et al. [1], al realizar mezclas binarias y ternarias con tetracloroetileno, clorobenceno y diclorometano, obtuvieron una tendencia similar a la encontrada en este trabajo. La actividad de cada uno de los organoclorados, en especial clorobenceno y diclorometano (los menos reactivos), decayó a medida que se llevaban a cabo diferentes combinaciones entre ellos, siendo más notable el impacto con sistemas ternarios. El orden de reac-

tividad alcanzado por Ordóñez en las mezclas fue: tetracloroetileno>clorobenceno>diclorometano. El tetracloroetileno inhibió fuertemente la hidrodechloración de clorobenceno y diclorometano, mientras que el diclorometano inhibió adicionalmente la reacción del clorobenceno.

Cabe anotar que al reutilizar los catalizadores en la hidrodechloración de diclorometano, estos no recuperaron la actividad. La desactivación de los catalizadores pudo deberse a diversos factores discutidos en la literatura. Por ejemplo, la formación de depósitos de coque (figuras 4 y 5) sobre la superficie de los catalizadores [29-31], modificación de la estructura electrónica por parte de los átomos de cloro que se acumulan en la superficie envenenando los sitios activos [17, 32] o pérdidas de metal debido a la formación cloruros volátiles [4, 33].

A las condiciones de reacción diferencial trabajadas el principal producto de reacción detectado

fue cloruro de hidrógeno, el cual aumentó con la temperatura y con la cantidad de átomos de cloro presentes en cada compuesto organoclorado.

Conclusiones

Con cargas similares de paladio, el soporte de alúmina, permite mayor actividad para la reducción de diclorometano que el de titanía. Cuando se utilizan mezclas de diclorometano y cloroformo, los catalizadores de paladio soportados en alúmina sufren menores problemas de desactivación que los soportados en titanía. Una de las principales causas de desactivación es la formación de depósitos carbonosos. Con los catalizadores utilizados, la velocidad de reacción del diclorometano es prácticamente proporcional a la concentración de este compuesto, lo cual se confirma en este trabajo, ya que se obtuvieron órdenes de reacción cercanos a la unidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias-Universidad de Antioquia los aportes al proyecto Cod 1115-05-12426.

Referencias

1. E. López, S. Ordóñez, H. Sastre, F. Díez. "Kinetic study of the gas-phase hydrogenation of aromatic and aliphatic organochlorinated compounds using a Pd/Al₂O₃ catalyst", *J. Hazard. Mater.* Vol. 97. 2003. pp. 281-294.
2. V. M. Villalba. "Purificación de aire por oxidación catalítica". En: *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*: CYTED. 1998. pp. 31-36.
3. P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría. "Eliminación de COVs mediante combustión catalítica". En: *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, CYTED, 1998. pp. 55-60.
4. G. Sinquin, C. Petit, S. Libs, J. P. Hindermann, A. Kiennemann. "Catalytic destruction of chlorinated volatile organic compounds (CVOs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms". *Appl. Catal. B.* Vol. 27. 2000. pp. 107-115.
5. E. Golubina, E. Lokteva, V. Lunin, A. Turakulova, V. Simagina, I. Stoyanova. "Modification of supported palladium catalysts surface during hydrodechlorination of carbon tetrachloride". *Appl. Catal. A.* Vol. 241. 2003. pp. 123-132.
6. M. Keane. "Hydrodehalogenation of haloarenes over silica supported Pd and Ni a consideration of catalytic activity/selectivity and haloarene reactivity". *Appl. Catal. A.* Vol. 271. 2004. pp. 109-118.
7. M. Keane, G. Pina, G. Tavoularis. "The catalytic hydrodechlorination of mono, di - and trichlorobenzenes over supported nickel". *Appl. Catal. B.* Vol. 48. 2004. pp. 275-286.
8. O. Ordóñez, F. Díez, H. Sastre. "Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a Pd/Al₂O₃ catalyst: kinetics and inhibition phenomena". *Ind. Eng. Chem. Res.* N.º 41. 2002. pp. 505-511.
9. S. Ordóñez, H. Sastre, F. V. Díez. "Hydrodechlorination of tetrachloroethene over Pd/Al₂O₃: Influence of process conditions on catalyst performance and stability". *Appl. Catal. B.* Vol. 40. 2003. pp. 119-130.
10. S. Lambert, B. Heinrichs, A. Brasseur, A. Rulmont, J. P. Pirard. "Determination of surface of alloy nanoparticles and relationships with catalytic activity in Pd-Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts". *Appl. Catal. A.* Vol. 270. 2004. pp. 201-208.
11. S. Lambert, J. Polard, J. Pirard, B. Heinrichs. "Improvement of metal dispersion in Pd/SiO₂ cogelled xerogel catalysts for 1,2-dichloroethane hydrodechlorination". *Appl. Catal. B.* Vol. 50. 2004. pp. 127-140.
12. B. H. Aristizábal. "Hidrodechloración catalítica en fase gaseosa de compuestos organoclorados sobre catalizadores sol-gel". *Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia*, Medellín, Colombia. 2003.
13. L. M. Martínez. "Oxidación catalítica de diclorometano y clorobenceno con Pd o Ni soportados en óxidos sol-gel e hidrotalcitas Ni/Mg/Al y Pd/Mg/Al". *Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia*. Medellín Colombia. 2004.
14. B. Aristizábal, C. A. González, I. Barrio, M. Montes, C. Montes. "Screening of Pd and Ni supported on sol-gel derived oxides for dichloromethane hydrodechlorination", *J. Mol. Catal. A.* Vol. 222. 2004. pp. 189-198.
15. C. B. Wang. "Effects of the addition of titania on the thermal characterization of alumina-supported palladium". *J. Mol. Catal. A.* Vol. 180. 2002. pp. 285-291.
16. F. Murena, F. Giogia. "Diffusional kinetic in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures". *Appl. Catal. A.* Vol. 271. 2004. pp. 145-151.
17. B. Heinrichs, J. P. Schoebrechts, J. P. Pirard. "Palladium-silver sol-gel catalysis for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. III Kinetics and reaction mechanism". *J. Catal.* Vol. 200. 2001. pp. 309-320.

18. S. Lomnicki, J. Lichtenberger, Z. Xu, M. Waters, J. Kosman, M. Amiridis. "Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania based catalysts". *Appl. Catal. B*. Vol. 46. 2003. pp. 1-15.
19. C. Su, B. Hong, C. Tseng. "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide". *Catal. Today*. Vol. 96. 2004. pp. 119-126.
20. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catal. Today*. Vol. 41. 1998. pp. 207-219.
21. Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu. "Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al_2O_3 in the selective hydrogenation of acetylene" *Appl. Catal. A*. Vol. 197. 2000. pp. 221-228.
22. B. Aristizábal, C. A. González, I. Barrio, M. Montes, C. Montes. "Screening of Pd and Ni supported on sol-gel derived oxides for dichloromethane hydrodechlorination", *J. Mol. Catal. A*. Vol. 222. 2004. pp. 189-198.
23. C. B. Wang. "Effects of the addition of titania on the thermal characterization of alumina-supported palladium". *J. Mol. Catal. A*. Vol. 180. 2002. pp. 285-291.
24. T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa. "Hydrodechlorination of 1,1,1-trichloroethane over silica-supported palladium catalyst". *Appl. Catal. A*. Vol. 271. 2004. pp. 69-76.
25. N. Chen. "Kinetics of the hydrodechlorination reaction of chlorinated compounds on palladium catalysts". *Tesis. Worcester Polytechnic Institute*. 2002.
26. V. D. Santo, C. Dossi, S. Rechia, P. E. Colavita, G. Vlaic, R. Psaro. "Carbon tetrachloride hydrodechlorination with organometallics-based platinum and palladium catalysts on MgO ". *J. Mol. Catal. A*. 2002. pp. 157-166.
27. A. Koyer, A. Musialik, J. Rutkowski. "Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt-Pd-based catalysts part I. Chlorinated methanes". *Catal. Today*. Vol. 90. 2004. pp. 133-138.
28. W. L. Archer, E. L. Simpson. "Comparison of chlorinated, aliphatic, aromatic and oxygenated hydrocarbons as solvents". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 16. 1977. pp. 319-325.
29. J. K. Murthy, S. C. Shekar, V. S. Kumar, B. D. Raju, B. Sreedhar, P. S. Prasad, P. K. Rao, F. J. Berry, L. E. Smart. "Effect of tungsten addition to Pd/ ZrO_2 system in the hydrodechlorination activity of CCl_2F_2 ". *J. Mol. Catal. A*. Vol. 223. 2004. pp. 347-351.
30. M. Jarzyna, A. S'rebrowata, W. Uszczyk, Z. Karpinski. "Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane over Pt/ Al_2O_3 catalysts". *J. Mol. Catal. A*. Vol. 224. 2004. pp. 171-177.
31. G. Yuan, M. A. Keane. "Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support". *Catal. Today*. Vol. 88. 2003. pp. 27-36.
32. Z. Karpinski, J. d'Itri. "Hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane on supported Pd catalysts. A static-circulation reactor study" *Catal. Lett.*. Vol. 77. 2001. pp. 135-139.
33. B. Heinrichs, F. Noville, J. P. Schoebrechts, J. P. Pirard. "Palladium silver-sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene IV. Deactivation mechanism and regeneration". *J. Catal.* Vol. 220. 2003. pp. 215-225.