



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

*ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DEL Pd EN LA
HIDROGENACION SELECTIVA DE FENILACETILENO Y EN LA
HIDRODECLORACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M.Q. JOSE LUIS RODOLFO BENITEZ AGUILAR

MEXICO, D.F.

OCTUBRE DE 1999

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Cromatografía de Gases de la División de Química Analítica del Instituto Mexicano del Petróleo y en el Laboratorio de Catálisis de la UAM-I, bajo la dirección de la Dra. Gloria Alicia del Angel Montes, a quien expreso mi agradecimiento por su valiosa orientación en el desarrollo de esta Tesis.

A los Drs. Sinodales

A las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo, principalmente a la Gerencia de Productos Químicos y al personal que labora en el laboratorio de Cromatografía de Gases, que me brindaron desinteresadamente sus instalaciones y ayuda. También aquellas personas que participaron en el desarrollo de esta Tesis.

DEDICATORIA

Todos los logros que he alcanzado no fueran posibles sin el apoyo de mi familia, aun cuando físicamente no siempre están conmigo, los llevo en todo momento.

INDICE

	pag.
Título	i
Agradecimientos	ii
Dedicatoria	iii
Lista de abreviaciones	vii
Capítulo I: Introducción	1
1.1. Resumen	1
1.2. Motivación de la investigación	2
1.3. Objetivos	3
Capítulo II La hidrogenación selectiva del grupo acetileno e hidrodecloración de hidrocarburos	5
2.1. Introducción	5
2.2. Hidrogenación selectiva del grupo acetileno	5
2.3. Los hidrocarburos clorados (CHC's)	8
2.3.1. Los hidrocarburos clorados son venenos universales	10
2.3.2. Los hidrocarburos clorados se degradan lentamente	11
2.3.3. Los hidrocarburos clorados son solubles en grasas	11
2.3.4. Métodos de control de los compuestos halogenados	12
2.3.4.1. Fase gas	12
2.3.4.1.1. Incineración	13
2.3.4.1.2. Oxidación catalítica	13
2.3.4.1.3. La hidrohaleogénación catalítica	14
2.3.4.2. Fase líquida	15
2.3.4.2.1. Adsorción por carbón activado	16
2.3.4.2.2. Oxidación catalítica	17
2.3.4.2.3. El uso de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	17
2.3.4.2.4. La oxidación en agua supercrítica (SCWO)	18
2.3.4.2.5. Destrucción en biorreactores	18
2.3.4.2.6. La oxidación fotocatalítica (PCO)	18
2.3.4.2.7. La hidrohaleogénación catalítica	20
2.3.4.3. Sólidos	22
2.3.4.3.1. Métodos de eliminación	23
2.3.4.3.2. Eliminación terrestre	23
2.3.4.3.3. Incineración	24
2.3.4.3.4. Recirculación	24
2.3.5. Normas de control a nivel nacional e internacional	25
2.4. Bibliografía	27
Capítulo III: Parte experimental	31
3.1. Preparación y caracterización de los catalizadores	31
3.1.1. Preparación de los catalizadores de Pt y Pd en γ -Al ₂ O ₃ y SiO ₂	31
3.1.2. Preparación de los catalizadores de Pd/C, Pt/C, Rh/C	31

	y Ru/C	
3.1.2.1.	Tratamiento del carbón	31
3.1.2.2.	Procedimiento	32
3.2.	Caracterización de los catalizadores	33
3.2.1.	Absorción atómica	34
3.2.2.	Quimisorción	34
3.2.2.1.	Procedimiento	35
3.2.3.	Microscopía electrónica de transmisión	36
3.3.	Calculos	38
3.4.	Descripción del equipo experimental	38
3.4.1.	Equipo para la hidrogenación del fenilacetileno	38
3.4.2.	Equipo para la hidrodecloración de compuestos orgánicos	39
3.5.	Análisis	39
3.6.	Bibliografía	40
Capítulo IV: Hidrogenación del fenilacetileno en catalizadores de Pd soportado: efecto de la adición de amonio y azufre		42
4.1.	Introducción	42
4.2.	Parte experimental	43
4.2.1.	Medidas de actividad catalítica	43
4.3.	Resultados	44
4.4.	Discusión	47
4.5.	Conclusiones	49
4.6.	Bibliografía	50
Capítulo V: Cinética de la hidrodecloración catalítica de clorobenceno en medio acuoso		51
5.1.	Introducción	51
5.2.	Parte experimental	51
5.3.	Resultados y discusión	52
5.4.	Datos cinéticos obtenidos	59
5.5.	Bibliografía	59
Capítulo VI: Hidrodecloración de clorobenceno en medio acuoso sobre catalizadores soportados Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C		61
6.1.	Introducción	61
6.2.	Parte experimental	62
6.2.1.	Preparación de catalizadores	62
6.2.2.	Caracterización	62
6.2.3.	Actividad catalítica	62
6.3.	Resultados	63
6.3.1.	Efecto de la presión de hidrógeno y concentración del clorobenceno	63
6.3.2.	Efecto de la adición del NH_4OH	64
6.3.3.	Efecto de la adición del HCl y H_2SO_4	65
6.3.4.	Efecto de la adición de hidracina	66
6.3.5.	Efecto de la dispersión	66
6.3.6.	Efecto del soporte	67
6.3.7.	Efecto del metal	68

6.4.	Discusión	69
6.5.	Conclusiones	72
6.6.	Bibliografía	73
Capítulo VII: Efecto del grupo funcional en la hidrodechloración de aromáticos clorados en Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C		74
7.1.	Introducción	74
7.2.	Parte experimental	75
7.3.	Resultados y discusión	76
7.3.1.	Actividad catalítica del clorobenceno, p-clorobenceno y p-clorofenol	76
7.3.2.	Hidrodechloración de p-diclorobenceno en Pt, Pd, Ru y Rh	77
7.3.3.	Hidrodechloración de p-clorotolueno en Pt, Pd, Ru y Rh	79
7.3.4.	Hidrodechloración del p-clorofenol en Pt, Pd, Ru y Rh	81
7.3.5.	Hidrodechloración de metil-p-clorobenzoico, p-clorotiofenol, p-cloroanilina y p-cloronitrobenzoceno en Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C	86
7.3.5.1.	Hidrodechloración de metil-p-clorobenzoico en Pd/C, Ru/C y Rh/C	86
7.3.5.2.	Hidrodechloración de p-clorotiofenol en Pd/C, Ru/C y Rh/C	86
7.3.5.3.	Hidrodechloración de p-cloronitrobenzoceno y p-cloroanilina en Pd/C, Ru/C y Rh/C	87
7.4.	Conclusiones	89
7.5.	Bibliografía	90
Capítulo VIII: Hidrodechloración de bifenilos policlorados en catalizadores de Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C		92
8.1.	Introducción	92
8.2.	Parte experimental	93
8.3.	Resultados y discusión	95
8.4.	Conclusiones	102
8.5.	Bibliografía	103
Capítulo IX: Conclusiones		104

LISTA DE ABREVIACIONES

PCB's	Bifenilos policlorados (polychlorinated biphenyls)
CIBz's	Clorobencenos
-C≡C-	Grupo funcional acetileno
CHC's	Hidrocarburos clorados (chlorinated hydrocarbons)
★	Sitio activo
CFC's	Clorofluorocarbonos
HCFC's	Hidroclorofluorocarbonos
VOC's	Compuestos orgánicos volátiles
CVOC's	Compuestos orgánicos volátiles clorados
SMSI	Fuerte interacción metal soporte (support metal strong interaction)
BOD	Demanda bioquímica de oxígeno
SCWO	Oxidación en agua supercrítica
PCO	Oxidación fotocatalítica
XPS	Espectroscopia de fotoelectrón de raros X
TPD	Desorción a temperatura programada
EPA	Agencia de protección ambiental
AST	Atomos superficiales totales
Φ	Tamaño del cristal
%D	Por ciento de dispersión
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TOF	Actividad por sitio (turnover frequency)
D'_v	Diámetro volumétrico medio
%Se	Por ciento de selectividad

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1. RESUMEN

El paladio es un metal que gracias a sus propiedades catalíticas se ha empleado en diferentes procesos de la química fina. Por ejemplo, la hidrogenación selectiva de acetileno es de gran interés en la industria petroquímica, así también encontramos una gran cantidad de procesos industriales que generan aguas contaminadas con hidrocarburos clorados, es por eso que se decidió estudiar las "Propiedades catalíticas del Pd en la hidrogenación selectiva de fenilacetileno y en la hidrodecloración catalítica de hidrocarburos".

En la primera parte de este trabajo se estudió el "Efecto del envenenamiento del azufre y amonio en la hidrogenación del fenilacetileno en catalizadores soportados de Pd". Se observó que la reacción es insensible a los efectos de tamaño de partícula. Sin embargo, los valores de selectividad a estireno en los catalizadores altamente dispersos son menores que en catalizadores de baja dispersión. El depósito de capas carbonáceas sobre el metal, causan un incremento en la selectividad a estireno. Un efecto similar se observó cuando se adicionó amonio al catalizador de Pd. El efecto opuesto se observó cuando se usó tiofeno como veneno.

Por otro lado, se realizó el estudio cinético de la hidrodecloración catalítica del clorobenceno en medio acuoso, el efecto de grupos funcionales en la hidrodecloración de clorobenceno, y en la hidrodecloración de bifenilos policlorados (PCB's) y clorobencenos (ClBz's) en catalizadores de Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C.

El estudio de la cinética en la hidrodecloración catalítica del clorobenceno en medio acuoso se llevó a temperatura ambiente y presión atmosférica en Pd/C. La velocidad inicial mostró una total independencia de la presión de hidrógeno. El orden de reacción con respecto a clorobenceno e hidrógeno fue de uno y cero, respectivamente. La adición de NH_4OH en la reacción produjo una disminución en la actividad catalítica. Mientras que la adición de HCl favoreció la actividad catalítica. El efecto del solvente mostró el siguiente orden de actividad: $\text{H}_2\text{O} > \text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} > \text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} > \text{MeOH}$.

Respecto al tamaño de partícula, la actividad por sitio, es independiente al tamaño de partícula. Se observó un efecto del soporte en la actividad teniendo el siguiente orden: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{C}$. Por último. La actividad por sitio en la conversión total observada para los diferentes catalizadores siguieron el orden $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt}$.

El efecto del grupo funcional en la reacción de hidrodechloración catalítica del clorobenceno, se explicó en base al carácter del grupo, esto es, si es un grupo donador o sustractor de electrones. El orden que se encontró para los diferentes catalizadores en la hidrodechloración e hidrogenación del anillo aromático del clorobenceno respecto al tiempo, es en la forma siguiente:

Hidrogenación del anillo aromático $\text{Pt}/\text{C} < \text{Pd}/\text{C} < \text{Rh}/\text{C} < \text{Ru}/\text{C}$

Hidrodechloración $\text{Pt}/\text{C} < \text{Ru}/\text{C} \approx \text{Rh}/\text{C} < \text{Pd}/\text{C}$.

En la hidrodechloración de bifenilos policlorados y clorobencenos se observó que la actividad catalítica, para los diferentes catalizadores se incrementó de la siguiente manera $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt}$. La hidrodechloración e hidrogenación de los PCB's y ClBz's en catalizadores de paladio se incrementó con el contenido metálico, es decir, a bajas concentraciones de paladio hay un rápido envenenamiento de la superficie metálica, observándose solamente la hidrodechloración de los PCB's y ClBz's, conforme se incrementa el porcentaje de paladio, se observaron productos de hidrogenación del anillo aromático obteniendo ciclohexano y biciclohexano.

1.2. MOTIVACION DE LA INVESTIGACION

En la industria química se llevan a cabo diferentes procesos en donde intervienen catalizadores de diferentes tipos, para la obtención de productos, para la purificación de los mismos, o para el control de ciertos contaminantes. Un ejemplo de todo esto, es el gran desarrollo de la industria petroquímica, en la cual reposa el avance existente del conocimiento de los procesos catalíticos.

A nivel industrial el grupo funcional acetileno ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) tiene gran importancia para la obtención de olefinas y a su vez en ciertos casos es un contaminante de polimerización de olefinas. Este provoca una polimerización no controlada, por lo que se requiere de una hidrogenación selectiva del grupo acetileno. El paladio soportado sobre alúmina ha resultado ser el catalizador más efectivo para una hidrogenación parcial selectiva de hidrocarburos poli-insaturados. Sin embargo, a pesar de la superioridad del paladio para

la hidrogenación selectiva de carbón insaturado, se han estado haciendo intentos para incrementar su selectividad. En la primera parte de este trabajo se presenta el estudio de la hidrogenación de fenilacetileno sobre diferentes catalizadores de Pd, en el cual se determinará el efecto de la adición de una molécula donadora de electrones como amonio y un aceptor de electrones como el tiofeno.

En México actualmente se está teniendo la conciencia de la situación ambiental en el entorno de las instalaciones industriales. Estas son generadoras de residuos peligrosos (líquidos, sólidos y gaseosos). La magnitud del problema puede traer consecuencias irreversibles si no se toman acciones para el tratamiento, reducción y disposición final de los mismos. Dentro de los compuestos que son considerados como altamente tóxicos por sus características físico-químicas están los compuestos hidrocarburos clorados (CHC's). En la segunda parte de este trabajo, se presenta el estudio cinético de la hidrodechloración catalítica del clorobenceno en agua, así como el efecto de los diferentes parámetros que afectan la velocidad de la reacción, todo esto con el fin de aplicarlo en la descomposición de los CHC's que se obtienen como subproductos de reacción. Entre estos productos se encuentran los bifenilos policlorados (PCB's), observados en el Complejo Petroquímico Pajaritos en Coatzacoalcos (Veracruz).

1.3. OBJETIVOS

Como se mencionó anteriormente, esta tesis se dedicó por un lado al estudio de la hidrogenación selectiva de fenilacetileno y por otro lado al estudio de la hidrodechloración catalítica de compuestos clorados, los cuales son contaminantes tóxicos. En estas dos reacciones se han encontrado que los catalizadores de paladio soportado resultan ser los más eficientes, de ahí su importancia de su estudio en diferentes condiciones de trabajo.

En la primera parte del trabajo, el objetivo principal de estudiar la reacción de hidrogenación selectiva de fenilacetileno en Pd/Al₂O₃, fue el de investigar el efecto de los venenos (NH₄)₂SO₄ y tiofeno en catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd/SiO₂.

El otro objetivo fue el estudio de la hidrodechloración de los compuestos clorados que en la actualidad están siendo controlados, debido a sus efectos para el medio ambiente. El estudio presenta una alternativa para la destrucción de dichos compuestos y comprende:

1. El estudio de la cinética de reacción en la hidrodechloración de clorobenceno en Pd/C como catalizador.

2. El estudio del efecto de la dispersión, tamaño de partícula y soporte, del Pd soportado, en la actividad para la hidrodechloración de clorobenceno.
3. El estudio de la hidrodechloración del clorobenceno en metales del grupo VIII. como son: Ru, Rh, Pd y Pt.
4. Determinar el efecto de grupos funcionales en la hidrodechloración de clorobenceno en catalizadores Pd/C, Ru/C, Rh/C y Pt/C.
5. Detectar la formación de compuestos intermediarios, cuales son, y si estos cambian en función de los diferentes catalizadores.
6. Estudiar la hidrodechloración de los bifenilos policlorados y de los clorobencenos, los cuales son compuestos altamente contaminantes en agua de desechos.

CAPITULO II: LA HIDROGENACION SELECTIVA DEL GRUPO ACETILENO E HIDRODECLORACION DE HIDROCARBUROS

2.1. INTRODUCCION

El paladio es ampliamente usado en reacciones catalíticas. Debido a sus propiedades intrínsecas, sus aplicaciones se han incrementado en numerosas reacciones de la llamada química fina. De las diversas reacciones donde el paladio interviene como catalizador, se seleccionó las reacciones de hidrogenación selectiva de fenilacetileno y la de hidrodechloración de hidrocarburos clorados (CHC's), ya que ambas reacciones son de gran interés. Desde el punto de vista industrial, la eliminación selectiva de trazas de compuestos con triples enlaces en la hidrogenación de alquenos, es de gran importancia para la industria de la polimerización. La presencia de acetileno genera una polimerización no deseada, causando grandes pérdidas en el rendimiento. Por otra parte, la reacción de hidrodechloración catalítica con paladio de compuestos clorados es de gran interés ecológico. Ya que en varios procesos industriales se generan aguas conteniendo hidrocarburos clorados, contaminando ríos, la atmósfera y los suelos. La hidrodechloración catalítica es un método alternativo para la eliminación de desechos orgánicos clorados, debido a que es más atractivo que la incineración u oxidación, en la cual se producen compuestos altamente tóxicos. La primera parte de este capítulo se refiere a la hidrogenación selectiva del fenilacetileno, y por la otra parte, a la hidrodechloración de los hidrocarburos clorados.

2.2. HIDROGENACION SELECTIVA DEL GRUPO ACETILENO

El grupo funcional acetileno ($-C \equiv C-$) es de gran interés para la síntesis orgánica, su gran versatilidad ha sido el resultado de la facilidad con el cual se puede formar enlaces etileno $-C=C-$ y carbono-carbono sencillos $-C-C-$ [1]. La reacción de semi-hidrogenación fue descubierta por Sabatier y Senderens [2] y la estereoselectividad por Paal y Hatmann en 1909 [3]. Ambas selectividad y estereoselectividad han sido el motivo de varias publicaciones.

La producción de etileno en una planta típicamente petroquímica contiene de 0.1% a 3% de acetileno, como una impureza. Si se desea usar la corriente de etileno para la producción de polímeros u otras aplicaciones petroquímicas, entonces es necesario reducir el nivel de acetileno a 5 ppm [4,5].

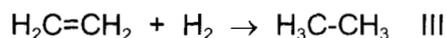
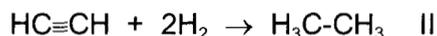
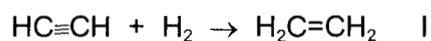
La polimerización de acetileno ocurre como una reacción lateral no deseada, produciendo un oligómero llamado "Aceite Verde" de alto peso molecular el cual es continuamente drenado de los reactores. Este material es el responsable de la desactivación de los catalizadores, los cuales deben ser regenerados cada 6 o 18 meses y pueden durar hasta 6 años [6]. Por otra parte en la polimerización del butadieno el contenido de acetileno debe ser inferior a 100 ppm, para evitar el envenenamiento del catalizador. Es por lo tanto relevante para la industria de la polimerización la eliminación selectiva de acetileno durante la hidrogenación de dobles enlaces [7].

Para la hidrogenación selectiva de acetileno los catalizadores coloidales de Pd (no soportados), fueron los más comúnmente usados hasta 1900, después estos catalizadores llegaron a ser obsoletos. La alternativa fue el catalizador Pd/Al₂O₃ el cual es altamente selectivo y estereoselectivo en reacciones en fase vapor.

Los catalizadores Lindlar e Isler han sido usados por varios investigadores para este tipo de procesos [8,9]. El catalizador de Pd aún cuando es muy selectivo hacia la semi-hidrogenación del triple enlace, éste no reúne los requerimientos industriales y debe ser modificado para incrementar su selectividad, por uno de los seis procedimientos generales siguientes:

1. Por adición de monóxido de carbono en el proceso [10].
2. Variando la dispersión y por lo tanto el tamaño de partícula del Pd [11].
3. Modificando la acidez del soporte, la cual promueve la formación de oligómeros [12].
4. Por adición de bases orgánicas y sulfuros [13].
5. Por adición de iones metálicos [14].
6. Por aleación de Pd con otros metales semejantes como Cu, Ag ó Pb [15].

Usando la hidrogenación de acetileno ocurren tres tipos de reacciones:



La velocidad de la tercera etapa es algunas veces dos órdenes de magnitud más alta que la etapa I. Cada una de estas reacciones sigue tres posibles caminos:

transformado a butano). La velocidad de hidrogenación es más alta para 1-buteno que para 1,3-butadieno. Boitiaux [18] menciona que estos últimos ejemplos pueden ser explicados, debido a la fuerza de adsorción de cada compuesto con la superficie, así los acetilenos se adsorben más fuertemente que las diolefinas, y estos a su vez se adsorben más fuertemente que las olefinas. Por lo que podemos construir un supuesto orden de adsorción de compuestos insaturados.

1-butino > 1,3-butadieno > 1-buteno

Fenilacetileno > 1-butino > acetileno

En el presente trabajo se estudió la hidrogenación de fenilacetileno con diferentes catalizadores de Pd. Los efectos en la selectividad de moléculas donadoras de electrones como el amonio y aceptoras como el tiofeno durante la desactivación fueron comparadas.

2.3. LOS HIDROCARBUROS CLORADOS (CHC's)

El gran desarrollo de la tecnología ha causado grandes desequilibrios en la naturaleza, constituyendo una amenaza tan poderosa para los procesos de la vida sobre la Tierra, es por tanto indispensable comprender como se comportan los ecosistemas para revertir los daños causados [19].

De la gran variedad de compuestos que contaminan tanto el agua, tierra y aire son los compuestos derivados del cloro, debido a que contienen carbono, hidrógeno y cloro se les denomina como "Hidrocarburos Clorados" (CHC's). Algunos de estos compuestos se dan en estado natural, pero la gran mayoría son fabricados por el hombre. Así por ejemplo, han sido identificadas cerca de 250 sustancias químicas orgánicas en afluentes industriales, varios de los cuales presentan un problema potencial para el ambiente, y hay más de 2000 compuestos clorados y otros químicos halogenados que son descargados dentro de nuestra biosfera, por plantas, algas marinas, insectos, bacterias, animales mamíferos y otros procesos naturales, algunos de estos compuestos son llevados constantemente al océano, a la atmósfera y a la tierra. A su vez son transformados a clorofenoles y millares de otros químicos clorados, incluyendo dioxinas y clorofluorocarbonos (CFC's), que previamente fueron encontrados como resultado solo de la acción del hombre [20].

Los CFC's han sido usados por el hombre por más de 40 años, ya que sus propiedades químicas y de seguridad tuvieron beneficios para el hombre. La destrucción de la capa de

ozono por los CFC's fue primeramente propuesto por Rowland y Molina en 1974 [21]. Para el año de 1992 en Copenhague, se realizo un acuerdo bajo el nombre del "Protocolo de Montreal" el cual en el año de 1995, los países industrializados dejarían de fabricar los CFC's. Sin embargo, para consternación de grupos ambientalistas, el Protocolo de Montreal permitió el uso de los hidroclorofluorocarbonos (HCFC's) en grandes volúmenes hasta el año 2015, y en pequeños volúmenes hasta el 2030. El uso de HCFC's esta permitido mientras la concentración del ozono no disminuya del 3.1%. Un grupo de científicos británicos publicaron en enero de 1994, que las emisiones de HCFC's retardaría la recuperación de la capa de ozono. Aun cuando hay obstáculos, poco a poco se están tomando conciencia de la importancia que tiene el uso de estos compuestos y se tiene en mente que en un tiempo no muy lejano se deje de utilizarlos.

Se ha encontrado que los volcanes activos producen grandes cantidades tanto de ácido clorhídrico (HCl, más de 3 millones de toneladas por año) y ácido fluorhídrico (HF, 11 millones de toneladas por año). Se ha propuesto que el HCl y HF pueden reaccionar con compuestos orgánicos para producir compuestos orgánicos halogenados. En la actualidad hay más de 500-700 volcanes activos en el mundo y que pueden producir CFC's.

Como se puede ver la gran importancia que tiene el estudio de los compuestos halogenados con el medio ambiente. Para una mayor comprensión es necesario conocer sus causas y efectos que ocasionan en el medio ambiente. A fines de los años treinta y principios de los cuarenta fueron sintetizadas en diversos laboratorios un nuevo grupo de pesticidas. Algunos se les conoce corrientemente por sus nombres comerciales, tales como DDT, aldrin, clordano, dieldrina, endrina y heptacloro. Estos pesticidas fueron inicialmente celebrados como uno de los grandes descubrimientos del siglo XX. Son fáciles de elaborar, económicos y constituyen un veneno muy eficaz. El DDT, por ejemplo, puede utilizarse con cierto éxito contra cualquier clase de insectos.

En Estados Unidos de Norteamérica, las pérdidas de alimentos atribuibles a insectos, se calculan en un 10% de la cosecha total, en tanto que, en muchos países subdesarrollados se considera que son del 30 al 40% (sin embargo, una gran parte de esta pérdida lo es el almacenamiento, que podría reducirse al mínimo mediante un mejor aislamiento de los granos después de ser cosechados). De ahí que el DDT y otros productos similares fueron tomados como medios de salvar el suministro mundial de alimentos. Además, los programas de control de los mosquitos a base de DDT se consideraron como un medio

para reducir las enfermedades en regiones de la tierra donde viven más de mil millones de habitantes. Antes de señalar algunos de los peligros de los pesticidas clorados, queremos subrayar que el empleo apropiado del DDT ha salvado a muchos millones de personas de una muerte inmediata por enfermedad, por hambre, o por ambas cosas a la vez. Se dan tres argumentos principales por el cual se prohíbe el uso del DDT, de ciertos pesticidas y otros hidrocarburos clorados.

- a) Son venenos universales
- b) Se degradan lentamente
- c) Son solubles en la grasa.

2.3.1. a) Los hidrocarburos clorados son venenos universales

Los detalles de la acción de los hidrocarburos no se han dilucidado por completo, pero es sabido, con todo, que son venenos no selectivos contra animales. Estos pesticidas matan no solo insectos, sino también peces, aves, invertebrados y mamíferos (incluido el hombre). Por ejemplo, en 1954, varias comunidades de Illinois oriental fueron rociadas desde el aire, en un intento de detener el avance hacia el oeste del escarabajo japonés. El resultado fue que muchas especies de aves fueron aniquiladas casi por completo en la región rociada, las ardillas del suelo fueron casi erradicadas, 90% de los gatos de las granjas perecieron, murieron algunos corderos y las ratas almizcleras, los conejos y los faisanes fueron envenenados. Estos efectos secundarios perjudiciales habrían podido considerarse acaso como el precio que había que pagar por el éxito de los pesticidas, pero es el caso que el precio no produjo el beneficio esperado, ya que la población del escarabajo japonés prosiguió su avance hacia el oeste.

Una consecuencia complementaria del envenenamiento no selectivo es la de que resultan destruidos insectos tanto carnívoros como herbívoros. Recuérdese que en sistemas naturalmente equilibradas las poblaciones están controladas. Por otra parte, el empleo de rociados no selectivos puede conducir a la destrucción de los controles naturales sobre volúmenes relativos de población. Por consiguiente, el DDT y los pesticidas similares son por regla general más eficaces contra los depredadores que contra las plagas que se trata de combatir.

De modo, que el empleo de venenos universales como pesticidas constituye otro caso en que el hombre, por ignorar los principios básicos del equilibrio natural, ha complicado en realidad, sus problemas. La respuesta a semejantes fracasos ha sido con frecuencia la de incrementar el número de rociadas o la cantidad de insecticida aplicada en cada rociada. Es obvio que esta “solución” complica más el problema.

2.3.2. b) Los hidrocarburos clorados se degradan lentamente.

La mayoría de los compuestos químicos que se encuentran en estado natural son biodegradables, esto es, son degradados (desintegrados) por alguna forma de vida. La biodegradabilidad es un fenómeno que se ha desarrollado con la evolución de las especies, si hay energía o materia primas susceptibles de ser liberadas por medio de desintegración de la molécula de un compuesto, entonces se ha desarrollado algún organismo adaptado al nicho correspondiente y capaz de servirse de dicho compuesto. Los hidrocarburos clorados se descomponen lentamente en la naturaleza, y muchos tienen una vida media de descomposición de 10 a 15 años. El resultado es que estos venenos existen en un tiempo suficiente para producir efectos nocivos.

2.3.3. c) Los hidrocarburos clorados son solubles en grasas.

Los hidrocarburos clorados son solubles en grasa pero insolubles en agua o sangre. Si pequeñas cantidades de estas substancias penetran en el cuerpo, se concentran en el tejido graso y no pueden ser arrastradas muy eficazmente por la sangre. Así pues, las concentraciones de pesticidas se van acumulando en los organismos de los animales.

El efecto de esta acumulación constante de veneno en el tejido animal podrá ir desde un grado imperceptible a un grado desastroso. Grandes concentraciones ingeridas por accidentes se han considerado como fatales para el hombre.

Dentro de los CHC's hay dos grupos que se tiene interés por su toxicidad; los bifenilos policlorados (PCB's) y los clorofenoles.

Los PCB's son contaminantes ambientales los cuales afectan adversamente a mamíferos, aves, peces, y otros animales acuáticos [22,23]. Las primeras aplicaciones de los PCB's fueron en el uso de sistemas hidráulicos de alta presión, sistemas dieléctricos, y sistemas de transferencia de calor. Las propiedades de estabilidad, hace que los PCB's sean útiles

industrialmente, sin embargo son una fuente de preocupación ambiental, ellos son químicamente inertes, térmicamente estables, y virtualmente no combustibles. En 1976, los PCB's llegaron a ser regulados por los Estados Unidos (Toxic Substances Control Act, TSCA) [24].

Los clorofenoles son materiales ampliamente conocidos, los cuales son tóxicos al medio ambiente y son resistentes a la biodegradación. Estos comúnmente son usados como materia prima para la manufactura de herbicidas (2,4-diclorofenol y 2,4,5-tetraclorofenol) o como biocidas en la preservación de la madera (pentaclorofenol).

2.3.4. Métodos de control de los compuestos halogenados

El tratamiento de los tóxicos va a depender principalmente del estado en que se encuentren:

- a) Gas
- b) Líquido
- c) Sólido

Así también, el tratamiento depende del tipo de tóxicos a tratar (compuestos orgánicos volátiles (VOC's), CHC's, CFC's, etc.).

Uno de los primeros métodos que se utilizaron y que es independiente del estado del tóxico a tratar, fue la incineración directa de los tóxicos. Sin embargo, la incineración puede producir la formación de productos altamente tóxicos, como lo son las dioxinas. Esto es de preocuparse cuando se destruyen compuestos halogenados aromáticos como son los clorobencenos, clorofenoles e incluyendo los PCB's [25]. Como resultado de esto, se ha considerado encontrar métodos alternos de eliminación de CHC's.

2.3.4.1. a) Fase gas

El tratamiento de tóxicos en fase gas, de compuestos como los CHC's, depende de los tipos de compuestos los cuales se van a destruir.

2.3.4.1.1. Incineración

La incineración es el método más utilizado para la destrucción de los VOC's y puede ser llevada a cabo a 760°C o a más alta temperatura dependiendo de la naturaleza de los VOC's [26]. La destrucción total de los VOC's es conseguida por un tiempo suficiente en la incineración 0.5 a 2 s, la temperatura de 760°C o más y a turbulencia que asegure una buena mezcla de los VOC's con el aire. La destrucción no será completa si alguno de estos criterios no se reúne. Sin embargo, los incineradores sufren una tensión térmica, la cual puede romper un ducto, resultando la contaminación de la limpieza del gas. Para el caso de los CHC's y CFC's, la incineración es la más utilizada. Sin embargo, se requiere de temperaturas del orden de los 1027°C.

2.3.4.1.2. Oxidación catalítica

Una alternativa a la incineración térmica, es la oxidación catalítica. La principal ventaja es la habilidad del catalizador para operar a bajas temperaturas. La adición de una combustión catalítica, unida a un incinerador, puede lograr una disminución de los contaminantes a los requerimientos legales. El calor de incineración es usado para los intercambiadores de calor, llevando los gases de escape alrededor de 400°C. La combustión catalítica de los VOC's requiere temperaturas entre 280 y 400°C. Así el uso de un catalizador en los ductos de escape se lleva a cabo a la temperatura óptima para la combustión. Se han utilizado catalizadores de Pt para el control de VOC's teniendo una vida media de 5 a 7 años, por lo que los incineradores térmicos, son una solución a los problemas de contaminación por los VOC's.

La oxidación catalítica de CFC's en presencia de hidrocarburos (de C₁ a C₄) en catalizadores de sílica y varios óxidos metálicos ácidos, mejora la descomposición a bajas temperaturas (300-650°C) [27]. En la medida que aumente el número de átomos de cloro por molécula de CFC's, se va a incrementar la dificultad en descomponer catalíticamente a dicho compuesto.

Recientemente se ha encontrado que las zeolitas también son buenas para la oxidación de CFC's, y que la presencia de vapor de agua incrementa la acidez Bronsted de la zeolita. La actividad de una zeolita preparada por intercambio catiónico para el proceso

de oxidación es determinada por el potencial de ionización del catión y la fuerza de enlace oxígeno-catión [28].

Karmakar y Greene [29] estudiaron la oxidación catalítica de CFC-11 y CFC12 sobre cuatro catalizadores de zeolita Y (H-Y, Co-Y, Ce-Y y Cr-Y) teniendo similares actividades iniciales y una conversión completa $\geq 90\%$ a una temperatura de 250-400°C, formando CO_2 , F_2 y Cl_2 , aunque hay rastros de CCl_4 , COCl_2 y otros CFC's. Este mismo comportamiento se obtiene utilizando compuestos orgánicos volátiles clorados (CVOC's). La oxidación de CFC's fue también estudiada utilizando como catalizador óxido de titanio [30], en un reactor de cama fija con un rango de temperatura de 200-400°C, teniendo una conversión $> 90\%$, usando como agente oxidante vapor de agua. La desactivación que se encontró en esta reacción fue debido a la acidez generada durante la combustión. La actividad es ligeramente más grande cuando se usa vapor de agua en lugar de aire, y esta oxidación depende drásticamente de la temperatura. Durante la reacción hay formación de haluros y fluoruros de titania predominando los primeros.

Por último se ha usado $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y como oxidante vapor de agua a una temperatura de 375°C para la destrucción del cloruro de cianógeno (CNCl), dando un rendimiento de 98% y solo un 20% usando como agente oxidante el aire a una temperatura de 440°C. Los productos de reacción principales fueron CO_2 y HCl, y como subproductos CO , Cl_2 , N_2O , NO_2 , N_2 , NH_4Cl y NH_3 [31].

2.3.4.1.3. La hidrodehalogenación catalítica

La hidrodehalogenación catalítica es un proceso por el cual se elimina el halógeno y en ciertas condiciones se puede llegar también a la hidrogenación parcial o total del compuesto. La destrucción parcial del compuesto forma compuestos menos tóxicos, en condiciones de trabajo menos drásticas, comparándola con la oxidación catalítica en donde se trabaja en condiciones más severas de temperatura, produciendo daños al catalizador y la formación de compuestos oxigenados de alta toxicidad.

Uno de los primeros estudios cinéticos y de mecanismos de reacción del cis y trans-dicloroetileno y cloruro de vinilo en presencia de un catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para producir dicloro etano, cloruro de etileno y etano, fue realizado por Weiss y Krieger [32], encontraron que el cis y trans-dicloroetano son convertidos a idénticas velocidades y estos reaccionan dos veces más rápido que el cloruro de vinilo. Explicaron que esto es

debido a la forma de adsorberse la molécula en el catalizador. La velocidad de la reacción observada no pudo ser explicada usando la energía de enlace convencional o referente al mecanismo de radicales libres. Los clorados olefínicos son estructuras hiperconjugadas, un mecanismo basado en la premisa de que el clorado olefínico es adsorbido sobre el catalizador y bajo la estructura tautomérica más estable es la que se propone como el más viable. Así mismo se ha encontrado que la estabilidad de los radicales libres depende de la interacción del soporte con los compuestos halogenados [33].

Bernard Coq y col [34] estudiaron la hidrodecloración catalítica del clorobenceno en catalizadores de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_3\text{O}_2$ siendo el catalizador de Pd el más activo. También se han realizado estudios en catalizadores de $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [35]. La velocidad de la reacción disminuye cuando se incrementa la dispersión metálica. La selectividad a benceno/clorociclohexano depende también de la dispersión del metal. En catalizadores de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ve favorecida la actividad catalítica para la decloración del clorobenceno en partículas grandes. El soporte tiene un efecto en la selectividad de la decloración.

La desactivación observada durante la reacción fue debida al HCl formado, el cual es fuertemente adsorbido en la superficie del metal [36].

Se demuestra también que la interacción metal soporte (SMSI) en sistemas de metales del grupo VIII soportados, la selectividad hacia ciertos productos, cambia debido a la fuerza de interacción metal-soporte [37].

Se ha usado la hidrodehalogenación en compuestos de CFC's para la cual se requiere de mayor temperatura, encontrando un importante efecto en la selectividad según el tipo de soporte que se use [38].

2.3.4.2. b) Fase líquida

Particularmente en México, los problemas se han agravado ante la falta de una concientización acerca de los problemas resultantes de la contaminación. En el año de 1993 se reglamentó el control de afluentes industriales con desechos tóxicos y se inició el cambio en la industria a fin de recuperar o eliminar dichos compuestos químicos, y es de esperarse que en el futuro, este tipo de tecnologías se incrementen ante la creciente preocupación por la conservación del medio ambiente.

Con respecto al tratamiento de aguas, los métodos empleados varían dentro de una amplia gama. Estos métodos deben ser capaces de procesar grandes volúmenes de

agua, ya que en promedio, cada persona desecha aproximadamente 200 litros de agua por día, dependiendo de la estación y de las características locales. Esta agua de desecho tiene un contenido promedio de material orgánico equivalente a una demanda bioquímica de oxígeno (BOD) de 400 mg/l. A esto hay que agregarle los desechos industriales y comerciales. Un método adecuado para el tratamiento de aguas debe tener como objetivo reducir la concentración de sólidos menor de 30 mg/l y de reducir la BOD por debajo de 20 mg/l, así como de reducir por debajo de los niveles tóxicos, la cantidad de sustancias como cianuros, nitratos, detergentes, etc. La tabla 1 resume las tres etapas de dos de los principales procesos empleados para tratar aguas urbanas de desechos a gran escala.

Aun cuando estos métodos se usan a gran escala, no se contempla la destrucción selectiva de compuestos que no son destruidos por dichos métodos.

TABLA 1. TRATAMIENTO DE AGUA

Primaria	Remoción de Sólidos Suspendidos	Cribado, Sedimentación
Secundaria	Remoción de Sustancias orgánicas	Lodos activados
		Filtros trampa
		Disco rotatorio
Terciaria	Remoción de trazas de elementos	Lagunas
		Neutralización
		Oxidación
		Reducción
Terciaria	Remoción de N y P	Flotación iónica
	Remoción de coloides	Desfosforización, Denitrificación
	Remoción de trazas de elementos	Ultrafiltración
		Absorción por carbón activado
		Intercambio iónico
Electrodialisis		
Terciaria	Remoción de trazas de elementos	Osmosis inversa
		Ultrafiltración
		Evaporación

2.3.4.2.1. Adsorción por carbón activado

El remover los contaminantes orgánicos de agua se ha efectuado tradicionalmente por adsorción con carbón activado, pero algunos contaminantes son pobremente adsorbidos por el carbón activado. Además, el carbón activado debe entonces ser regenerado o incinerado por algún medio el cual convierte el contaminante adsorbido a un producto totalmente inocuo, no siempre se puede asegurar la destrucción, sino que también hay la

formación de compuestos tóxicos como las dioxinas. Por lo que se estudian diferentes tipos de carbón. Por ejemplo, el carbón poroso es un catalizador activo para la descomposición de hidrocarburos halogenados a CO_2 y HX (donde X puede ser Cl^- o F^-) pero no todos los compuestos son destruidos, es el caso de compuestos aromáticos de alto peso molecular.

Farcasiu y col [39] trabajaron sobre la deshidroxilación y dehalogenación selectiva de compuestos aromáticos sobre negro de carbón bajo condiciones de reducción, con la presencia de un donador de hidrógeno a temperatura de 400°C dando como productos de reacción compuestos aromáticos sin Cl y OH , más otros subproductos de reacción. Otra alternativa es que el carbón activado usado en tratamientos de agua de desechos, que pueda ser regenerado térmicamente en una atmósfera de vapor. El regenerador usado es usualmente un reactor de cama móvil, el cual provió la regeneración uniforme y minimizó la pérdida debido a la abrasión [40]. Por otra parte, se ha utilizado la alúmina (ácida o alcalina) en compuestos CHC 's aromáticos, en un flujo de N_2 o aire a temperatura de 275°C , dando solamente la dechloración del compuesto y no la oxidación total [41].

2.3.4.2.2. Oxidación catalítica

La oxidación catalítica es similar, tanto para fase gas como en fase líquida, dependiendo del tipo de contaminante a tratar. Solo se menciona una variante para el tratamiento de agua contaminada, en este caso Bickle y col [42] dan un pretratamiento al agua y al aire a una temperatura de 200°C antes de llevarlo a la oxidación catalítica, usando como catalizador Pt/ZrO_2 y $\text{Pt/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ a una temperatura de 500°C dando conversiones de oxidación del 99%. Aun cuando se tiene conversiones altas y operaciones de trabajo de 300 h, hay formación de compuestos indeseables, lo cual representa cierta desventaja.

2.3.4.2.3. El uso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

El H_2O_2 es un oxidante químico muy fuerte con relación al tratamiento de desechos de agua. Recientemente Sanger y col [43] examinaron en 1992 la reacción de 3-clorofenol con H_2O_2 para dar el correspondiente CO_2 más HCl y H_2O con o sin catalizador. Aun cuando la reacción se lleve a cabo, el H_2O_2 es un contaminante, el cual se tiene que adicionar en exceso para la destrucción total del compuesto. Plant y col [44] encontraron

que no hay una oxidación total de ciertos compuestos, por lo que recomienda el sistema H_2O_2 -UV o H_2O_2 -ozono para una mejor eficiencia, pero aun así, se tienen ciertos riesgos que considerar y costos de operación, por lo que el uso de H_2O_2 tiene grandes desventajas.

2.3.4.2.4. La oxidación en agua supercrítica (SCWO)

Roukang y col [45] realizaron la oxidación del 2-Clorofenol (2CP) en agua supercrítica, en un reactor de alta presión (el experimento se llevó a cabo a $380^\circ C$ y 278 atm) dando como productos de oxidación; CO_2 , CO, HCl y compuestos como clorofenoles, clorohidrobetaldehído, diclorofenoxifenoles, diclorofenoles, dibenzodioxinas cloradas, dibenzofurano, y los más abundantes fueron los dímeros del clorofenoles. Como se puede observar hay la producción de ciertos productos que son más tóxicos que el 2CP, aun cuando hay autores que mencionan tener 99% de conversión [46], cualquier variación de las condiciones de reacción y concentración del reactivo, favorecen cambios en la selectividad de los productos, lo que hace difícil seguir el comportamiento de la reacción, y aun más, cuantificar con exactitud los intermediarios de reacción que se encuentran en mucho menor cantidad.

2.3.4.2.5. Destrucción en biorreactores

Las películas biológicas son comúnmente usadas en tratamientos de desechos de agua, ellas proporcionan varias ventajas, esto incluye alta concentración de biomasa, resistencia al incremento de carga al choque tóxico [47]. Livingston y col [48] estudiaron la importancia que tiene en estos procesos la concentración de oxígeno. La desventaja que tiene este proceso, es el tiempo de tratamiento y el cuidado del control del sistema.

2.3.4.2.6. La oxidación fotocatalítica (PCO)

La aplicación de PCO para tratamientos de agua contaminada por VOC'S, CHC's, CFC's, y más recientemente en aire [49]. Esta técnica ofrece ciertas ventajas sobre otros procesos de oxidación. Por ejemplo, no hay consumo de oxidantes químicos caros, el oxidante que se usa es el oxígeno del aire. Ollis y col han mostrado que el TiO_2 puede ser

usado para degradar completamente los CHC's a CO_2 y HCl en un rango de concentración de 10 a 1000 ppm [50]. En los últimos años se han usado ampliamente partículas suspendidas de semiconductores, para catalizar una variedad de reacciones fotocatalíticas [51,52]. También se ha hecho énfasis en reacciones de fotodegradación envolviendo tanto compuestos inorgánicos como orgánicos [53,54]. Además, un gran número de CHC's han sido completamente oxidados con la presencia de partículas de TiO_2 , incluyendo los PCB's [55], de tal manera que la degradación fotocatalítica es atractiva para el tratamiento de agua de desechos y purificación de agua.

La mayoría de las investigaciones fotocatalíticas hacen la reacción mediante partículas suspendidas semiconductoras, la fijación del catalizador sobre un soporte estacionario eliminaría la filtración [56], este sistema es estable y eficaz para la fotodegradación en forma continua.

En las últimas décadas varios grupos de investigación han empleado técnicas de sol-gel para preparar membranas de cerámicas. Las membranas de SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 han sido investigadas para evaluar su potencial, la importancia que tiene la preparación de la membrana, refleja diferencias estructurales y morfológicas del catalizador [57]. Se encontró que el dióxido de titanio en su forma de rutilo es más activo catalíticamente y resistente a la desactivación que en la forma anastasa, y esta última es más activa que el catalizador TiO_2 amorfo en la reacción de degradación del diclorometano. Así tenemos también, que las arcillas pilareadas de titanio son más activas catalíticamente que las arcillas pilariadas de aluminio [58].

Dentro de la reacción es importante la detección de CO_2 y HCl como lo demostró Matthews [55]. La concentración de oxígeno disuelto en la solución tiene gran importancia en la fotodegradación catalítica [56] y además retarda la desactivación. Se ha encontrado también la influencia del pH en la reacción y que a pH bajos hay un aumento en la velocidad de reacción [59], y es aun más favorecida cuando se impregna el TiO_2 con Pt. Otro parámetro que ayuda a aumentar la actividad catalítica es la preirradiación. Este efecto puede ser debido al incremento de la formación de pares de huecos de electrones, el cual actúan como sitios catalíticos sobre el TiO_2 .

Otros procesos de purificación de agua, usan una combinación de un adsorbente (carbón, sílica etc.) de impurezas orgánicas (CHC's) con un semiconductor para eficientizar la regeneración de oxidación fotocatalítica en situ [60]. También se han usado otros compuestos de titanio, como los aluminio silicatos de titanio en la destrucción de CHC's

[58]. Aun cuando se ha estudiado y modificado el TiO_2 , no siempre da buenos resultados, como es el caso cuando se dopa con Nb [61].

El análisis de la desactivación de la fotocatalisis tanto en fase acuosa como gaseosa, mostró por espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS), una pequeña diferencia en la superficie de TiO_2 fresco y el catalizador usado en la fase acuosa, no así para el caso del catalizador en fase gaseosa donde se encontró trazas de cloro en la superficie del TiO_2 [59]. Por desorción a temperatura programada (TPD) se observa que tanto el CO como el CO_2 se encontraron en la fase acuosa y en la gaseosa.

Como se menciono anteriormente la aplicación de PCO para tratamientos de agua, es una técnica recientemente desarrollada, que ofrece ciertas ventajas sobre otros procesos de oxidación. Por ejemplo, no hay consumo de oxidantes químicos caros, la reacción fotocatalítica puede ser manejada por fuentes naturales o artificiales, que emitan luz de longitud de onda UV transmitida al catalizador provocando la oxidación del contaminante orgánico. Pero, como era de esperarse, hay casos en los cuales los compuestos no son totalmente destruidos, como lo es el tetracloruro de carbono (CCl_4), el ácido cianhídrico (HCN), etc. [62].

2.3.4.2.7. La hidrodehalogenación catalítica

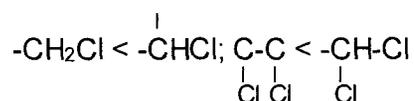
Los hidroprocesos se han usado por décadas en la industria de refinería del petróleo para remover oxígeno, nitrógeno y azufre de combustibles pesados. Recientemente nuevas aplicaciones para los hidroprocesos catalíticos han surgido en la industria de tratamientos de desechos [63]. Los hidroprocesos pueden ser usados como un tratamiento en flujos de desechos conteniendo bifenilos policlorados, solventes clorados, solventes fluorados, etc. En diferentes revistas se menciona que los hidroprocesos son aplicables a nuevos problemas de contaminación, el enfoque de muchos de estos nuevos procesos es la deshalogenación catalítica [64].

Normalmente la contaminación por hidrocarburos halogenados en agua se debe a moléculas que difícilmente pueden pasar a la fase gas o que son muy solubles en agua, tales como los tricloroetanos, cloruro de metilo, pesticidas, herbicidas, bifenilos policlorados, etc.

Los metales de transición han sido estudiados por Ber y col [65], para remover el halogeno de las sustancias orgánicas con Pd, Pt, Pt negro y Ni Raney. Encontraron que

el Ni Raney es un buen catalizador para la hidrodehalogenación, aunque no es resistente al HCl.

Hoener y col [66], estudiaron la hidrodechloración en varios tipos de compuestos orgánicos halogenados con Ni Raney, encontrando que los cloros alifáticos primarios son los menos reactivos, seguidos por los secundarios y halogenos vecinales:

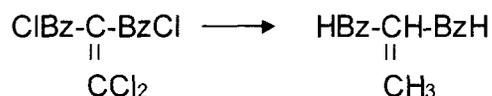


Weiss y col [67] encontraron que la reactividad de algunos compuestos orgánicos en Pt soportado es la siguiente:



Weiss y Krieger [32] realizaron experimentos en compuestos de bajos pesos moleculares, ellos muestran que primero reacciona el cloro olefínico y después ocurre la saturación de la olefina.

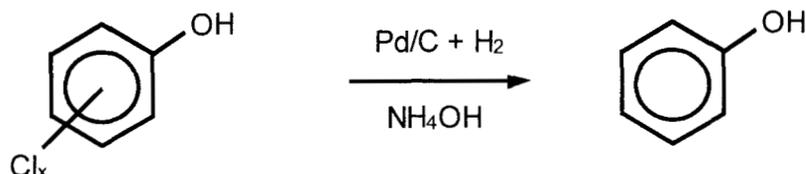
LaPierre y col [68] estudiaron la hidrodechloración catalítica del 1,1-bis (p-clorofenil)-2, 2-dicloroetileno (DDE), utilizando Pd/C al 10% y Ni/Kieselguhr al 61%, a una temperatura de 20-100°C y presión de 1 a 50 atm. Usando como solvente etanol y NaOH como aceptor de HCl. Observaron que primero se eliminan los cloros olefínicos y después los cloros aromáticos. También se observó que el Ni/Kieselguhr es más selectivo a la hidrodechloración aromática que el Pd/C.



Mallát y Petró [69] estudiaron la hidrodechloración del 7,7-dicloro-biciclo-(3,2,0)-hepta-2-en-6-ona, usando catalizadores de Pd/C al 10% con la presencia o ausencia de una base, la selectividad de la reacción se modifica ya sea reaccionando primero el doble enlace o bien el cloro al usar diferentes tipos de base, pero nunca se encontró que el grupo carbonilo reaccionara. También encontraron que utilizando diferentes tipos de solventes, como alcoholes o una mezcla de alcohol y agua se favorece la reacción.



Jeffrey y col [70] investigaron la hidrodechloración de los clorofenoles en catalizadores de Pd/C al 5%. Todas las velocidades iniciales de la hidrodechloración disminuyen con el incremento de cloro sustituido sobre el fenol (todos los clorofenoles reaccionaron para dar fenol). Así mismo, en ausencia de una base la reacción no ocurre. El NH_4OH fue superior a las demás bases utilizadas.

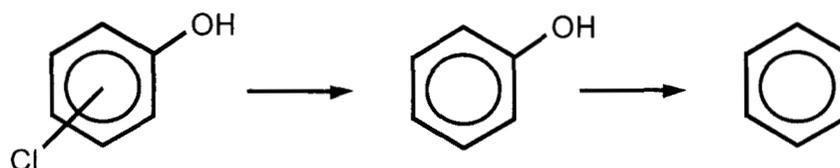


En el caso del agente reductor se usó hidrógeno, sulfato o hidrato de hidracina, el rendimiento disminuye del siguiente orden:

hidrógeno > hidrato de hidracina > sulfato de hidracina

Para el caso del hidrato y sulfato de hidracina, la diferencia puede ser debido a la solubilidad del hidrato.

Samuel y col [71] estudiaron la misma reacción anterior, pero usando como catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y temperaturas de 225 a 300°C y como solvente hexadecano, obteniendo no solo la dechloración, sino también la deoxigenación del clorofenol.



La velocidad para la dechloración es aproximadamente dos órdenes de magnitud más grande que la velocidad de deoxigenación.

La hidrodechloración catalítica de 1,1,2-tricloroetano fue estudiada por S. Kovenklioglu [72], en catalizadores de Pd/C, Pt/C, Rh/C y Pd/ Al_2O_3 . El Pd/C fue más activo que el Rh/C y la menor reactividad para el Pt/C. Usando diferentes soportes, el carbón da una mayor actividad que la alúmina, esto debido a que el carbón tiene mayor adsorción a los reactivos que la alúmina.

2.3.4.3. Sólidos

Como se mencionó anteriormente, la incineración es uno de los primeros métodos que se podría pensar para la eliminación de compuestos sólidos que contienen halógenos. En realidad hay poca información respecto a la eliminación de dichos sólidos. Gran parte de

la basura de una ciudad, en la cual la industria, comercios, escuelas, laboratorios, etc. desechan sólidos donde están presentes compuestos halogenados y un sin número de tóxicos que van a parar a los basureros municipales con las consecuencias ya mencionadas. Por lo que mencionaremos como se desechan los sólidos de una ciudad.

Las fábricas consumen materias primas para manufacturar de productos que acaban siendo desechos sólidos.

Los materiales que pueden ser consumidos por organismos vivos son biodegradables. Sin embargo, el hecho de que un producto de desecho sea biodegradable no significa necesariamente que sea inocuo para el ecosistema en el que es desechado. Tal vez la característica más notable de los desechos sólidos es su diversidad.

2.3.4.3.1. Métodos de eliminación.

Hay dos clases de caminos posibles para eliminar los desechos sólidos: se les puede reciclar en algún otro proceso, o se van acumulando en algún lugar. Por supuesto, una parte de los desechos podrá reciclarse parcialmente y otra acumularse.

2.3.4.3.2. Eliminación terrestre

El depósito más primitivo de desechos es el basurero al aire libre, teniendo como resultado, que los organismos que se multiplican en el basurero, no suelen ser del tipo inofensivo para el hombre. En otras palabras, el basurero es un manantial potencial de enfermedades, especialmente las que son transmitidas por las moscas y las ratas. El agua de lluvia, al circular por el basurero penetra y agita a una cantidad grande de material disuelto y en suspensión, incluyendo microorganismos patógenos, que son contaminantes del agua. Y además, por supuesto, los basureros son feos. El método más ventajoso de eliminación terrestre es el relleno higiénico de tierra, en el que cada capa de desechos es recubierta por una capa de tierra, arcilla o grava. Para el funcionamiento eficiente, los desechos han de estar bien comprimidos. En esta forma los desechos no están expuestos al aire, a los bichos o a los roedores, pero sí están sujetos a la descomposición bacteriana, de modo que la biodegradación tiene lugar en una forma que evita la contaminación, las enfermedades y la fealdad.

Cuando no se dispone de tierras pantanosas, suelen utilizarse como basurero otras zonas bajas, porque se necesita menos trabajo para llenar un hoyo que para formar un montón. Pero es el caso que la pérdida de las zonas bajas transforma en ocasiones los tipos de desagüe, dando lugar a una creciente contaminación del agua y a un riesgo de inundación.

2.3.4.3.3. Incineración

Un método que cada vez es más utilizado en las áreas metropolitanas es el de la incineración. El proceso aplicado a la eliminación de desechos, es más complicado que el que consiste simplemente en prender fuego a un montón de basura en un basurero al aire libre. Habrá que considerar en la incineración no menos de cuatro aspectos. El primero es la combustión misma del material de desecho; la cámara en que tiene lugar se designa como horno. El segundo comprende la eliminación del residuo: Las cenizas o “escoria”. El tercero es el del control de los contaminantes que resultan del proceso de la combustión. Esto puede tener lugar mediante una segunda cámara de combustión para completar la oxidación de todos los gases no quemados que provienen del horno, así como por otros dispositivos, para eliminar la materia en partículas llevadas por el aire antes de que el gas de escape y sea liberado hacia la atmósfera. Finalmente, el calor podrá ser recuperado para algún propósito útil, tal como la generación de vapor de proceso o de energía eléctrica.

2.3.4.3.4. Recirculación.

La putrefacción y la combustión sirven para recircular algunos desechos, pero no todos, de modo que los basureros siguen creciendo. Sin embargo, determinados procesos implican fundamentalmente una recirculación total. Algunos ejemplos notables de ellos son la conversión en abono, la pirólisis y la recuperación industrial.

Se comprende fácilmente que las operaciones de recirculación alteran en menor grado el ecosistema de la Tierra, y por consiguiente, son más deseables que las operaciones de no recirculación. Sin embargo, las decisiones no siempre favorecen las primeras [19].

2.3.5. Normas de control a nivel nacional e internacional.

Como se mencionó anteriormente los CHC's en el ambiente han aumentado considerablemente en los últimos años. En Estados Unidos estos son enterrados o incinerados en sitios adecuados para desechos peligrosos. Sin embargo en 1984, las reformas sobre desechos sólidos hechos por el Resource Conservation and Recovery Act RCRA (que regula los desechos peligrosos incluyendo los hidrocarburos), prohibió el uso de estos lugares [73].

En México el 6 de Junio de 1988 se establece el control de desechos industriales, donde se encuentran varios compuestos clorados como residuos peligrosos (Tabla 2). Para el 14 de Diciembre del mismo año, se establece el procedimiento de análisis y el 22 de Octubre de 1993 en la tercera sección del Diario Oficial, publica la Secretaria de Desarrollo Social las siguientes normas [74-76]:

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/93, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-002-ECOL/93, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-003-ECOL/93 que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/93.

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-004-ECOL/1993, que establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, excepto de los radioactivos.

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-005-ECOL/1993, que establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-006-ECOL/93, que establece los requisitos que deben observarse en el diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-007-ECOL/1993, que establece los requisitos para la operación de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

TABLA 2. *Constituyentes que hacen peligrosos a un residuo por su toxicidad al ambiente.*

Compuesto	Concentración máxima permitida (mg/l)
Clorobenceno	1.4
Cloroformo	0.007
Cloruro de metilo	8.6
Cloruro de vinilo	0.05
1,2-Diclorobenceno	4.3
1,4-Diclorobenceno	10.8
1,2-Dicloroetano	0.4
1,1-Dicloroetileno	0.1
2,4-dinitrotolueno	0.13
Heptacloro (y su epóxido)	0.001
Hexaclorobenceno	0.13
Hexaclorobutadieno	0.72
Hexacloroetano	4.3
Metoxicloro	1.4
Pentaclorofenol	3.6
1,1,1,2-tetracloroetano	10.0
1,1,2,2-tetracloroetano	1.3
2,3,4,6-tetraclorofenol	1.5
Tetracloruro de carbono	0.007
1,1,1-tricloroetano	30.0
1,1,2-tricloroetano	10.2
Tricloroetileno	0.07
2,4,5-triclorofenol	5.8
2,4,6-triclorofenol	0.30
Bifenilos policlorados	0.8

La cantidad de compuestos clorados tiende a incrementar

En México en el mes de Junio de 1995 se enviaron a Filipinas 600 toneladas de Bifenilos Policlorados (PCB's) para su incineración, y se estima que en el país existen casi 6 mil toneladas de este tóxico almacenados en empresas como la Comisión Federal de Electricidad, Petróleos Mexicanos y el Metro, además de las que se tienen en las empresas privadas [23].

En México no hay infraestructura para darles un manejo adecuado [77]. Actualmente se está elaborando un Atlas geológico para la localización de zonas donde se puedan manejar los desechos y junto con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), se aplique el sistema Haztracks, con el fin de conocer con precisión quién genera y donde se ubican los residuos peligrosos en la frontera del norte del país. Se

prevé extender éste sistema para todo el territorio nacional, con lo que también será posible conocer con precisión los inventarios de generación de residuos.

El futuro de los PCB's y los clorofenoles es el de disminuir la concentración máxima permitida en los afluentes.

Lo que se presenta en ésta Tesis es el estudio cinético de la hidrodechloración catalítica de clorobenceno en medio acuoso, usando como catalizador el Pd/C, y compararlo con Ru/C, Pt/C y Rh/C.

También se estudiará el efecto del grupo funcional en la hidrodechloración catalítica de clorobenceno en medio acuoso y la búsqueda de intermediarios de reacción.

Se llevará a cabo la hidrodechloración catalítica de PCB's en medio acuoso, sus intermediarios y cinética de reacción.

2.4 BLIOGRAFIA

1. R.A. Raphael, Acetylene in Organic Synthesis, Academic Press, New York, 1955, p. 56.
2. P. Sabatier y J.B. Senderens, C.R. Acad Sci., Ser. C., **128**(1899)1173;**131**(1900)40.
3. C. Paal y W Hatmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **42**(1909)3930.
4. M. Nasi, M. Alikoski y D.C. White, Hydrocarbon Process., June (1985)57.
5. C.E. Gigola, H.R. Aduriz y P. Bodnariuk, Appl. Catal., **27**(1986)113.
6. W. Huang, Hydrocarbon Process., October (1979)131.
7. I. Kummerow, D.L. Trimm y M.S. Wrainwright, Appl. Catal., **27**(1986)161.
8. I. Heilbron, E.R.H. Jones, J.B. Toogood y B.C.L. Weedon., J. Chem. Soc., **88**(1949)1827.
9. O. Isler, W. Huber, A. Ronco y M. Kofler., Helv. Chim. Acta., **30**(1947)1911.
10. W.T. McGown, C. Kemball y D.A. Whan, J. Catal., **51**(1978)173.
11. A. Sarkani, A.H. Weiss y L. Gucci, J. Catal., **98**(1986)550.
12. R.P. denkewicz, A.H. Weiss y W.L. Kranich, J. Wash. Acad. Sci., **74**(1984)19.
13. J.P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, Appl. Catal., **15**(1985)317.
14. B.T. Mallat, S. Szabo J. Petro, J. Acta Chim. Hungar., **119**(1985)127.
15. S. Leviness, V. Nair, A.H. Weiss, Z. Schay y L. Gucci, J. Mol. Catal., **25**(1984)131.
16. G. Facchin y G. Cocco., J. Catal., **76**(1982)405.
17. M.A. Aramendia, V. Borau, C.M. Marinas, Appl. Catal., **63**(1990)375.

18. J.P. Boitiaux, J. Cosyns y E. Robert., *Appl. Catal.* **32**(1987)145.
19. A. Turk, J. Turk y J. T. Wittes., "Ecología Contaminación Medio Ambiente", Ed. Interamericana.
20. G. W. Gribble., *Environ. Sci. Technol.*, **28**(7) (1994).
21. M. J. Molina y F. S. Rowland., *Nature.*, **249**(1974)810.
22. G. E. Bagley, W. L. Reichel y E. Cromatic., *J. Assoc. off Anal. Chem.*, **53**(1970)251.
23. R. F. Bopp, H. J. Simpson, C. R. Olsen y N. Kostyk., New York, *Environ. Sci. Technol.*, **15**(1981)210.
24. Public Law 94-469 U.S. Toxic Substance Control Act, October 11, 1976.
25. B Jansson, G Sundstrom and B Ahling., *Sci. Total Environ.*, **10**(1978)209.
26. M. McGrath., *Appl. Catal. B: Environ.*, **5**(3)(1995)N25.
27. H. Nagata, T. Takakura, S. Tashiro, M. Kishida, K. Mizuno, I. Tamori, K. Wakababayashi., *Appl. Catal. B: Environ.* **5**(1994)23-31.
28. S. Chatterjee, H. L. Greene y I. J. Park., *J. Catal.*, **138**(1992)179-194.
29. S. Karmakar y H. L. Greene., *J. Catal.*, **138**(1992)364-376.
30. S. Karmakar y H. L. Greene., *J. Catal.*, **151**(1995)394-406.
31. S. K. Agarwal, J. J. Spirey, D. E. Tavault., *Appl. Catal. B: Environ.*, **5**(1995)389-403.
32. A. H. Weiss y K. A. Krieger., *J. Catal.*, **6**(1966)167-185.
33. F. Solymosi y J. Raskó., *J. Catal.*, **155**(1995)74-81.
34. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., *J. Catal.*, **101**(1986)434-445.
35. B. F. Hagh y D. T. Allen., *AIChE Journal.*, **36**(5)(1990)773-778.
36. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**(1)(1985)157-161.
37. V. Vishwanathan, S. Narayanan, G. Pandey y B. Viswanathan., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45**(1)(1991)155-159.
38. B. Coq, J. M. Cognion, F. Figueras y D. Tournigant., *J. Catal.*, **141**(1993)21-33.
39. M. Farcasiu, S. C. Petrosius y E. P. Ladner., *J. Catal.*, **146**(1994)313-316.
40. K. Hashimoto, K. Miura y S. Kyotani., *AIChE Journal.*, **31**(12)(1985)1986-1999.
41. M. H. Schoonenboom, H. E. Zoetemeijer, K. Olie., *Appl. Catal. B: Environ.* **6**(1995)11-20.
42. G. M. Bickle, T. Suzuki y Y. Mitarai., *Appl. Catal. B: Environ.*, **4**(1994)141-153.
43. A. R. Sanger, T. T. K. Lee y K. T. Chuang., *Progress in Catalysis.*, (1992)197-201.
44. L. Plant y M. Jeff., *Chemical Engineering.*, Sept. (1994).
45. R. Li, P. E. Sarage, y D. Szmukler., *AIChE Journal.*, **39**(1)(1993)178-187.

46. T. D. Thornton y P. E. Savage., *AIChE Journal.*, **38**(3)(1992)321-327.
47. G.F. Parkin y R. E. Spence., *Chem. Eng. Prog.*, **55** dic. (1984).
48. A. G. Livingston y H. A. Chase., *AIChE Journal.*, **35**(12)(1989)1980-1992.
49. S. K. Agarwal y J. J. Spiveg., *Appl. Catal., B: Environ.*, **1**(3)(1992)N26.
50. D. F. Ollis y A. L. Pruden, *J. Catal.*, **82**(1983)404.
51. J. C. D'Olivetra, W. D. W. Jayatilake, K. Tennakone, J. M. Herrmann y P. Pichat., 10TH International Congress on Catalysis 19-24 July 1992 Budapest Hungary 1993.
52. D. F. Ollis, C. Y. Hsiao, L. Budiman y C. L. Lee., *J. Catal.*, **88**(1984)89-96.
53. S. N. Frank y A. J. Bard., *J. Amer. Chem. Soc.*, **303**(1977).
54. N. Buhler, K. Meier y J. Reber., *J. Phys. Chem.*, **88**(1984)3261.
55. R. W. Matthews., *J. Catal.*, **97**(1986)565-568.
56. J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards y C. G. Hill Jr., *J. Catal.*, **127**(1991)167-177.
57. E. A. Barringer y H. K. Bowen., *Langmuir* **1**(1985)414.
58. F. James, T. Steven, L. Suib y R. W. Coughlin., *J. Catal.*, **117**(1989)335-347.
59. S. A. Larson y J. L. Falconer., *Appl. Catal. B: Environ.*, **4**(1994)325-342.
60. R. W. Matthews., *J. Catal.*, **113**(1988)549-555.
61. J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, X. S. C. March y C. G. Hill Jr., *J. Catal.*, **134**(1992)36-46.
62. R. W. Matthews., *Pure & Applied Chemistry.*, Sep. (1992).
63. T. N. Kalnes y R. B. James., *Environ. Prog.*, **7**(3)(1988)185.
64. H. R. Arnold y W. A. Lazier., *U. S. Pat.* 2025032(1935).
65. O. W Berg, P. L. Diosady y G. A. V. Rees., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **7**(1972)338.
66. I. Horner, L. Schläfer y H. Kammerer., *Chem. Ber.*, **92**(1959) 1700-1705.
67. A. H. Weiss y B. S. Gambhir., in "Proceedings Fifth International Congress on Catalysis", North-Holland, Amsterdam., **2**(1973) 1319.
68. R. B. LaPierre, L. Guzzi, W. L. Kranich y A. H. Wiess., *J. Catal.*, **52**(1978) 218-229.
69. T. Mallat y J. Petró., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **38**(2) (1989) 325-330.
70. J. B. Hoke, G. A. Gramiccioni y E. N. Balko., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**(1992)285-296.
71. S. Chon y D. T. Allen., *AIChE Journal.*, **37**(11)(1991)1730-1732.
72. S. Kovenklioglu, Z. Cao, D. Shah, R. J. Farrauto y E. N. Balko., *AIChE Journal.*, **38**(7)(1992)1003-1012.

73. N. Suprenant, T. Nunno, M. Kravett y M. Breton., "Halogenated Organic Containing Waste: -Treatment Technologic"., Noyes Data Corp., Park Ridge., N.J. 1988, pag. 1-23.
74. DIARIO OFICIAL, Primera Sección, Lunes 6 de Junio de 1996, pag. 95-102.
75. DIARIO OFICIAL, Miercoles 14 de Diciembre de 1988, pag. 9-84.
76. DIARIO OFICIAL, Tercera Sección, Viernes 22 de Octubre de 1993, pag. 1-99.
77. Angélica Enciso., Periodico La Jornada., Miercoles 12 de Julio de 1995., pag.40.

CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Preparación de los catalizadores de Pt y Pd en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2

Los catalizadores fueron preparados por impregnación, el soporte utilizado fue alúmina Spheralite SCS-250, malla de 230-270 con un área BET de 250 m²/g (Rhône-Poulenc). El soporte fue sometido a un tratamiento térmico de 400°C a 450°C durante 12 h, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min en una corriente de aire de 1 ml/s. La sílice utilizada fue de la marca Ketjen F-2 de 380 m²/g, este soporte no se sometió a tratamiento.

Dos soluciones de impregnación fueron preparadas una con ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y la otra con cloruro de paladio (PdCl_2) de Merck, grado analítico.

El soporte y la solución fueron puestos en contacto por 6 h bajo agitación, después el exceso de agua fue evaporado a 80°C. Una vez preparados los catalizadores en las concentraciones deseadas, se procedió a secarlos durante 12 h a una temperatura de 100°C a 110°C en aire. Posteriormente fueron reducidos en un reactor de lecho fijo, al cual se le hizo pasar un flujo de H_2 a una velocidad de 1 ml/s, calentando a una razón de 3°C/min, hasta alcanzar la temperatura de 400°C, la cual se mantuvo durante 2 h. Pasando este tiempo se disminuyó la temperatura lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente sin eliminar el flujo de H_2 .

3.1.2. Preparación de los catalizadores de Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C.

3.1.2.1. Tratamiento del carbón

El carbón utilizado fue GAC 1240, ELF Atochem de 1200 m²/g de área, este fue molido en un mortero de porcelana y tamizado con una malla de las siguientes características:

No. de malla de 150, No. de alambre 46

Díámetro 0.06 mm

Abertura 0.105 mm

Area de abertura 38.4 %

Se colocaron 50 g de carbón molido y tamizado en un matraz erlenmeyer de 250 ml a los cuales se le adicionó 125 ml de HNO_3 (1.5 Molar) y se calentó durante 2 h a 50°C con agitación lenta, pasando este tiempo se enfrió a temperatura ambiente, se filtró en un embudo buchner y se lavó con agua desionizada hasta un pH de 6. El carbón se pasó a un vaso de precipitado y se dejó secar a temperatura de 60°C en una estufa.

El carbón seco se colocó en un reactor de vidrio de cama fija, a la cual se le hizo pasar un flujo de N_2 de 1 ml/s, durante un tiempo de 8 h, a una temperatura de 100°C . Posteriormente el carbón se calcinó a una temperatura de 300°C a una velocidad de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 2 h en un flujo de aire de 1 ml/s.

3.1.2.2. Procedimiento

Se colocó en un matraz erlenmeyer de 250 ml, 5 g de carbón previamente tratado y 50 ml de agua desionizada, posteriormente se fue agregando poco a poco durante un periodo de 15 a 20 minutos con agitación magnética la solución metálica a preparar (Tabla 1). En dado caso de que se hubiera formado un precipitado, se agregaron gotas de NH_4OH para disolver el precipitado y se dejó agitando la mezcla durante 4 h, pasando este tiempo se puso en reposo 8 h, al término del cual se calentó para evaporar el agua en una parrilla hasta que el sólido haya estado casi seco. Posteriormente se metió a la estufa a una temperatura de 120°C con flujo de nitrógeno.

TABLA 1

<i>Catalizador</i>	<i>Sal utilizada</i>
Pd/C	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$
Pt/C	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Rh/C	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
Ru/C	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

El sólido se pasó a un reactor de vidrio para ser calcinado a 200°C durante 4 h realizando una rampa de temperatura de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de aire de 1 ml/s. Transcurrido este tiempo, el reactor se enfrió a temperatura ambiente manteniendo constante el flujo de aire, después se purgó el sólido durante 30 min con un flujo de 1 ml/s de nitrógeno.

Después se sustituyó el nitrógeno por hidrógeno a un flujo de 1 ml/s y se aumentó la temperatura a 500°C, aquí se mantuvo 2 h y se dejó enfriar a temperatura ambiente con el flujo de hidrógeno. Una vez que el catalizador fue enfriado, se pasó a un desecador hasta ser utilizado.

3.2. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

La importancia de los estudios de reacciones catalíticas sobre metales soportados es la caracterización cuantitativa de los catalizadores y su reactividad superficial. Puesto que la mayoría de los metales soportados existen como un gran número de submicro partículas no idénticas, el problema de la determinación del área superficial es mucho más difícil, que los materiales con dimensiones macroscópicas [1]. En la literatura de estos tipos de catalizadores se mencionan términos semejantes como “tamaño de partícula”, “tamaño promedio de partícula”, “distribución de tamaño de partícula” y “dispersión”. El significado que tienen estos términos es para describir la caracterización de un catalizador metálico. Desafortunadamente ellos están sujetos a ser algo ambiguos en ambos casos en tamaño y forma.

Muchos de los catalizadores de interés científico e industrial, consisten de pequeñas partículas metálicas (ya sea simples o multicomponentes) los cuales son soportados sobre una alta área específica (como $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$). El tamaño de partículas puede estar en el rango de 10-100 Å, lo que causa dificultades para la caracterización completa. El problema es el hecho de que diferentes técnicas experimentales usadas para caracterizar el tamaño, son sensitivas a diferentes distribuciones de tamaño de partícula y como resultado, dos o más métodos pueden fácilmente dar valores diferentes para el mismo tamaño promedio de partícula. En las diferentes técnicas convencionales usadas en la ciencia de los materiales, proveen una útil información acerca de las partículas [2].

La caracterización de los catalizadores usados en esta Tesis, se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: Absorción Atómica, Quimisorción y Microscopía Electrónica de Transmisión.

3.2.1. Absorción Atómica

El contenido metálico de los catalizadores se determinó por absorción atómica, dicha determinación fue en porcentaje peso, utilizando un equipo de absorción atómica Varian modelo Spectr. AA 20 Plus (Tabla 2). Para el cálculo de concentración se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{final}} = \frac{[C_{\text{muestra}} - C_{\text{blanco}}] \times V_{\text{aforo}}}{P_{\text{muestra}}}$$

- C_{final} = Concentración final
 C_{muestra} = Concentración de la muestra
 C_{blanco} = Concentración del blanco
 V_{aforo} = Volumen a la cual se aforo la muestra
 P_{muestra} = Peso de la muestra antes de ser tratada.

TABLA 2

CATALIZADOR	% METALICO
Pd/C-A	0.72
Pd/C-B	2.70
Pt/C	2.89
Ru/C	2.65
Rh/C	2.85
Pd/Al ₂ O ₃ (B)	3.0
Pd/Al ₂ O ₃ (B1)	1.0
Pd/Al ₂ O ₃ (B2)	0.3
Pd/SiO ₂ (B5)	3.0
Pd/SiO ₂ (B6)	0.5
Pt/Al ₂ O ₃ (A1)	1.0

3.2.2. Quimisorción

La técnica de quimisorción se ha usado como método de medición de tamaño de partículas en catalizadores [3-5]. Este método también es utilizado para la determinación de la superficie activa por la titulación de oxígeno-hidrógeno, método propuesto por Benson y Boudart [6,7], el cual consiste en determinar la adsorción irreversible del hidrógeno por un método indirecto que consiste en efectuar una reacción entre el oxígeno e hidrógeno adsorbido sobre la superficie metálica con la formación de agua que queda retenida en el soporte.

Las determinaciones se realizaron en un equipo gravimétrico utilizando una electrobalanza Cahn Modelo RG-UHV [8,9]. Para dicho estudio se requiere que la superficie del catalizador este limpia, por lo que se realizó una desgasificación del catalizador a temperatura elevada.

3.2.2.1. *Procedimiento*

A todos los catalizadores antes de realizar la quimisorción se les realizó una limpieza de la superficie (en situ) en un flujo de hidrógeno a una velocidad de 1 ml/s, con una rampa de temperatura de 3°C/min hasta 110°C durante 20 min, al termino de la cual se calentó a 400°C a una velocidad de 7°C/min durante un periodo de una hora y media. Transcurriendo este tiempo de calentamiento se desgasificó por otra hora y media a la misma temperatura. Finalmente se enfrió el catalizador a 70°C, que es la temperatura a la cual se realizó la titulación estequiométrica.

Primeramente se inyectó oxígeno a una presión de 100 torr, dejando que se estabilizara la línea base del graficador, posteriormente se realizó vacío. La lectura de la cantidad de oxígeno adsorbido se toma cuando la línea base se haya estabilizado. A continuación se inyectó hidrógeno a una presión de 100 torr, y realizando los mismo pasos que el oxígeno. Estas titulaciones oxígeno-hidrógeno se realizaron tres veces. Por último se realizó una inyección con monóxido de carbono a la misma presión y condiciones de trabajo que anteriores gases.

Para el cálculo del número de sitios activos, se utilizó la estequiometría H/M igual a 1 para el Pt, Pd, Ru y Rh [10].

En base a los resultados obtenidos se calcularon los Atomos Superficiales Totales (AST), tamaño del cristal (Φ) y porciento de dispersión (%D), para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones (Tabla 3).

$$AST = \frac{m_e \times N_o}{M}$$

AST = Atomos Superficiales Totales por gramo de catalizador

m_e = Es la masa molecular del oxígeno quimisorbido por la muestra, en gramos de oxígeno por gramo de catalizador.

N_o = Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas)

M = Según la ecuación de Benson y Boudart es de $\frac{3}{4}$ [6].

$$\%D = \frac{AST \times 100}{AT}$$

%D = Porcentaje de Dispersión
 AT = Atomos Totales

$$\Phi = \frac{K}{\% D}$$

K = Constante (teniendo un valor de 1,016 Å para el Pt y 1,058 Å par el Pd.
 Para el caso de Rh y Ru se tomo de 1,000 Å)

TABLA 3

CATALIZADOR	AST	% D	Φ
Pd/C-A	1.24X10 ¹⁹	30.2	35 Å
Pd/C-B	1.43X10 ¹⁹	9.4	113 Å
Pd/C-C	5.00X10 ¹⁸	10.0	106 Å
Pt/C	6.88X10 ¹⁸	7.71	132 Å
Ru/C	8.02X10 ¹⁹	40.1	25 Å
Rh/C	1.41X10 ¹⁹	8.5	117 Å
Pd/Al ₂ O ₃ (B)	1.10X10 ¹⁹	6.5	162 Å
Pd/Al ₂ O ₃ (B1)	7.50X10 ¹⁸	13.2	80 Å
Pd/Al ₂ O ₃ (B2)	6.00X10 ¹⁸	35.5	30 Å
Pd/SiO ₂ (B5)	1.30X10 ¹⁹	7.4	143 Å
Pd/SiO ₂ (B6)	2.80X10 ¹⁹	100	11 Å
Pt/Al ₂ O ₃ (A1)	9.90X10 ¹⁸	32.2	32 Å

3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue primeramente aplicado al estudio de catalizadores de metal soportado a mediados de 1940 por Turkevich y Anderson [11,12]. Desde entonces su uso ha llegado a ser ampliamente utilizado en la caracterización de catalizadores. Principalmente la TEM puede medir el diámetro de una partícula pequeña, y se puede calcular el tamaño promedio de partícula. Sin embargo, es fácil equivocarse al buscar una bonita fotografía, por lo que no se dice la historia completa y hay serios inconvenientes para el TEM que impide su utilidad en la investigación catalítica. Afortunadamente, muchos de los metales útiles en catalizadores semejantes como Pt, Pd, etc., tienen un gran factor de barrido y producen un fuerte efecto de difracción. Las microfotografías que se han obtenido fueron con un Microscopio Electrónico Jeol-100CXII, operando a 100KV, con un poder de resolución de 3 Å. La preparación de las muestras se ha efectuado por réplica extractiva [13]. Todas las muestras se han examinado con una ampliación de 100,000X, analizándose 1,000-1,200 partículas de

ocho microfotografías ampliadas a 4X, para una ampliación total de 400,000X. Siendo d_i el diámetro de partículas y n_i el número de partículas en cada incremento de diámetro, el diámetro volumétrico medio D'_v , el cual se ha calculado a partir de la expresión siguiente [14]:

$$D'_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

En la Tabla 4 y 5, se encuentran los diámetros volumétricos medios de los catalizadores utilizados en este trabajo.

TABLA 4. Distribución de tamaños de partículas metálicas en catalizadores Pt y Pd soportados en Al_2O_3 y SiO_2 .

Tamaño de Partícula	Pd/ Al_2O_3 (B) (3%)	Pd/ Al_2O_3 (B1) (1%)	Pd/ Al_2O_3 (B2) (0.3%)	Pd/ SiO_2 (B5) (3%)	Pd/ SiO_2 (B6) (0.5%)	Pt/ Al_2O_3 (A1)* (1%)	Pd/ Al_2O_3 (Fluka)* (5%)	Pd/ Al_2O_3 (Fluka)* (10%)
Å	%	%	%	%	%	%	%	%
20	60.3	68.5	76.1	52.6	99.4	86.3	79.4	92.7
40	21.7	19.3	18.2	19.6	0.6	13.4	17.0	4.0
60	9.6	6.4	4.8	8.1	-	0.3	2.0	1.0
80	2.3	3.1	0.7	5.5	-	-	0.8	2.0
100	1.3	-	0.2	4.7	-	-	0.8	0.3
120	1.0	1.6	-	3.6	-	-	0.0	0.0
140	1.2	0.8	-	1.8	-	-	0.0	0.0
160	1.7	0.3	-	2.1	-	-	0.0	0.0
180	0.9	-	-	2.0	-	-	0.0	0.0
D'_v	133 Å	101 Å	50 Å	136 Å	21 Å	32 Å	58 Å	60 Å

*Son catalizadores industriales

TABLA 5. Distribución de tamaños de partículas metálicas en catalizadores de Pt, Pd, Ru, Rh soportados en carbón.

Tamaño de Partícula	Ru/C	Rh/C	Pd/C-A	Pd/C-B	Pd/C-C (ELF)*	Pt/C Degusa*	Pt/C
Å	%	%	%	%	%	%	%
20	78.4	71.7	87.5	66.8	77.4	89.9	91.8
40	20.0	19.8	10.2	21.9	9.3	8.7	6.8
60	1.4	4.4	1.4	6.1	6.3	1.0	0.9
80	0.0	1.1	0.7	2.3	4.4	0.0	0.2
100	0.2	0.5	0.2	0.7	1.5	0.2	0.0
120	0.0	1.1	0.0	1.3	0.8	0.0	0.2
140	0.0	0.5	0.0	0.6	0.3	0.0	0.2
160	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0
180	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
D'_v	42.3 Å	120.3 Å	48.3 Å	98.2 Å	85.5 Å	97.8 Å	72.1 Å

*Son catalizadores industriales

3.3. CALCULOS

La siguiente ecuación fue utilizada para obtener la actividad específica en la determinación de la velocidad de reacción del fenilacetileno.

$$V = \frac{F \times P_v \times 1000 \times 298 \times \%C_T}{22400 \times 760 \times M \times T \times 100}$$

- F = Flujo de hidrógeno que pasa por el saturador (ml/s)
- P_v = Presión de vapor del reactivo en el saturador (torr)
- M = Masa del catalizador en mg
- T = Temperatura ambiente (°K)
- %C_T = Porcentaje de conversión total (%)
- V = Velocidad de reacción (mol/l g cat. s)

Para obtener la actividad por sitio (TOF) se usó la expresión matemática:

$$TOF = \frac{V \times N_o}{AST}$$

- V = Velocidad (mol/l g cat. s)
- N_o = Número de Avogadro
- AST = Atomos Superficiales Totales

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactante transformado, es decir.

$$\%S_e = \frac{\%C_i \times 100}{\%C_T}$$

- %C_i = Porcentaje de conversión del producto "i" reportado directamente del cromatograma
- %C_T = Porcentaje de conversión total
- %S_e = Porcentaje de selectividad

3.4. DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

3.4.1. *Equipo para la hidrogenación de fenilacetileno*

Para la determinación experimental de la actividad y selectividad en la semi-hidrogenación de fenilacetileno se utilizó el sistema mostrado en la Figura 1.

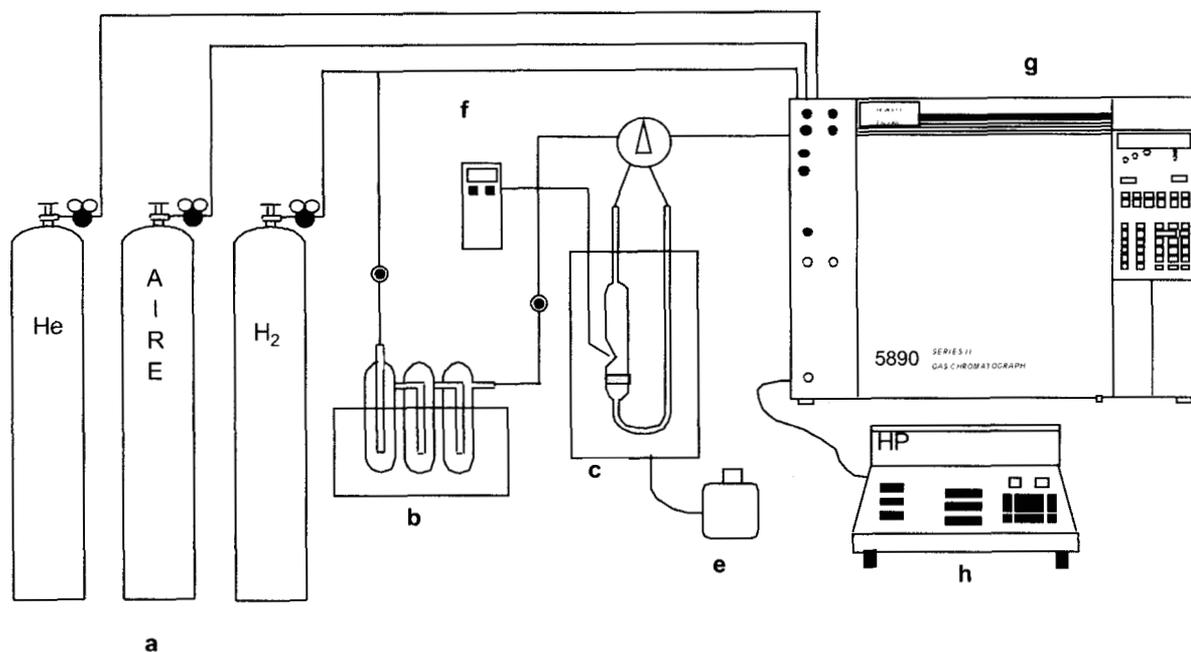


Figura 1: a) cilindro de H₂, He y aire, b) saturador, c) reactor diferencial de lecho fijo, e) reostato, f) lector de temperatura, g) cromatógrafo de gases, h) integrador

3.4.2. Equipo para la hidrogenación de compuestos orgánicos

El trabajo experimental fue llevado a cabo en un reactor de vidrio con capacidad de 150 ml, teniendo en su parte interna un agitador que consiste de una barra magnética recubierta de vidrio, el agitador magnético utilizado fue de la marca Cornig modelo PC-353. Dicho reactor de vidrio fue fabricado con la capacidad de aguantar una presión de 5 kg/cm² (Figura 2).

Las tomas de muestras fueron realizadas por medio de una jeringa de 10 µl, para lo cual se necesitó de una aguja de 4 pulgadas desmontable, y el control de la presión fue por medio de una válvula de aguja, mientras que para el control de temperatura, se usó un baño de temperatura controlada.

3.5. ANALISIS

El análisis de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Modelo 5890 Serie II, Equipado con un detector de ionización de flama, columna capilar

Hewlett Packard Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone) 25 m x 0.2 mm x 0.33 μm de espesor de película. Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes:

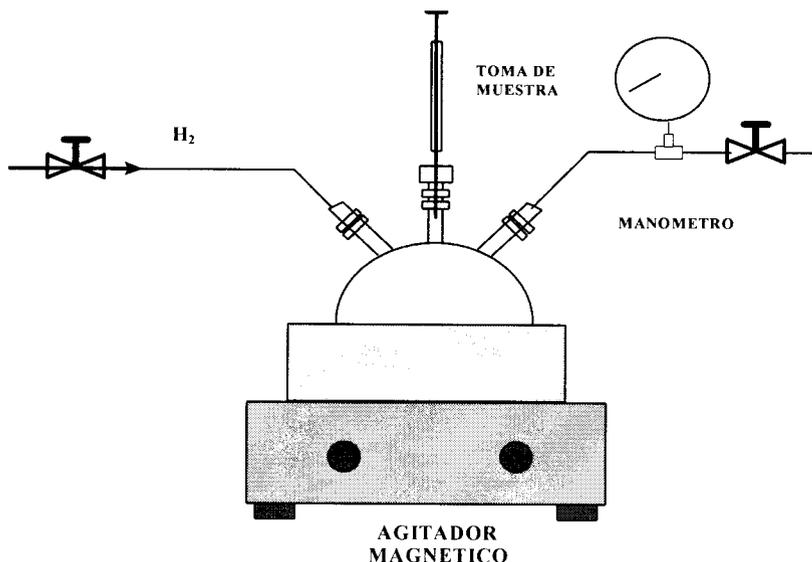


Figura 2. Equipo para la hidrodechloración de compuestos clorados

Temperatura del inyector 250°C.
Temperatura del detector 300°C.
Septum purge 1 ml/min.
Split vent 60 ml/min.
Flujo de la columna 1 ml/min.
Temperatura inicial 50°C.
Tiempo inicial 1 min.
Velocidad 15°C/min.
Temperatura final 220°C.
Tiempo final 1 min.

Para el caso de la identificación de intermediarios de reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas Hewlett Packard modelo 5971A. Para lo cual se usó una columna capilar Hewlett Packard Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone) 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm de espesor de película y el equipo fue operado a las mismas condiciones anteriores.

3.6. BIBLIOGRAFIA

1. R. J. Matyi, L. H. Schwartz y J. B. Butt., Catal. Rev. Sci. Eng., **29**(1),(1987)41-99.
2. M. J. Yacaman., Appl. Catal., **13**(1984)1-25.

3. M. Boudart., Adv. Catal., **20**(1969)153.
4. J. Freel., J. Catal., **25**(1972)139.
5. J. J. F. Scholten y A. V. Montfoort., Ibid., **1**(1962)85.
6. J. E. Benson y M. Boudart., J. Catal., **4**(1965)704.
7. J. E. Benson, H. S. Huang y M. Boudart., J. Catal., **30**(1973)143.
8. S. Fuentes., Tesis ESIQUIE (1974).
9. F. Tzompantzi., Tesis U.A.P. (1989).
10. M. Boudart y H. S. Huang., Ibid., **39**(1975)44.
11. J. Turkevich., J. Chem. Phys. Soc., **61**(1948) 382.
12. R. B. Anderson, J. T. McCartney, W. K. Hall y L. J. E. Hofer., Ind. Eng. Chem., **39**(1947)1618.
13. G. Dalmai-Imelik, C. Leclercque y R. Mutin., J. Microscopie., **20**(1974)123.
14. J. M. Campelo, A. García, D. Luna y J. M. Marinas., Afinidad Tomo XL, Marzo-Abril (1983) 161-166.

CAPITULO IV: HIDROGENACION DEL FENILACETILENO EN CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO: EFECTO DE LA ADICION DE AMONIO Y AZUFRE

4.1. INTRODUCCION

La hidrogenación selectiva de acetileno y de dienos es de gran interés debido a sus numerosas aplicaciones en la química fina, así como también en la purificación de mezclas de moléculas insaturadas, sobre este hecho, se han realizado estudios a nivel laboratorio y en diferentes procesos industriales. El paladio soportado sobre alúmina ha resultado ser el catalizador más efectivo para la hidrogenación parcial selectiva de hidrocarburos poli-insaturados [1]. Sin embargo, a pesar de la superioridad del paladio para la hidrogenación selectiva, se han continuado estudios para incrementar su selectividad [2]. Por ejemplo, se ha logrado satisfactoriamente la modificación de su selectividad usando monóxido de carbono [3-5] o iones metálicos [6-8]. En contraste, se ha reportado que los sulfuros orgánicos [5] inhiben fuertemente la selectividad del paladio. Se ha estudiado el efecto de la dispersión del metal en la selectividad [9-11]. Algunos autores han reportado que pequeñas partículas favorecen la formación de olefinas durante la hidrogenación de acetileno [10,12]. La alta selectividad de las partículas metálicas pequeñas ha sido correlacionada a la formación de hidruro de paladio. Para los catalizadores dispersos, la formación de la fase selectiva α -hidruro es formada, mientras que la baja selectividad de los catalizadores pobremente dispersos la fase β -hidruro es formada [12,13].

Por otro lado se han reportado estudios que contrastan con estos resultados, los catalizadores de paladio pobremente dispersos han mostrado una inesperada alta selectividad [14]. En varias publicaciones se ha explicado que semejante fenómeno es debido al depósito de residuos carbonáceos sobre partículas metálicas durante la reacción, esto parece ser la más adecuada interpretación [15]. Sin embargo, el papel de los depósitos carbonáceos sobre las partículas metálicas es un tema en discusión. Algunos autores han encontrado que los depósitos carbonáceos actúan como un diluyente de los cluster del metal (efecto geométrico), disminuyendo el tamaño de los átomos de los cluster expuestos [14]. Para otros, la interacción que ocurre entre las

partículas del metal y la alta insaturación de los depósitos carbonáceos es de naturaleza electrónica [16].

Para distinguir entre estas diferentes hipótesis sobre el papel de los depósitos carbonáceos sobre partículas de paladio, el presente trabajo fue desarrollado para estudiar la hidrogenación de fenilacetileno sobre diferentes catalizadores de Pd. Una molécula donadora de electrones como el amonio y un aceptor de electrones como el tiofeno, fueron usados como modificadores. Sus efectos en la selectividad fueron comparados con aquellos observados por la desactivación por depósito de carbón.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores fueron preparados por impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhône Poulenc SCS, área superficial 250 m²/g), y sílica (Ketjen F-2, área superficial 380 m²/g) con una solución acuosa de PdCl₂ (Aldrich) usando las cantidades apropiadas para obtener catalizadores con diferentes contenidos metálicos.

La dispersión metálica (%D) fue determinada por gravimetría usando el método de titulación de hidrógeno-oxígeno. Para calcular el número de sitios activos, fue usada una relación estequiométrica H/Pd= 1. El diámetro promedio de partículas fue determinado de los histogramas obtenidos usando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL 100 CX II. En el Capítulo III se describe con más detalle el procedimiento de preparación y caracterización de los catalizadores.

4.2.1. Medidas de actividad catalítica

La actividad catalítica fue estudiada en un reactor de lecho fijo usado en el modo diferencial en todos los casos a baja conversión (<15%). Los reactantes fueron fenilacetileno marca Merck (98.7) y hidrógeno (UHP). Las condiciones de reacción fueron: Presión parcial para fenilacetileno e hidrógeno 3.5 y 756 Torr respectivamente, la masa del catalizador 0.01-0.05 g y temperatura de reacción de 45°C.

Una alícuota de la muestra fue usada para las medidas de la dispersión, fue reactivada bajo flujo de H₂ a 400°C por 2 h, después, el catalizador fue llevado a la temperatura de reacción.

El gas de hidrógeno saturado con fenilacetileno fue pasado a través del reactor, los productos fueron analizados por cromatografía de gases en línea. La columna capilar usada fue HP metil silicona con 12m X 0.2mm X 0.33 μ m. Los productos que se detectaron solamente bajo estas condiciones fueron el estireno y etilbenceno. La actividad inicial fue determinada 3 min después que fue iniciada la reacción. La selectividad fue medida a 3 y 60 min y definidos como S_0 y S_{60} respectivamente.

Las determinaciones por envenenamiento con azufre fueron llevadas por adición de tiofeno (300 ppm) en el fenilacetileno.

Las determinaciones por envenenamiento con amonio fueron llevadas por adición de 20 ml de una solución de 0.1 M de NH_4OH en el catalizador fresco.

4.3. RESULTADOS

Los valores de dispersión de paladio para los diferentes catalizadores, fueron obtenidos por la cantidad de hidrógeno consumido para titular el oxígeno preadsorbido (titulación H_2-O_2), estos son reportados en la Tabla 1. Se puede ver que la dispersión del catalizador cuando el soporte fue alúmina es de entre 6.5 y 36%. Cuando el soporte fue sílice, la dispersión encontrada cae en el intervalo de 7.4 y 100%.

Tabla 1. Cantidad de metal, dispersión, tamaño de partícula y actividad (para la hidrogenación de fenilacetileno a 45°C) para catalizadores de Pd soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 .

Catalizador	Pd (%Peso)	%D	Tamaño Promedio (nm)		TOF (s^{-1}) 10^3
			Quimisorción	TEM	
B ^a	3.0	6.5	16.2	13.3	5.3
B1 ^a	1.0	13.0	8.0	10.1	6.2
B2 ^a	0.3	36.0	3.0	5.0	7.0
B5 ^b	3.0	7.4	14.3	13.6	6.4
B6 ^b	0.5	100.0	1.1	2.1	5.0

^a soporte Al_2O_3 .

^b soporte SiO_2 .

En la Tabla 1, son también reportados el diámetro promedio del tamaño de partícula calculado de los valores de quimisorción y de microscopía electrónica. En ambas técnicas se tuvo una buena correlación en la determinación del diámetro de tamaño de partícula.

Los resultados son expresados en actividad por sitio (TOF). La selectividad, definida como la relación de moles de estireno formados a los moles de fenilacetileno reaccionados, se expresa en % mol.

En la Tabla 1 son reportadas las actividades de los diferentes catalizadores usados en la hidrogenación de fenilacetileno. Las actividades iniciales son del mismo orden para cualquiera de los catalizadores (dispersión alto o bajo).

Estos resultados sugieren que la hidrogenación de fenilacetileno sobre catalizadores de paladio soportados en sílice o alúmina fue una reacción insensible a los efectos de tamaño de partícula. Sin embargo, la selectividad a estireno a 3 min (S_0) parece ser una reacción muy sensible al tamaño de partícula (Tabla 2). Los catalizadores altamente dispersos son menos selectivos a estireno que los de baja dispersión.

Durante la hidrogenación de fenilacetileno puede ocurrir una desactivación en función del tiempo. La pérdida en la actividad es casi el 10% para catalizadores de alta dispersión y 20% para catalizadores de baja dispersión. Esta pérdida en la actividad modifica los patrones de selectividad (Tabla 2). Estos resultados muestran que el fenómeno de desactivación observado durante la hidrogenación de fenilacetileno tiene un efecto positivo incrementando la formación de estireno (S_{60}).

Tabla 2. Selectividad a estireno en la hidrogenación de fenilacetileno con catalizadores de Pd soportados en alúmina y sílice.

Catalizador	% Selectividad (estireno)	
	S_0	S_{60}
B ^a	78	85
B1 ^a	32	43
B2 ^a	22	34
B5 ^b	83	95
B6 ^b	26	78

^a Soporte Al_2O_3

^b Soporte SiO_2 .

Con el propósito de obtener una selectividad cercana a la del inicio del experimento, realizamos una serie de inyección a pulsos del reactivo sobre el catalizador B. En la Figura 1 podemos ver que la selectividad a 1.3 min fue de 56.6% y fue estable. Esta selectividad es más baja que aquella observada a 3 min. (S_0) en flujo continuo (Tabla 2).

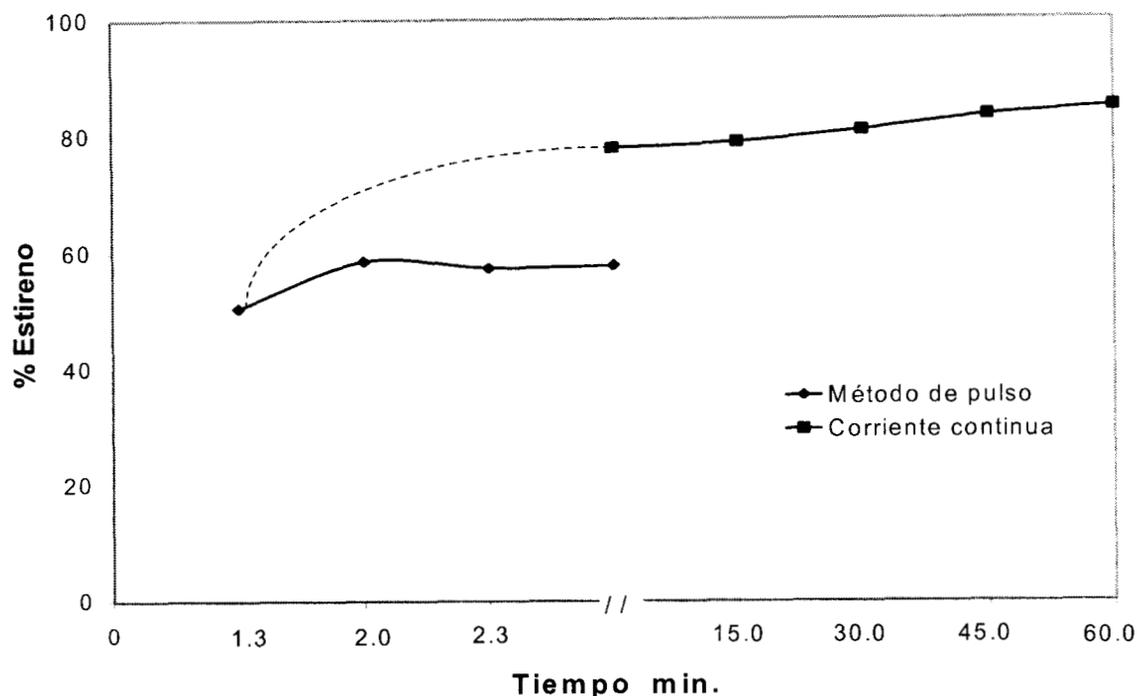


Figura 1. Selectividad a estireno en función del tiempo para Pd/Al_2O_3 (catalizador B) en la hidrogenación de fenilacetileno.

En la Tabla 3 son reportadas las selectividades de S_0 y S_{60} para los catalizadores tratados con amonio.

Tabla 3. Selectividad a estireno para Pd/Al_2O_3 , después del tratamiento con amonio

Catalizador	% Selectividad (estireno)	
	S_0	S_{60}
B1 (fresco)	32	43
B1 (amonio)	55	94
B2 (fresco)	22	34
B2 (amonio)	71	96

Podemos ver que las selectividades iniciales para ambos catalizadores (B1 y B2) son más altas que aquellos mostrados para los catalizadores frescos. Sin embargo, también se observó que la selectividad a estireno se incrementa después de una hora de reacción. En contraste el azufre tiene un efecto negativo sobre la selectividad a estireno (Tabla 4). Los valores de selectividad son más bajos que aquellos obtenidos en catalizadores frescos. En el estado estacionario, se observó una alta selectividad.

Tabla 4. Efecto del tiofeno en la selectividad para la hidrogenación parcial de fenilacetileno en catalizadores de Pd soportados.

Catalizador	% Selectividad (estireno)	
	S ₀	S ₆₀
B ^a	36	42
B1 ^a	22	42
B5 ^b	69	95
B6 ^b	26	76

^a Soporte Al₂O₃

^b Soporte SiO₂.

4.4. DISCUSION

La dispersión de la fase metálica y la naturaleza de soporte no afecta la actividad para la hidrogenación de fenilacetileno, este comportamiento corresponde una reacción insensible a la estructura. Sin embargo, para la selectividad el efecto de la dispersión del metal es muy importante, las pequeñas partículas son menos selectivas a estireno para cualquiera de los soportes, alúmina o sílice. Los resultados reportados en la literatura son controversiales. Carturan y col [10] han reportado una alta selectividad en la hidrogenación de fenilacetileno a estireno para catalizadores de Pd de alta dispersión. En contraste Boitiaux y col [9] han reportado una disminución en la actividad y selectividad para catalizadores de Pd cuando el tamaño de partículas es menor que 50 Å. Esta disminución en la selectividad ha sido explicado por la fuerza de enlace de la molécula insaturada sobre las pequeñas partículas, es decir, un fuerte enlace provoca una disminución en la actividad y un mayor tiempo de contacto que lleva a la reacción a la hidrogenación total.

Si asumimos que el mecanismo de la hidrogenación de fenilacetileno procede como una reacción consecutiva ($C_6H_5C\equiv CH \rightarrow C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2-CH_3$), la interacción metal-intermediario puede llevar a la formación de cualquiera a estireno o etilbenceno. Es también conocido que el número de coordinación promedio de los átomos superficiales disminuye cuando la dispersión incrementa, estos átomos son altamente insaturados y reaccionan principalmente con una especie donadora de electrones semejantes como las moléculas insaturadas. La baja selectividad a la hidrogenación parcial sobre pequeñas partículas metálicas puede ser explicada por un largo tiempo de residencia de estireno, debido a una fuerte interacción con las pequeñas partículas metálicas [9,17].

Por otro lado, se ha reportado ampliamente que la polimerización de acetileno ocurre cuando hay una reacción lateral no deseada, produciendo oligómeros los cuales son responsables de la desactivación del catalizador. Algunos autores han propuesto que la alta selectividad a etileno en la hidrogenación de acetileno sobre catalizadores de Pt y Pd soportados, es el resultado del depósito de capas carbonáceas sobre la superficie del metal, la cual induce a un aparente efecto de “ensamble” [14]. En los catalizadores se observaron una evolución de selectividad como una función del tiempo como se muestra en la Tabla 2. Esta modificación de selectividad puede ser originado por un depósito carbonáceo sobre el metal.

Los experimentos sobre catalizadores usando diferentes tiempos en flujos continuos mostraron que el depósito de coque es función del tiempo. Por ejemplo la manipulación por pulsos, muestra que los valores de selectividad son más bajos que aquellos obtenidos después de los 3 min en flujo continuo (Figura 1). El método de pulso reduce la formación de capas carbonáceas por la limpieza continua del hidrógeno en la superficie metálica.

La presencia de una capa carbonácea puede llevar a una modificación de la superficie a través de un efecto ligando donador de electrones [16,18] el cual causa una disminución de la fuerza de adsorción del enlace C-C insaturado, favoreciendo la selectividad hacia el producto de estireno.

Los catalizadores B1 y B2 tratados con NH_4OH mostraron una modificación del patrón de selectividad. Encontramos que la selectividad inicial al producto parcialmente hidrogenado incrementó. Dando 55 y 71% respectivamente, en vez de 32 y 22%, obtenido sobre el catalizador fresco (Tabla 3).

Un incremento en la selectividad por adición de un compuesto donador de electrones como la piridina fue también reportado por Boitiaux y col [19] en la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados.

La adición de una especie donador de electrones como el amonio favorecería la desorción de estireno, dando una alta producción de esta molécula parcialmente hidrogenada, como fue observado en nuestros catalizadores.

En el mismo modo: fue propuesto que los depósitos carbonáceos o el envenenamiento de amonio induce una transferencia electrónica a la superficie metálica. El mejoramiento en la selectividad durante hidrogenación de fenilacetileno por adición de compuestos de nitrógeno o por depósito de residuos carbonáceos pueden ser de la misma naturaleza.

En contraste, el azufre es un compuesto aceptor de electrones por lo que el efecto de azufre sobre la selectividad debe ser opuesto a aquel observado con amonio. El azufre es capaz de incrementar el tiempo de residencia del intermediario sobre el catalizador e inhibir la desorción de estireno.

Babier y col [20] han mostrado que el sulfuro adsorbido disminuye el contenido de deposición carbonácea sobre la fase del metal. Por otro lado, la adsorción de azufre ocurre preferentemente sobre partículas metálicas grandes [20]. Por lo que, el efecto resultante del azufre en la selectividad para la hidrogenación de fenilacetileno es muy compleja:

- (i) Para catalizadores bien dispersos (catalizador B6), la adsorción de azufre es muy pequeña, la selectividad permanece constante.
- (ii) Para partículas metálicas grandes (catalizador B), la selectividad inicial (S_0) y estabilizada (S_{60}) del catalizador sulfurado es mas baja que el catalizador fresco. En este caso el efecto conjugado del azufre en la reacción de coque y en la no desorción de estireno puede explicar la baja actividad del catalizador.
- (iii) Para dispersiones medias (catalizador B5) la selectividad inicial es también alterada por la adsorción del azufre, pero el efecto puede ser cancelado por el depósito de especies carbonáceas como puede ser visto, comparando la selectividad estabilizada (S_{60}) de catalizador fresco y sulfurado.

4.5. CONCLUSIONES

En conclusión, en la hidrogenación de fenilacetileno, se observa una baja selectividad al producto parcialmente hidrogenado, estireno. Este fue observado sobre partículas pequeñas de paladio, para cualquiera de los soportes sílice o alúmina. Un tiempo de residencia largo de estireno sobre partículas pequeñas (deficientes de electrones) puede llevar a una alta producción de etilbenceno. El depósito de capas carbonáceas sobre el metal ocurrido durante la desactivación del catalizador causa un incremento sobre la selectividad a estireno. Un efecto positivo similar en la selectividad es producido por la adición de amonio al catalizador de Pd. El efecto opuesto fue observado usando tiofeno como veneno. Sin embargo en estos catalizadores la depositación de oligómeros carbonáceos puede alterar el efecto del azufre.

4.6. BIBLIOGRAFIA

1. F. Asingedr, *Mono-olefin Chemistry y Technology*, Pergamon Press, Oxford. 1968.
2. A. Sarkani, A. H. Weiss y L. Guzzi., *J. Catal.*, **98**(1986)550.
3. W. T. McGown, C. Kembal y D. A. Whan., *J. Catal.*, **51**(1978)173.
4. W. K. Lam y L. Lloyd., *J. Oil & Gas.*, 70 March **27**(1972).
5. H. Gutman y H. Lindlar, en H. G. Viehe (De.) *Chemistry of Aetylenes* Marcel Dekker, New York, 1969. P 355.
6. B. T. Mallat, S. Zabo y J. Petro., *J. Acta Chim. Hungar.*, **119**(1985)127.
7. J. R. Peterson, *Hydrogenation Catalysts*, Noyes Data Corp., Park Ridges., NJ, 1977. P. 183.
8. J. Rajaran, A. P. S. Narula, H. P. S. Chawia y S. Dev., *Tetrahedrom.*, **39**(1983)2315.
9. J. P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan., *Appl. Catal.*, **6**(1983)41.
10. G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo y G. Navazio., *J. Catal.*, **76**(1982)405.
11. S. Hub, L. Hilaire y R. Touroude., *Appl. Catal.*, **36**(1988)307.
12. W. Palczewska., *Adv. Catal.*, **24**(1975)245.
13. A. Borodzinski, R. Dies, R. Frank, A. Janko y W. Palczewska., *Proc. Int. Conf. Catal.*, 5th, A7, 1976.
14. A. J. Den Hartog, M. Dneg, F. Jongerius y V. Ponec., *J. Mol. Catal.*, **60**(1990)99.
15. M. F. H. Von Tol, A. J. Den Hartog y V. Ponec., *Catal. Lett.*, **8**(1991)263.
16. J. Babier, P. Marecot y L. Tifouti., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32**(1986)21.
17. G. Del Angel y J. L. Benitez, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**(1993)547.
18. J. Babier, L. Elassal, N. S. Gnep, M. Guisnet, W. Molina, Y. R. Zhang., J. P. Bournonville y J. P. Franck., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9-10(1984).
19. J.P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan., *Appl. Catal.*, **15**(1985)317.
20. J. Babier y P. Marecot., *J. Catal.*, **102**(1986)21.

CAPITULO V: CINETICA DE LA HIDRODECLORACION CATALITICA DE CLOROBENCENO EN MEDIO ACUOSO.

5.1. INTRODUCCION

Muchos procesos industriales generan aguas de desechos contaminadas por hidrocarburos clorados (CHC's) [1]; estos compuestos no sólo contaminan el agua, sino al aire y el suelo [2-4]. Actualmente las nuevas normas de control de las industrias las han obligado a desarrollar la tecnología para el tratamiento de desechos [5].

Con respecto al control de tratamiento de aguas, los métodos empleados varían dentro de una amplia gama, estos métodos deben ser capaces de procesar grandes cantidades de agua. Estudios recientes han mostrado que para desechos orgánicos como los CHC's, la hidrodechloración catalítica es más atractiva económicamente que la incineración directa o los procesos de oxidación.

En este capítulo se estudió la cinética de la hidrodechloración catalítica del clorobenceno en solución acuosa en un catalizador Pd/C, usando un reactor de vidrio a condiciones moderadas de temperatura y presión de hidrógeno, considerando la transferencia de masa, la actividad catalítica, efecto del solvente y el efecto de la adición de hidróxido de amonio (NH_4OH).

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

El catalizador Pd/C fue preparado por impregnación del soporte carbón (Carbón GAC 1240, ELF Atochem de 1200 m^2 de área, al cual se le realizó un pretratamiento). El contenido de paladio en el catalizador determinado por absorción atómica, fue de 0.72%. El área metálica fue determinada por quimisorción de CO y la dispersión obtenida fue de 30%. Tanto la preparación y caracterización de los catalizadores se encuentra con mayor detalle en el Capítulo III.

Las mediciones de actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio de 150 ml de capacidad con agitación magnética. Primeramente se adicionó al reactor 0.08 g de catalizador de Pd/C previamente reducido con 70 ml de una solución de clorobenceno (200 ppm en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 50:50). EL reactor fue cerrado iniciando la agitación durante un periodo

de 20 minutos antes de adicionarle el hidrógeno, que es el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio de adsorción del clorobenceno entre la solución y el catalizador. Mediante el análisis de la concentración de clorobenceno en la solución se observó que ésta permanece constante después de 20 min, lo que permitió suponer que se establece un equilibrio entre el clorobenceno adsorbido en la superficie y el que se encuentra en la solución. El reactor fue calentado a la temperatura de reacción y mantenido 10 minutos sin agitación y a presión atmosférica, antes de ser purgado cinco veces el sistema con hidrógeno (libre de oxígeno) a la presión de 2 kg/cm² y por último fue colocado a la presión de trabajo. La reacción se inicia en el momento que se empieza a agitar.

La preparación de la solución del clorobenceno en las diferentes mezclas de solventes, se realizó primeramente disolviendo el clorobenceno en el solvente orgánico y posteriormente se adicionó el agua, esto se hizo con la finalidad de que el clorobenceno se incorpore mejor a la mezcla. Cuando se uso agua como solvente, se mantuvo agitando la solución de clorobenceno durante 20 minutos para asegurar una buena incorporación del clorobenceno al agua.

El análisis de los productos de reacción se hizo tomando muestras a intervalos de tiempo y analizándolas en un cromatógrafo de gases HP-5890 Serie II, con detector de ionización de flama, usando una columna capilar Hewlett Packard Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone) 25 m x 0.2 mm x 0.33 μm de espesor de película. La identificación de los compuestos se efectuó en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas HP-GC/MS 5970.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los experimentos y en base a la identificación, sólo se detectó benceno como único producto de reacción.

Los resultados obtenidos al efectuar diversas reacciones a diferentes regímenes de agitación 80-1136 rpm (Figura 1), se encontró que en este intervalo, la actividad por sitio inicial (TOF_i) es independiente de la agitación (Tabla 1).

Para él calculo de la actividad por sitios (TOF) se hizo mediante la expresión matemática:

$$TOF = \frac{R \times N_0}{AST}$$

R = Velocidad mol/l s

No = Número de Avogadro
 AST = Átomos Superficiales Totales
 TOF = molécula/sitio s

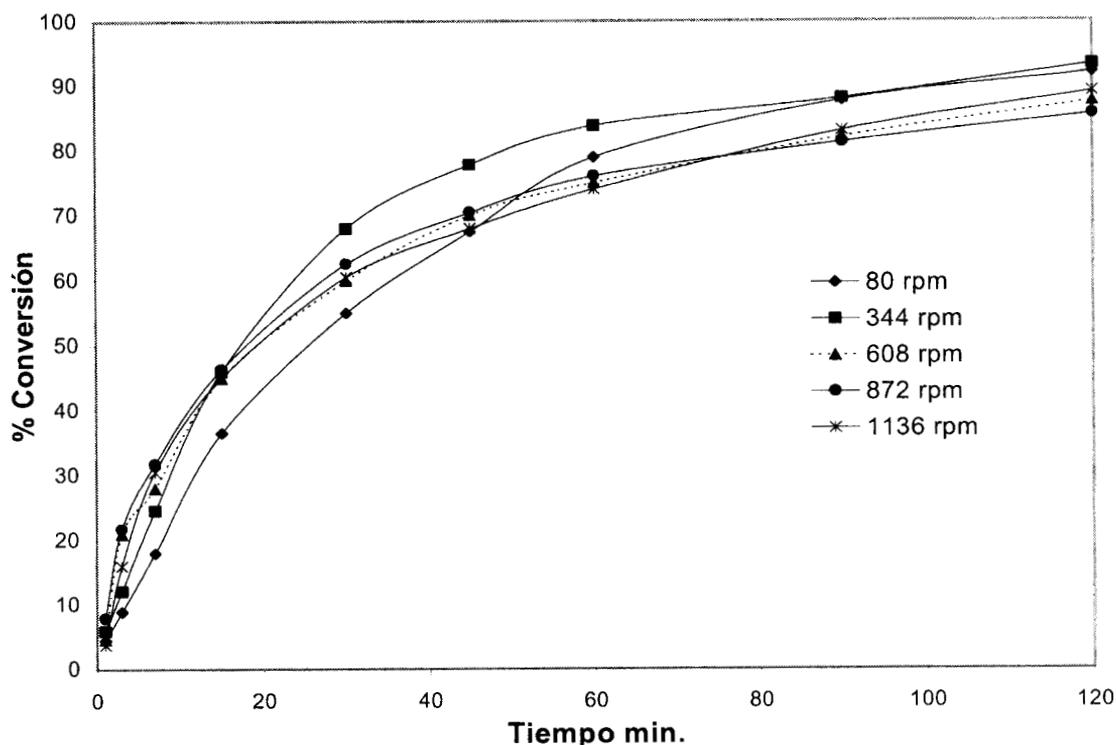


Figura 1. Efecto de las velocidades de agitación; $P_{H_2}=2 \text{ kg/cm}^2$, 0.08 g de Pd/C, $T=30^\circ\text{C}$, 0.5 ml de NH_4OH , 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de CIBz en MeOH/ H_2O 50:50

TABLA 1. Actividad por sitio inicial (TOF_i) a diferentes regímenes de agitación

Velocidad de agitación (rpm)	$\text{TOF}_i \times 10^2$ (molécula/sitio s)
80	6.27
344	8.27
608	6.55
872	11.08
1136	5.37

$P_{H_2}=2 \text{ kg/cm}^2$, 0.08 g de Pd/C, $T=30^\circ\text{C}$, 0.5 ml de NH_4OH , 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de CIBz en MeOH/ H_2O 50:50

Para el cálculo de la velocidad inicial (R_i), se realizó en base a la pendiente de la gráfica de conversión contra tiempo.

$$R_i = C_0(dx/dt)_{t \rightarrow 0}$$

Dicho cálculo de las velocidades iniciales se tomó el valor corregido, a un minuto por regresión lineal, tomando los % de conversión a 0, 1 y 3 min.

Las reacciones posteriores del estudio de la cinética de la hidrodechloración catalítica del clorobenceno se realizaron a velocidades de agitación de 872 rpm.

En la Tabla 2 son reportados las velocidades iniciales para la hidrodechlorinación en función de la masa del catalizador a 30°C de temperatura y 2 kg de presión.

TABLA 2. *Velocidad inicial de la hidrodechloración del clorobenceno en función de los gramos de catalizador*

<i>Pd/C (g)</i>	<i>Vi [mol/g s] x10⁶.</i>
0.04	0.87
0.08	1.38
0.12	2.97
0.16	3.33

P_{H₂}=2 kg/cm², 0.08 g de Pd/C, T=30°C, 0.5 ml de NH₄OH, 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de ClBz en MeOH/H₂O 50:50

La gráfica del inverso de la velocidad inicial contra el inverso de la masa del catalizador, se encontró tener una línea recta con intercesión en el origen, se determinó que la velocidad de reacción aumenta linealmente con la masa del catalizador (Figura 2). Por lo que en el rango de 40 a 160 mg y velocidad de agitación de 872 rpm, nos indica que la velocidad de reacción viene controlada únicamente por el proceso químico y que los datos cinéticos no dependen de los fenómenos de transporte.

En la Figura 3 se presenta la gráfica del log Ri en función de log C_{ClBz} para dos rangos de concentraciones. Para concentraciones mayores de 200 ppm de clorobenceno, el orden de reacción tiene valores menores de 1, en este caso se presenta como una inhibición, ya que la velocidad disminuye dramáticamente como consecuencia del envenenamiento que sufre el catalizador debido al cloro proveniente de la reacción, mientras que a concentraciones por debajo de los 200 ppm, la reacción es de primer orden, ya que la concentración de cloro no limita la velocidad de reacción, éste orden concuerda con lo reportado en la literatura [6].

Con respecto a la presión de hidrógeno, la reacción se llevó a cabo a presiones de 0.8 a 3 kg/cm². Como se muestra en la Tabla 3, la presión de hidrógeno no tiene efecto en la actividad por sitio a la temperatura de 30°C. La independendencia de la presión de hidrógeno en la velocidad a las condiciones de reacción, permiten suponer que durante la reacción la

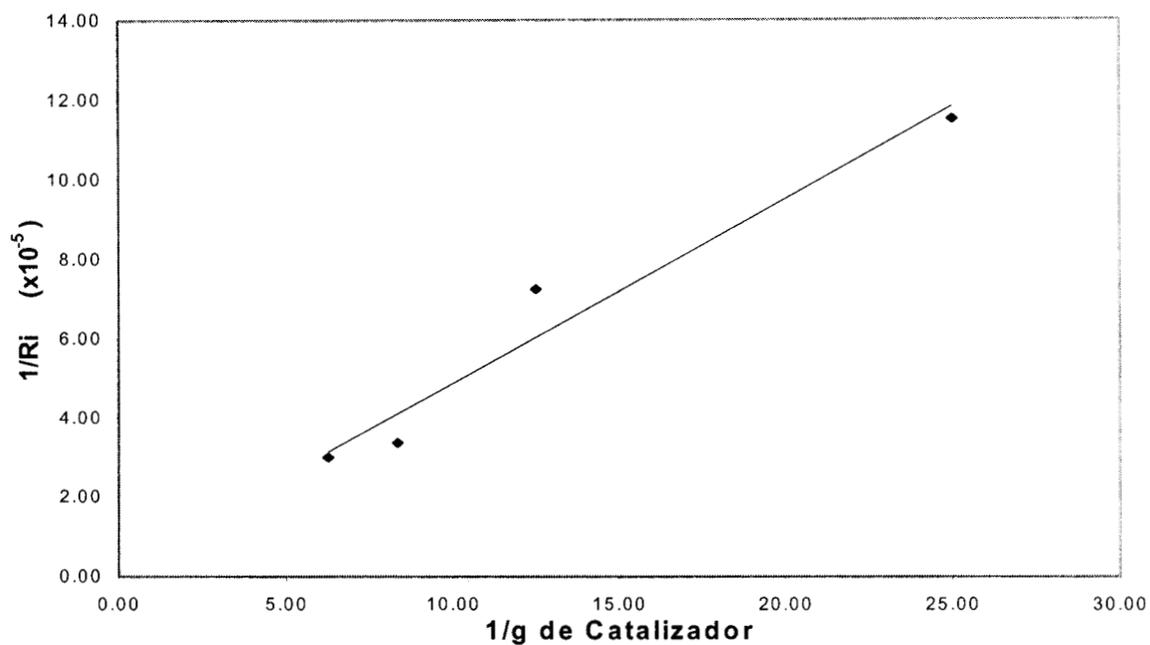


Figura 2. Efecto de la masa del catalizador en la hidrogenación del clorobenceno: $P_{H_2}=2$ kg/cm², 872 rpm, $T=30^\circ\text{C}$, 0.5 ml de NH_4OH , 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de ClBz en MeOH/H₂O 50:50.

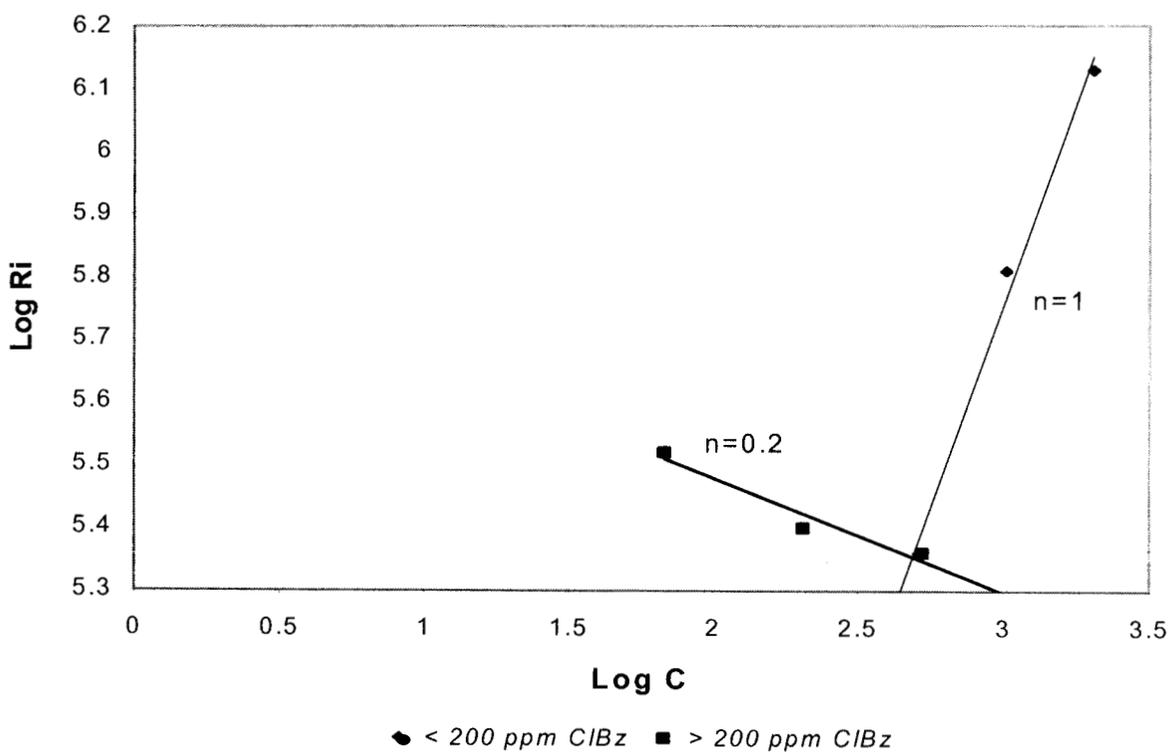


Figura 3. $\text{Log } R_i$ vs $\text{log } C$: con 0.08 g de Pd/C, $P_{H_2}= 2$ kg/cm², 872 rpm, $T=30^\circ\text{C}$, 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de ClBz en MeOH/H₂O 50:50

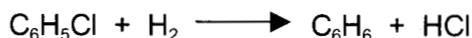
solución está saturada con hidrógeno. Por otra parte el orden cero indica que la superficie del catalizador se encuentra prácticamente cubierta con hidrógeno, en consecuencia el clorobenceno se encuentra adsorbido en la superficie residual inaccesible al hidrógeno y de forma débil ya que el orden es de uno. Por lo tanto, la velocidad de reacción será proporcional a la adsorción del clorobenceno en los sitios disponibles del metal. Sin embargo se ha encontrado experimentalmente que la adsorción del reactivo en el carbón contribuye de manera significativa en la velocidad de reacción y que ésta depende de la naturaleza química del soporte [7]. Nuestras observaciones coinciden con estos resultados. En la literatura han sido mencionados 2 posibles mecanismos para explicar la hidrodechloración en Pd/carbón [7]: a) migración de la especie clorobenceno del soporte al metal, donde reacciona con el hidrógeno adsorbido ó b) la reacción del clorobenceno en el soporte con los átomos de hidrógeno los cuales migran después de la adsorción disociativa en el metal.

TABLA 3. Actividad por sitio a diferentes presiones de hidrógeno

Presión de Hidrógeno kg/cm ²	Actividad Por Sitio (TOF _i) x10 ⁷ (molécula/sitio s)
0.8	1.59
1	1.57
2	1.41
3	1.96

*0.08 g de Pd/C, T=30°C, 0.5 ml de NH₄OH, 70 ml de solución
conteniendo 200 ppm de ClBz en MeOH/H₂O 50:50*

El efecto spillover de hidrógeno se ha estudiado ampliamente en varios metales y soportes [8,9], aunque en el soporte carbón no se conocen antecedentes. Sin embargo, un estudio mostró que el Pd/Al₂O₃ es mucho menos activo que el Pd/C en la hidrodechloración de tricloroetano a las mismas condiciones [7]. Esto muestra que no debe descartarse la contribución de la adsorción en el carbón en la velocidad de reacción en catalizadores Pd/C. El cloro liberado en la hidrodechloración pasa a formar el HCl en el medio de reacción, el cual



ha sido reportado que provoca la inhibición en la reacción [10]. Por tal motivo se adiciona una base para neutralizar el HCl, favoreciendo así la velocidad de reacción [11,12]. Como se puede ver en la Figura 4, la actividad por sitio para la reacción a la cual se le adicionan 0.015ml de NH₄OH (que es un poco más de la cantidad estequiométrica requerida para neutralizar todo el HCl formado) es la misma que para la reacción sin NH₄OH (Tabla 4),

además un efecto contrario a lo esperado se observa cuando la cantidad de NH_4OH es mayor (0.5ml), es decir, produce una inhibición de la velocidad de reacción. Estos resultados contrastan con lo reportado en la literatura, Hoke y col [13], reportaron que la base fue requerida para que se llevara a cabo la hidrodechloración catalítica de clorofenol sobre Pd/C, encontrando además que el NH_4OH fue superior a otras bases.

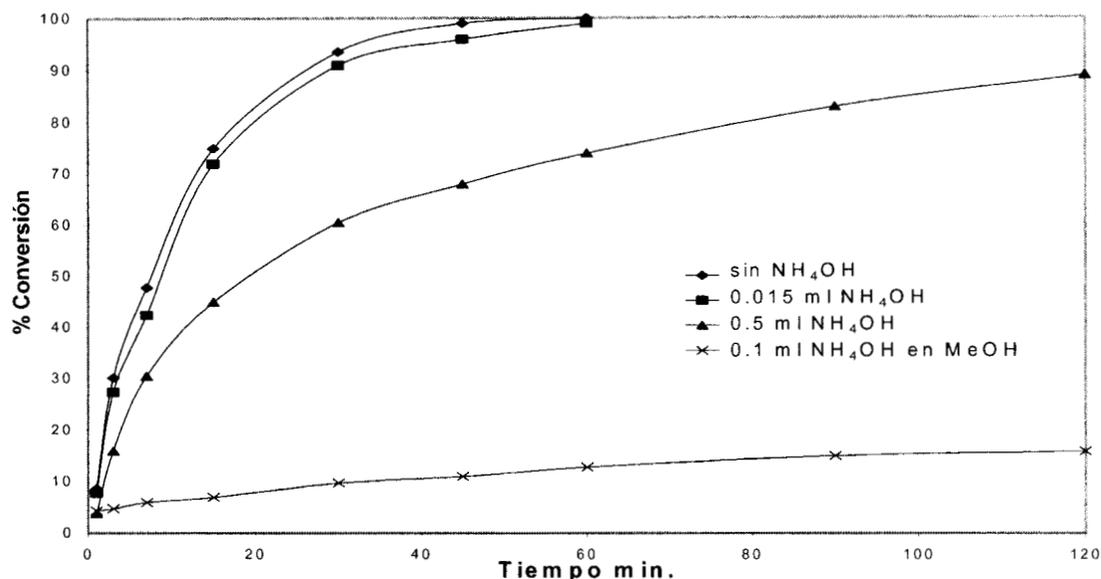


Figura 4. Efecto del NH_4OH : 0.08g de Pd/C, $P_{\text{H}_2} = 2 \text{ kg/cm}^2$, 872 rpm, $T = 30^\circ\text{C}$, 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de CIBz en MeOH/ H_2O 50:50

La adición de NH_4OH provoca una inhibición de la reacción, esta es más importante en MeOH que en la mezcla MeOH/ H_2O . Probablemente esto es debido a la formación de la sal NH_4Cl en la superficie del catalizador, la cual es más soluble en la mezcla MeOH/ H_2O que en MeOH por lo que la sal se adsorbe e inhibe los sitios activos del catalizador (Tabla 4).

TABLA 4. Actividad por sitio en función del NH_4OH

ml de NH_4OH	Actividad Por Sitio (TOF) $\times 10^1$ (molécula/sitios)
---	1.21*
0.015	1.09*
0.5	0.54*
0.1	0.61**

*en MeOH/ H_2O

** en MeOH

El solvente juega un papel importante en la reactividad. En la Figura 5 se grafica la

conversión en función del tiempo para los diferentes solventes empleados. Se observa que con solución acuosa se presenta la mayor actividad por sitio (Tabla 5), seguida de la mezcla metanol/agua (MeOH/H₂O) 50:50 y siendo el MeOH la mas baja. Esta diferencia en la reactividad puede ser debida a la mayor solubilidad del Cl⁻ proveniente de la reacción en medio acuoso. Para el caso de la mezcla etanol/agua (EtOH/H₂O) 50:50, la velocidad de reacción es mucho menor que la mezcla MeOH/H₂O, probablemente debido a la polaridad del etanol comparado con el MeOH.

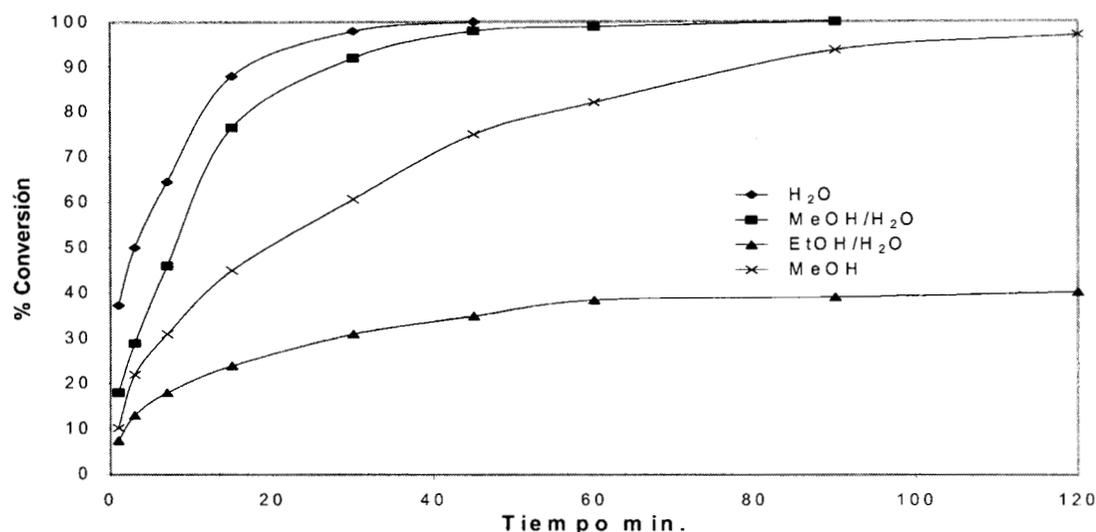


Figura 5. Efecto del solvente: 0.08 g de Pd/C, $P_{H_2} = 2 \text{ kg/cm}^2$, 872 rpm, $T = 30^\circ\text{C}$, 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de ClBz en diferentes mezclas de solventes.

TABLA 5. Actividad por sitio en función del solvente

Solvente	Actividad Por Sitio (TOF) $\times 10^1$ (molécula/sitios)
H ₂ O	5.22
MeOH/H ₂ O	2.52
EtOH/H ₂ O	1.42
MeOH	1.05

Hay dos cosas que considerar aquí, por una parte el cloruro proveniente de la reacción que es más soluble en solventes polares que en no polares, de tal manera que el cloruro se integra mejor a la solución disminuyendo así la inhibición, caso contrario sucede para solventes no polares. Por tanto tenemos que para el caso del solvente, la velocidad inicial disminuye de la siguiente manera: H₂O > MeOH/H₂O > EtOH/H₂O > MeOH > EtOH.

En la Figura 6 se muestra que la velocidad inicial incrementa con la temperatura, como era de esperarse. La energía de activación fue calculada en base al gráfico, donde la pendiente $-E_a/R$ es el valor de la energía de activación aparente siendo esta de 87.55 kJ/mol K.

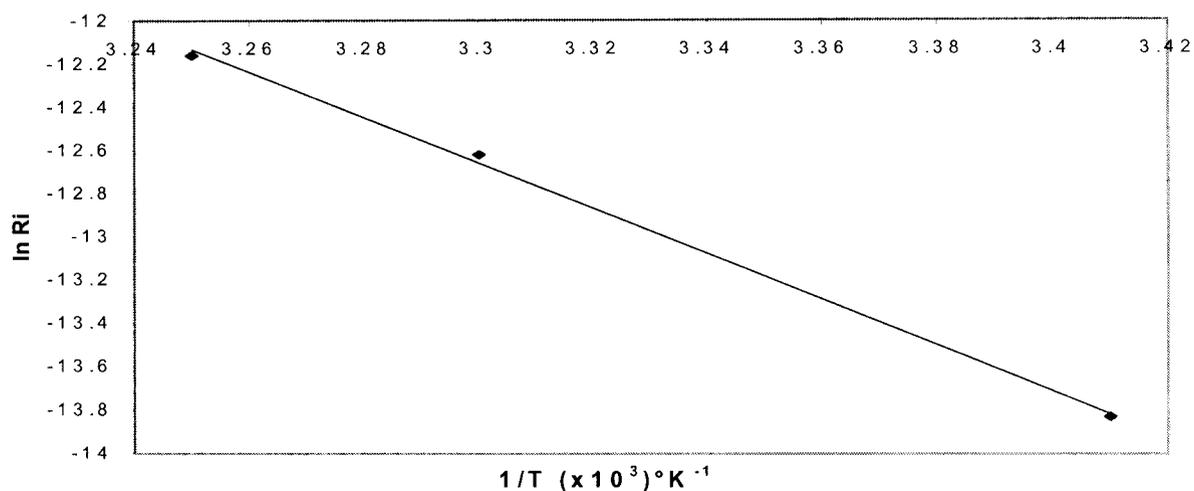


Figura 6. $\ln R_i$ vs $1/T$: con 0.08 g de Pd/C, $P_{H_2} = 2 \text{ kg/cm}^2$, 872 rpm, 70 ml de solución conteniendo 200 ppm de ClBz en MeOH/H₂O 50:50

5.4. DATOS CINETICOS OBTENIDOS

1. La velocidad inicial es independiente de la presión de hidrógeno (orden cero).
2. El orden con respecto al clorobenceno fue de uno.
3. Se encontró que la polaridad del solvente afecta a la velocidad inicial, teniendo el siguiente comportamiento: H₂O > MeOH/H₂O > EtOH/H₂O > MeOH > EtOH.
4. El soporte tiene un papel importante en la velocidad de reacción; a) por efecto de spillover del H₂ y b) por la adsorción del clorobenceno en el mismo.

5.5. BIBLIOGRAFIA

1. N. Surprenant, T. Nunno, M. Kravett, y M. Breton, Halogenated-Organic Containing Waste-Treatment Technologies, Noyes Data Corp., Prak Ridge, NJ (1985).
2. M. McGrath., Appl. Catal. B: Environ., **5**(3),(1995)N25.
3. J. N. Armor., Appl. Catal. B: Environ., **5**(3),(1995)N26.
4. G. W. Gribble., Environ. Sci. Technol., **28**,(1994)7.

5. M. P. Strier., Environ. Sci. Technol., **14**(1),(1980)28.
6. S. Chon y D. T. Allen., AIChE Journal., **37**(11),(1991)1730.
7. S. Kovenklioglu, Z. Cao y D. Shah., AIChE Journal., **38**(7),(1992)1003.
8. R. B. Levy y M Boudart., J. Catal., **32**(1974)304.
9. P. A. Sermon y G. C. Bond., Catal. Rev., **8**(2)(1973)211.
10. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., J Catal., **101**(1986)434.
11. E. N. Balko, E. Przybylski y F. Von Trentini., Appl. Catal. B: Environ., **2**(1993)1.
12. R. B. LaPierre, L. Gucci y W. L. Kranich., J. Catal., **52**(1978)230.
13. J. B. Hoke,A. G. Gary y E. N. Balko., Appl. Catal. B: Environ., **1**(1992)285.

CAPITULO VI: HIDRODECLORACION DE CLOROBENCENO EN MEDIO ACUOSO SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS Pt/C, Pd/C, Ru/C Y Rh/C

6.1. INTRODUCCION

Desechos de aceites, y desechos de aguas de las industrias contienen contaminantes peligrosos como hidrocarburos clorados. Estos compuestos no son degradados o hidrolizados en medio acuoso y pueden ser encontrados en el agua natural como también en el agua potable.

Una amplia variedad de métodos como la adsorción por carbón, tratamiento biológico, incineración, etc., han sido desarrollados para eliminar los hidrocarburos clorados. Sin embargo, cuando los procesos de oxidación son usados, la formación de compuestos más peligrosos son formados como dibenzofuranos clorados o dioxinas.

Los métodos de dehalogenación química han sido desarrollados como una alternativa para la disposición de semejantes compuestos. Entre ellos, la hidrodechloración catalítica es un importante proceso de tratamientos de agua de desechos, la disposición o reciclaje de hidrocarburos [1,2]. El ácido clorhídrico (HCl) formado es fácilmente separado y los hidrocarburos dehalogenados pueden ser reciclados.

El clorobenceno es frecuentemente escogido como un compuesto modelo para el estudio de la hidrodechloración catalítica, ya que este forma parte de los compuestos tóxicos. El estudio catalítico se ha llevado con metales nobles ya sea en fase gas [3,4] o líquido [5]. También se ha estudiado la actividad de los catalizadores bimetálicos [6].

En el presente trabajo es reportado la hidrodechloración de clorobenceno en medio acuoso sobre catalizadores de Pt/C, Pd/C, Rh/C y Ru/C bajo la presencia de presión de hidrógeno. Modificaciones a la actividad catalítica fueron inducidas por la adición de NH_4OH al medio de reacción o los ácidos HCl y H_2SO_4 . Se estudió también el efecto de la hidracina como agente reductor, como también la dispersión metálica, soporte y efecto del metal de transición.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. Preparación de catalizadores

Los catalizadores Pd/C, Pt/C, Ru/C, y Rh/C fueron preparados por impregnación del soporte carbón (Carbón GAC 1240, ELF Atochem de área superficial de 1200 m²/g). Mientras que los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pd/SiO₂ también fueron preparados por impregnación del soporte, la alúmina fue de Spheralite SCS-250, malla 230-270 con un área superficial de 250 m²/g, y la sílice fue de Ketjen F-2 de 380 m²/g. En el Capítulo III se describen los procedimientos de preparación de los catalizadores.

6.2.2. Caracterización

El contenido metálico fue variado y determinado por espectroscopia de absorción atómica. El área metálica fue determinada por quimisorción de CO a 70°C usando un sistema gravimétrico convencional, y el tamaño de la partícula por microscopía electrónica de transmisión (MET) (ver Tabla 1). En el capítulo III se explican con más detalle los métodos de caracterización.

Tabla 1. Caracterización de los diferentes catalizadores

Catalizador	% Metálico	% Dispersión	Tamaño de partícula (Å)	
			Quimisorción	MET
Pd/C-A	0.72	30	35	48
Pd/C-C	0.88	10	106	86
Pt/C	2.89	8	132	72
Ru/C	2.65	40	25	42
Rh/C	2.85	9	117	120
Pd/Al ₂ O ₃	0.98	7	151	102
Pd/SiO ₂	2.85	8	132	115
Pt/Al ₂ O ₃	1.0	13	78	58

6.2.3. Actividad catalítica

Las mediciones de actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio de 150 ml de capacidad con agitación magnética. El reactante fue clorobenceno de Aldrich (99.9%). Una mezcla de 70 cc de metanol y Agua (MeOH/H₂O) 50:50, y 200 ppm de clorobenceno fueron colocados en el reactor junto con 0.08 g del catalizador previamente reducido. Esta

mezcla fue mantenida bajo agitación por 20 min antes de introducir el hidrógeno. Después de este tiempo, se alcanza un equilibrio entre el clorobenceno adsorbido sobre la superficie del catalizador y en la solución [7]. El reactor se calentó a 30°C durante 10 minutos sin agitación y a presión atmosférica, posteriormente el reactor se purgo cuatro veces con hidrógeno y presionado a 2 bar durante el experimento. El inicio de la reacción es en el momento que se empezó a agitar. Se estudió el efecto de la presión de hidrógeno en la actividad a 0.8 y 2 bar, y la concentración de clorobenceno entre 200 ppm y 1% vol. El gráfico del recíproco de la velocidad inicial contra el recíproco de la masa del catalizador fue encontrado ser lineal para el rango de la masa de 40-160 mg y para una velocidad de agitación de 900 rpm. La velocidad de hidrogenólisis fue bajo control cinético dentro de este intervalo [8].

Las muestras fueron analizadas a varios tiempos de reacción para seguir el progreso de la secuencia de reacción. El análisis fue hecho en un cromatógrafo de gases HP-5890 Serie II Plus, con un detector de ionización de flama, usando una columna capilar Hewlett Packard Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Metil Silicone) de 25 m x 0.2 mm x 0.33 μ m. La actividad por sitio (TOF) fue reportada al máximo de conversión.

6.3. RESULTADOS

6.3.1. Efecto de la presión de hidrógeno y concentración del clorobenceno

En la Tabla 2 son reportadas las actividades por sitio (TOF_f) y las velocidades a la máxima conversión. En la Figura 1 esta ilustrado la conversión de clorobenceno en función del tiempo. El orden de la reacción en función del tiempo para el hidrógeno y clorobenceno fue 0.7 y 0.3 respectivamente.

Tabla2. Efecto de la presión de hidrógeno y concentración de clorobenceno en la actividad del catalizador Pd/C-A

Concentración de ClBz (ppm)	Presión (bar)	Conversión (%)	Tiempo (min.)	$V_f \times 10^7$ (mol/g s)	$TOF_f \times 10^2$ (moléc/sitio s)
200	0.8	100	45	1.41	0.69
1500	0.8	100	170	6.15	3.00
1500	2.0	100	120	5.60	2.73
2000	2.0	100	135	6.53	3.18
1% ¹	2.0	39	160	8.56	4.17

¹% volumen

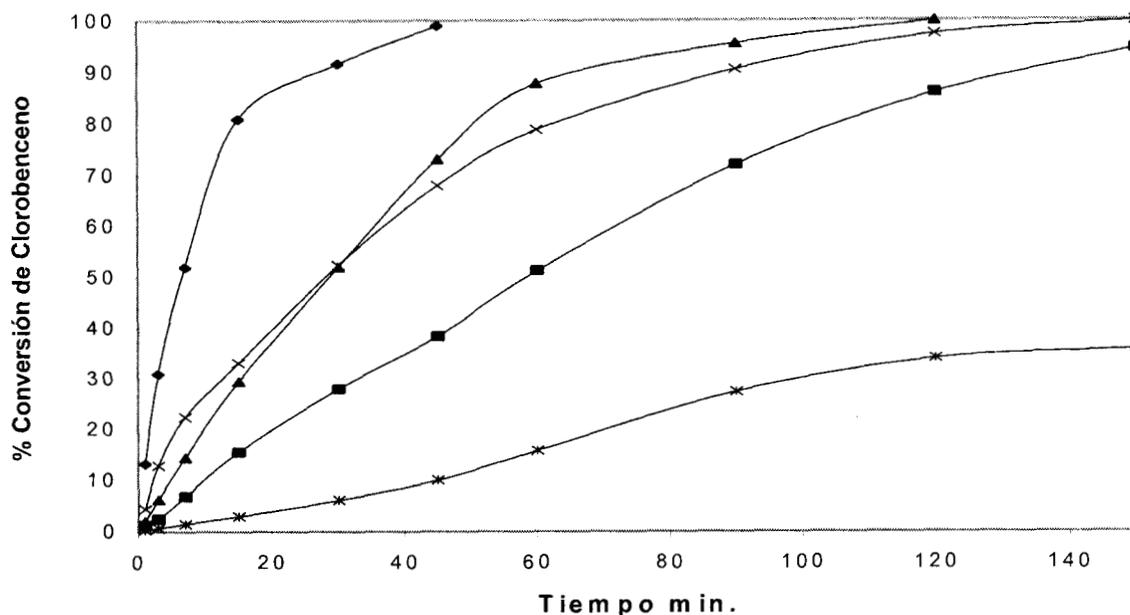


Figura 1: Efecto de la presión de hidrógeno y concentración de clorobenceno sobre el catalizador Pd/C-A: \diamond 200 ppm ClBz $P_{H_2}=0.8$ bar, \square 1500 ppm ClBz $P_{H_2}=0.8$ bar, \triangle 1500 ppm ClBz $P_{H_2}=2$ bar, \times 2000 ppm ClBz $P_{H_2}=2$ bar, $*$ 1 % vol. ClBz $P_{H_2}=2$ bar.

6.3.2. Efecto de la adición del NH_4OH

El efecto de la adición del NH_4OH en el medio de reacción es ilustrado en la Figura 2. A baja (200 ppm) y alta (1%) concentración de clorobenceno y en la relación estequiométrica de $NH_4OH/Clorobenceno$ de 1:1 y 1:2 respectivamente, no fue notable observar algún efecto en la actividad (TOF_f). Similar actividad fue observada sin NH_4OH en el medio de reacción como lo muestra en la Tabla 3. Sin embargo, un exceso de NH_4OH (1:50) produce una disminución importante en la actividad.

Tabla 3. Actividades para la hidrodecloración de clorobenceno en el catalizador Pd/C-A:
Efecto de la adición del NH_4OH

Concentración de ClBz (ppm)	NH_4OH (ml)	Conversión (%)	Tiempo (min.)	$V_f \times 10^7$ (mol/g s)	$TOF_f \times 10^3$ (moléc/sitio s)
200	-	100	45	1.08	5.25
200	0.01 ²	100	45	1.33	6.47
200	0.5 ³	95	160	0.55	2.66
1% ¹	1.7 ⁴	34	160	14.25	69.41
1% ¹	-	36	160	8.56	41.69

¹%vol, ²1:1, ³1:50, ⁴1:2 relación atómica Clorobenceno/ NH_4OH

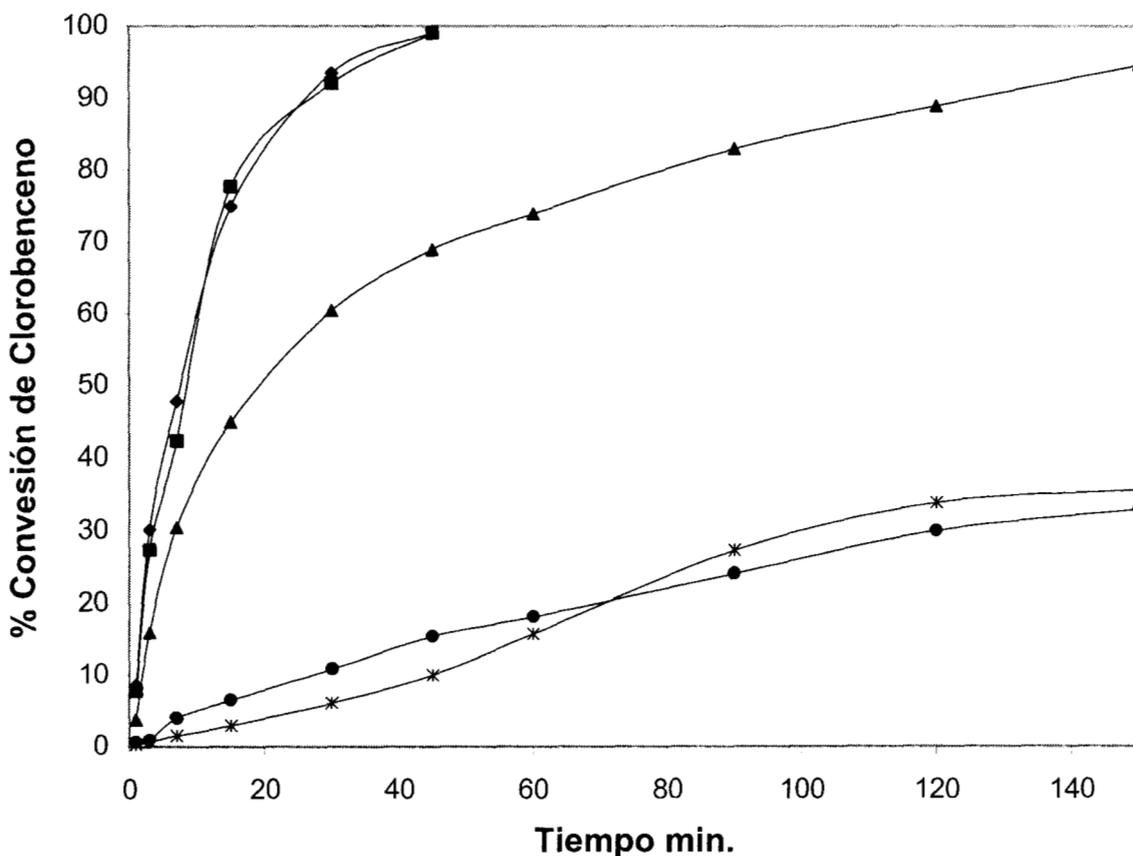


Figura 2: Efecto de la adición de NH_4OH en la hidrodechloración del clorobenceno sobre el catalizador Pd/C-A: \blacktriangledown 200 ppm ClBz sin NH_4OH , \blacksquare 200 ppm ClBz con 0.01 ml NH_4OH , \blacktriangle 200 ppm ClBz 0.5 ml NH_4OH , \ast 1 % vol. ClBz con 1.7 ml NH_4OH , \ominus 1 % vol. ClBz sin NH_4OH .

6.3.3. Efecto de la adición de HCl y H_2SO_4

El efecto de la adición de HCl a el medio de reacción (0.15 ml) bajo la presión de hidrógeno produce un incremento importante en la velocidad de reacción. Hay una transformación del 90% en tan solo 3 min. En este caso el HCl favorece la reacción y es observado un TOF_f de 41.92×10^{-2} molec/sitio s. Cuando la reacción fue llevada sin presión de hidrógeno, un efecto de HCl puede ser observado, el 25% del reactante fue transformado en 7 min, con esta conversión fue mantenida por los siguientes 24 h, y obteniendo un TOF_f de 4.93×10^{-2} moléc/sitio s como lo demostrado en la Tabla 4. El soporte de carbón y soporte de carbón en presencia de HCl no presenta alguna actividad. La adición de 0.05 ml de H_2SO_4 a la reacción produce una conversión de 3% en 1 h, y fue mantenido por las 24 h de monitoreo, el TOF_f fue de 0.06×10^{-2} moléc/sitio s.

Tabla 4. Actividades para la hidrodechloración del clorobenceno sobre el catalizador Pd/C-A: Efecto de la adición de HCl y H₂SO₄

Muestra	Presión de H ₂ (bar)	HCl (37%) (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Conversión (%)	Tiempo (min)	V _f x10 ⁶ (mol/g s)	TOF _f x10 ² (moléc/sitio s)
Carbón	2	-	-	-	-	-	-
Carbón	2	0.15	-	-	-	-	-
Pd/C-A	2	0.15	-	90	3	8.61	41.92
Pd/C-A	-	0.2	-	25	7	1.01	4.93
Pd/C-A	-	-	0.05	3	60	0.01	0.06

6.3.4. Efecto de la adición de hidracina

El estudio de hidracina como un agente reductor para la hidrodechloración del clorobenceno, fue adicionado 0.025 y 0.15 ml de hidracina al sistema de reacción sin la presencia de hidrógeno. Estos resultados son presentados en la Tabla 5. Para la baja y alta concentración de hidracina se obtuvieron las actividades (TOF_f) de 1.86 y 6.26 x10⁻³ moléc/sitio s respectivamente.

Tabla 5. Actividades para la hidrodechloración de clorobenceno sobre el catalizador de Pd/C-A: Efecto de la adición de hidracina.

Hidracina (ml)	Conversión (%)	Tiempo (min)	V _f x10 ⁷ (mol/g s)	TOF _f x10 ³ (moléc/sitio s)
0.025	6.0	45	0.38	1.86
0.15	20.2	45	1.28	6.26

6.3.5. Efecto de la dispersión

La actividad por sitio para el catalizador Pd/C al 10 y 30% de dispersión es 2.65 y 7.77x10⁻³ moléc/sitio s respectivamente, como se muestra en la Tabla 6. La conversión total de clorobenceno es alcanzada después de 45 min para el catalizador a 30% de dispersión, mientras en el catalizador a baja dispersión (10%), el 84% de conversión es alcanzado en 120 min. Estos resultados son presentados en la Figura 3.

Tabla 6. Efecto de la dispersión en la actividad para la hidrodechloración del clorobenceno en catalizadores de Pd/C.

Catalizador	Dispersión (%)	Conversión (%)	Tiempo (min)	V _f x10 ⁷ (mol/g s)	TOF _f x10 ³ (moléc/sitio s)
Pd/C-A	30	100	45	1.59	7.77
Pd/C-C	10	84	120	0.22	2.65

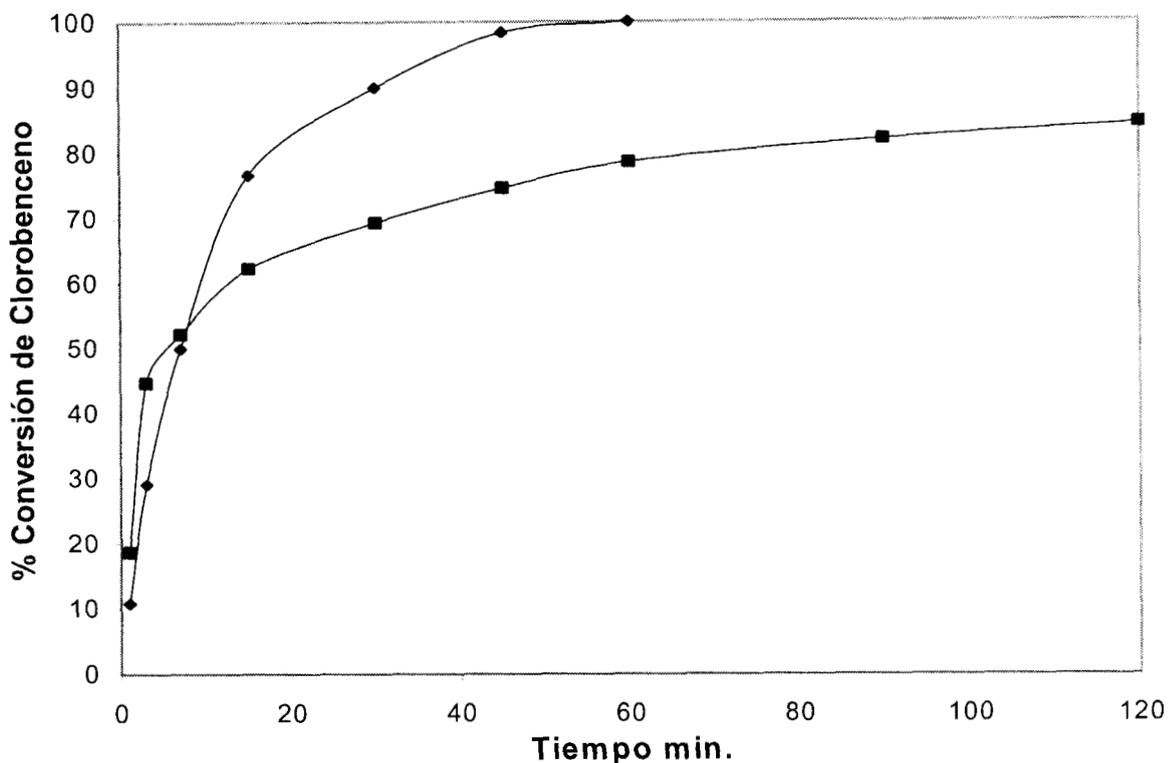


Figura 3: Efecto de la dispersión del paladio sobre la actividad para la hidrogenación del clorobenceno en catalizadores de \blacklozenge Pd/C-A (30%D) y \blacksquare Pd/C-C(10%D).

6.3.6. Efecto del soporte

El estudio del efecto del soporte fue llevado en tres catalizadores de paladio soportados sobre carbón, alúmina y sílica, mostrando similares dispersiones (10-6%), los resultados son ilustrados en la Figura 4. El catalizador de Pd/Al₂O₃ mostró la actividad más alta por sitio, 32.22×10^{-3} moléc/sitio s, seguido por Pd/SiO₂ (9.16×10^{-3} moléc/sitio s) y Pd/C (2.65×10^{-3} moléc/sitio s) como lo mostrado en la Tabla 7.

Tabla 7. Efecto del soporte en la actividad para la hidrogenación de clorobenceno sobre catalizadores de Pd

Catalizador	Dispersión (%)	Conversión (%)	Tiempo (min)	$V_f \times 10^7$ (mol/g s)	$TOF_f \times 10^3$ (moléc/sitio s)
Pd/C-C	10	84	120	0.22	2.65
Pd/SiO ₂	8	100	30	1.97	9.16
Pd/Al ₂ O ₃	7	84	90	2.08	32.22

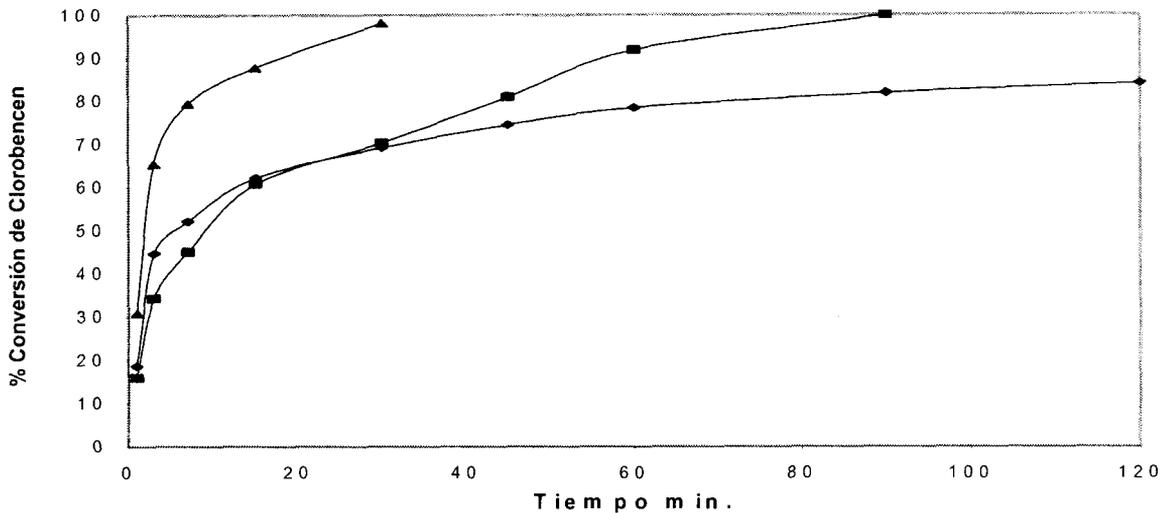


Figura 4: Efecto del soporte sobre la actividad para la hidrodecloración del clorobenceno en catalizadores de \diamond Pd/C-C (10% D), \boxplus Pd/Al₂O₃ (6% D), \triangle Pd/SiO₂ (7% D).

6.3.7. Efecto del metal

La actividad para la hidrodecloración de clorobenceno fue determinada para Pd, Pt, Ru y Rh soportados sobre carbón, la conversión del reactante en función del tiempo es ilustrada en la Figura 5. El catalizador de Pd/C-A mostró la más alta actividad mientras que para el catalizador de Pt/C correspondió a la más baja, el mismo comportamiento mostrado por 5%Pt/C y el catalizador 1%Pt/Al₂O₃. Los catalizadores de Rh/C y Ru/C mostraron valores en la actividad de 3.53 y 1.47×10^{-3} moléc/sitio s respectivamente. El catalizador de Ru/C mostró un particular comportamiento, fue muy baja su actividad en los primeros 7 minutos, y un incremento fue observado en la actividad después de este tiempo, consiguiendo una total transformación a los 90 min. Para el catalizador de Rh/C, el 63% de transformación fue alcanzada a los 120 min (Tabla 8).

Tabla 8. Efecto del metal en la hidrodecloración del clorobenceno

Catalizador	Dispersión (%)	Conversión (%)	Tiempo (min)	$V_f \times 10^7$ (mol/g s)	$TOF_f \times 10^3$ (moléc/sitio s)
Pd/C-A	30	100	45	1.59	7.77
Pd/C-C	10	84	120	0.22	2.65
Pt/C	8	4	120	0.01	0.01
Ru/C	40	100	90	1.96	1.47
Rh/C	9	63	120	0.83	3.53

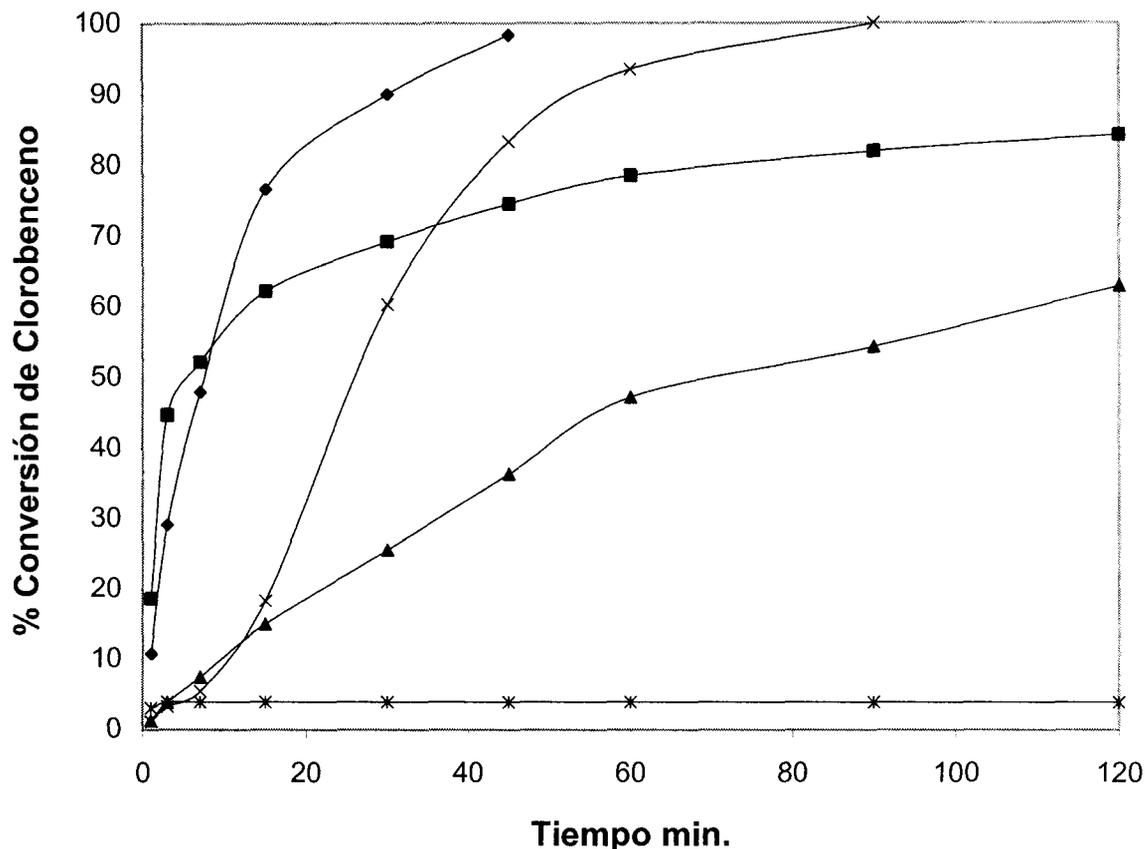


Figura 5: Efecto del metal en la actividad para la hidrodechloración del clorobenceno sobre catalizadores de \diamond Pd/C-A, \square Pd/C-C, \triangle Rh/C, \times Ru/C, $*$ Pt/C

6.4. DISCUSION

En un trabajo previo en catalizador de Pd/C se encontró que la velocidad inicial es independiente de la concentración de hidrógeno, entonces se asumió un orden cero. Con respecto al orden de reacción del clorobenceno se obtuvo de primer orden [9]. En el presente trabajo observamos un orden en función del tiempo de 0.7 y 0.3 para el hidrógeno y clorobenceno respectivamente, los cuales difieren de los ordenes inicial previamente reportados. Esto significa que con la evolución de la reacción (y por tanto el incremento de la concentración de los productos) la dependencia de la reacción sobre hidrógeno es incrementada (Tabla 2).

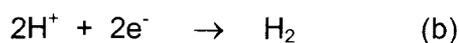
En la hidrodechloración en medio acuoso, la adición de una base se hizo con la finalidad de neutralizar el HCl formado en la reacción, el NH_4OH ha presentado los mejores resultados [10,11]. Se ha reportado que en ausencia de una base, la reacción no ocurre. Sin

embargo, esto no se observó en el presente estudio. En la Figura 2, fue observado que la transformación total de 200 ppm de clorobenceno fue alcanzada en 40 min, en presencia de una cantidad estequiométrica de NH_4OH para neutralizar el HCl, la misma actividad fue obtenida con la ausencia de la base. Un exceso de NH_4OH disminuye la actividad alcanzando una conversión de 95% en 160 min. El mismo comportamiento es observado a concentraciones más altas de clorobenceno (1%). Como es mostrada la reacción puede ser llevado sin la presencia de una base (Figura 2), el exceso de NH_4^+ , que se deposita sobre la superficie del metal, inhibe la reacción.

La adición de HCl en la reacción mostró un importante mejoramiento en la actividad. De la Tabla 4, observamos que la conversión total fue obtenida en solo 3 min. (TOF_f de 41.92×10^{-3} moléc/sitio s), mientras que en ausencia de HCl para el mismo catalizador el TOF_f obtenido fue más bajo (0.69×10^{-2} moléc/sitio s, Tabla 2). Cuando la adición de HCl se hizo en ausencia de hidrógeno, una conversión del 25% es alcanzada en 7 min, y este es estable después de 24 h (TOF_f de 4.93×10^{-2} moléc/sitio s). Usando el soporte carbón no se observó reacción (ver Tabla 4). Así es claro que el metal juega un importante papel en la hidrodechloración.

Semejantes resultados no pueden ser explicados por una adsorción irreversible del clorobenceno sobre el catalizador, ya que la desaparición del clorobenceno puede solamente ocurrir sobre la fase metálica del Pd (Tabla 4), y por el otro lado, en nuestras condiciones experimentales casi 8×10^{19} moléculas del clorobenceno son eliminadas de la solución cuando solamente 3.3×10^{18} átomos de Pd son accesibles.

Ya que la reacción ocurre en ausencia de hidrógeno, uno puede suponer que el hidrógeno proveniente del HCl esta actuando en la reacción. En el medio de reacción (MeOH/ H_2O 50:50) el HCl puede ser disociado y una reacción oxido-reducción podría explicar los resultados:



De hecho, tomando en cuenta el potencial redox, tal oxidación directa del Pd por el H^+ es improbable, aunque la oxidación de partículas metálicas pequeñas se incrementa comparada a las partículas grandes. En otra prueba es notorio que la reacción no pueda ocurrir en ausencia de hidrógeno en H_2SO_4 solución.

La adición de HCl en la conversión de clorobenceno implica la adsorción disociativa de clorobenceno sobre la superficie de paladio seguido por la eliminación de benceno, por hidrogenación de la especie bencilo.



o



La oxidación del Pd por el HCl es conocida ser una reacción muy lenta. La velocidad de reacción es mejorada en presencia de cloro [12]. Así la sorprendente actividad en la hidrodechloración del clorobenceno en ausencia de hidrógeno, podría ser el resultado de una adsorción disociativa del clorobenceno, el cual puede inducir la oxidación de las partículas metálicas por HCl. El hidrógeno de esta manera produce benceno y oxida al paladio como PdCl₄, el cual fue observado por UV-Vis en la solución de reacción. Semejante oxidación parcial de Pd puede también ocurrir en presencia de hidrógeno. Sin embargo en este caso el Pd⁺⁴ es reducido otra vez por el hidrógeno. Así la fase metálica es continuamente regenerada. Esta suposición podría explicar la más alta actividad en presencia de HCl y especialmente en comparación con la solución de H₂SO₄ la cual presenta un efecto de inhibición.

La hidracina es considerada como un buen reductor para la dehalogenación de compuestos orgánicos [1,13]. Los resultados de la hidrodechloración usando hidracina como agente reductor en vez de hidrógeno, en el catalizador de Pd/C-A, mostró una actividad por sitio más baja que el observado cuando el hidrógeno es usado como reductor (Tabla 6).

La diferencia en la dispersión no es notable para ver un efecto importante en la actividad [4]. Los catalizadores a 10% y a 30% de dispersión mostraron actividades por sitio de 2.65 y 7.77x10⁻³ moléc/sitio s respectivamente. Aunque como podemos ver la conversión total podría ser llevada más rápida con el catalizador de más alta dispersión.

No encontramos un importante efecto en la actividad por sitio para la hidrodechloración de clorobenceno, en paladio soportado sobre SiO₂, Al₂O₃ y C con dispersiones similares (7-10%). Sin embargo, los resultados mostraron una alta actividad por sitio en Pd/Al₂O₃. Observamos que la transformación total fue consumida en el siguiente orden, Pd/SiO₂>Pd/Al₂O₃>Pd/C.

El catalizador de Pd mostró una actividad inicial más alta para la hidrodechloración de clorobenceno que los otros metales probados (Pt, Rh y Ru). Estos resultados están de acuerdo con aquellos reportados en la literatura, que el paladio es el metal más activo para la hidrodechloración [1]. Harper y Kembal [14] en películas de Pt, Pd, Ni y W concluyeron que los metales que son buenos catalizadores en la hidrogenación del anillo

aromático, son los metales los cuales tienen menor actividad en la ruptura carbonohalogeno. Se ha reportado que la actividad en la hidrodécloración de clorobenceno en catalizadores de Metal/Poliámidas disminuye en el siguiente orden Pd>Rh>Pt [15] y el mismo orden fue observado para los sulfuros de los metales [16]. En el presente trabajo la actividad por sitio a la conversión total para la hidrodécloración en metales soportados en carbón disminuye en la secuencia Pd>Rh>Ru>Pt. Sin embargo, la transformación del reactante en función del tiempo difiere, siguiendo el siguiente orden: Pd>Ru>Rh>Pt. El Ru mostró un singular comportamiento, durante los primeros 7 minutos, no se detectó alguna reacción, sin embargo la conversión total se alcanzó en 90 min. Este comportamiento de Ru puede ser explicado por una fuerte adsorción del reactante o productos en la superficie del metal en los primeros minutos de la reacción. Conforme la reacción procede, los reactantes fuertemente adsorbidos y productos alcanzan un equilibrio y entonces son desorbidos de la superficie del metal y la reacción es iniciada.

El Pt mostró una baja actividad y esta se mantiene con la misma conversión por las 24 h de monitoreo. El comportamiento del Pt fue observado en un catalizador con alto contenido de metal (5%Pt/C) y en un catalizador en diferente soporte 1%Pt/Al₂O₃. En el estudio comparativo de hidrodesulfuración e hidrodécloración en catalizadores de metales de transición presulfurados, el catalizador de Pt mostró ser el metal más activo para la hidrodesulfuración mientras para la hidrodécloración la actividad fue pobre [16]. El Pt probablemente no activa al reactante o una desactivación debido a una adsorción irreversible de los reactantes o productos puede ocurrir desde el inicio de la reacción.

6.5. CONCLUSIONES

En la hidrodécloración de clorobenceno se encontró que el orden de reacción en función del tiempo inicial difiere de aquel observado en función del tiempo.

El papel del NH₄OH para neutralizar el HCl formado en la reacción no opera en nuestro sistema, la reacción puede ser completada sin amonio en el medio de reacción. Una inhibición de la reacción es observada en concentración alta de NH₄OH.

El importante incremento en la velocidad de reacción por HCl es explicado por una oxidación parcial de Pd promovido por el cloro proveniente de la adsorción disociativa de clorobenceno.

La actividad de la reacción es más baja usando hidracina que bajo presión de hidrógeno.

No se observó un efecto del tamaño de partícula para el catalizador de Pd, en la actividad por sitio de la reacción del clorobenceno. Sin embargo, los catalizadores a dispersión más alta convierte todo el reactante en menos tiempo que a bajas dispersiones.

El efecto del soporte observado en la actividad (TOF_f), para la hidrodecloración fue como sigue: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{C}$.

El paladio mostró ser el catalizador mas activo para la hidrodecloración mientras que el Pt fue el metal menos activo. La actividad por sitio para la conversión total observó en varios catalizadores estudiados siguieron el orden $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt}$.

6.6 BIBLIOGRAFIA

1. P.N. Rylander, Catalytic Hydrogenation over platinum Metals Academic Press, New York, 1967. Ch. 24
2. E. N. Balko, E. Przybylski y F. V. Trentini., Appl Catal. B: Environ., **2**(1993)1.
3. B. Coq, G Ferrat y F. Figueras., React. Kinet. Catal. Lett., **27**(1)(1985)157.
4. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., J. Catal., **101**(1986)434.
5. B. F. Hagh y D. T. Allen., AIChE Journal. **36**(5)(1990)773.
6. S.T. Srinivas, L. J. Lakshmi, N. Lingaiah, P.S. Sai Prasad y P. K. Rao., Appl. Catal., A: **135**(1996)L201.
7. S. Kovenklioglu, Z. Cao y D. Shah., AIChE Journal., **38**(7)(1992)1003.
8. E. N. Balko, E. Przybylski y F. V. Trentini., Appl. Catal. B: Environ., **2**(1993)1.
9. J.L. Benitez, G. Del Angel, React. Kinet. Catal. Lett., **66**(1)(1999)13.
10. J. B. Hoke, G. A. Gramiccioni y E. N. Balko., Appl. Catal. B: Environ., **1**(1992)285.
11. E.N. Balko, E. Przbylski, F.V. Trentini., Appl. Catal. B: Environ., **2**(1986)434.
12. M. Pourbaix, Atlas d'équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villards, Paris., (1963).
13. H. Furst, R.C. Berlo y S. Hooton., Chem. Rev., **65**(1965)51.
14. R. J. Harper y C. Kembal., Trans. Faraday Soc. **65**(1969)2224.
15. P. Dini, J. C. Bart y N. Giordano., J. Chem. Soc., Perkin Trans., **II**(14)(1975)1479.
16. J. Frimmel, M. Zdrzil, J. Catal., **167**(1997)286.

CAPITULO VII: EFECTO DEL GRUPO FUNCIONAL EN LA HIDRODECLORACION DE AROMATICOS CLORADOS EN Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C.

7.1 INTRODUCCION

Se ha estimado que aproximadamente 2000 compuestos de hidrocarburos clorados (CHC's) son liberados a la atmósfera, ya sea por el hombre o por causas naturales [1]. A nivel industrial se han encontrado más de 250 químicos orgánicos que son identificados en sus afluentes, varios de los cuales son considerados como un peligro para el medio ambiente [2]. Por ejemplo, los clorofenoles [3,4], dibenzofuranos [5], policlorados bifenílicos [6], etc., todos estos compuestos requieren de un manejo especial, ya que su mal manejo puede causar un riesgo en la contaminación de los mantos acuíferos. Los CHC's se han detectado tanto en agua natural como la potable, por lo que se ha considerado un problema ambiental, la sociedad científica ha tratado de resolver dicho problema [7,8].

Existe también una serie de compuestos que no solo tienen en su estructura átomos de cloro, sino que también pueden tener nitrógeno, azufre, oxígeno y otros átomos, algunos de estos compuestos son también tóxicos para el hombre. En la industria del petróleo específicamente en los procesos de refinación, por décadas se han usado para remover estos heteroátomos [9,10]. Sin embargo, se siguen buscando condiciones más favorables para la destrucción de los desechos industriales [11]. Para la destrucción de estos contaminantes, se han estudiado diferentes procesos siendo el más utilizado el de incineración, sin embargo este proceso tiene ciertas limitaciones en su efectividad [12]. Actualmente se están estudiando condiciones más moderadas, como lo es la hidroducloración catalítica en metales nobles especialmente paladio y rodio [13,14]. Esta técnica elimina la formación de productos más peligrosos como sucede con otros métodos, además de ser simple, segura y efectiva.

El objetivo del presente trabajo fue el estudio del efecto del grupo funcional en la actividad y selectividad de la hidroducloración catalítica del clorobenceno, el efecto del tipo de metal (Pd, Pt, Ru y Rh), el efecto del tamaño de partícula. Los compuestos utilizados para dichos estudios fueron; clorobenceno (ClBz), p-diclorobenceno (p-diClBz), p-clorotolueno (p-ClTol), p-clorofenol (p-ClFen), p-clorotiofenol (p-ClTio), p-cloroanilina (p-ClAni), p-cloronitrobenzeno (p-ClNit) y ester de metil p-clorobenzoico (emcb).

7.2. PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores fueron preparados por impregnación del soporte carbón (Carbón GAC 1240, ELF Atochem de 1200 m² de área). Para lo cual el soporte se le dio un pretratamiento antes de realizar la impregnación. En el Capítulo III se describe con mayor detalle el procedimiento de preparación de dichos catalizadores.

El contenido metálico de los diferentes catalizadores fue determinado por absorción atómica. El área metálica fue determinada por quimisorción de CO (ver Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización de los diferentes catalizadores

Catalizador	% Metálico	% Dispersión	No. Sitios Activos
Pd/C-A	0.72	30	1.24x10 ¹⁹
Pd/C-C	0.88	10	5.00x10 ¹⁸
Pt/C	2.89	8	6.88x10 ¹⁸
Ru/C	2.65	40	8.02x10 ¹⁹
Rh/C	2.85	9	1.41x10 ¹⁹

Las determinaciones de la actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio de 150 ml de capacidad con agitación magnética. Primeramente se adicionó al reactor 0.08 gramos de catalizador previamente reducido. Posteriormente se agregaron 70 ml de una solución conteniendo 200 ppm del compuesto en estudio en metanol/agua (MeOH/H₂O) 50:50. El reactor fue cerrado y se mantuvo en agitación durante un período de 20 minutos, antes de adicionarle el hidrógeno para asegurar un equilibrio entre el compuesto en solución y catalizador, transcurrido el tiempo el reactor fue calentado a la temperatura de reacción de 30°C y mantenido a esta temperatura durante 10 min. Posteriormente el reactor fue purgado 5 veces con hidrógeno a una presión de 2 bar, para eliminar cualquier presencia de aire en el sistema, y mantenido a esta presión durante todas los experimentos. La reacción se inicia en el momento en que se empieza a agitar.

La preparación de la solución del compuesto en estudio en la mezcla de MeOH/H₂O, se realizó primeramente disolviendo el compuesto en MeOH y posteriormente se adicionó el agua, esto se hizo con la finalidad de que el reactivo se incorpore mejor a la mezcla.

El análisis de los productos de reacción se hizo tomando muestras a intervalos de tiempo y analizándolas en un cromatógrafo de gases HP-5890 Serie II, con detector de ionización de flama, usando una columna capilar Hewlett Packard Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone) 25 m x 0.2 mm x 0.33 µm de espesor de película. La identificación de los

compuestos se efectuó en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas HP-GC/MS 5970.

Los compuestos clorados que se estudiaron fueron de la marca Aldrich: clorobenceno (99.9%), p-diclorobenceno (99%), p-clorotolueno (98%), p-clorofenol (99%), p-clorotiofenol (97%), p-cloroanilina (98%), p-cloronitrobenceno (99%) y ester de metil p-clorobenzoico (99%).

7.3 RESULTADOS Y DISCUSION

7.3.1. *Actividad catalítica del clorobenceno, p-diclorobenceno y p-clorofenol*

La actividad catalítica del catalizador de Pd/C-A en la hidrodecloración para diferentes moléculas se presenta en la Tabla 2. Se observa que la actividad inicial para el clorobenceno es ligeramente menor que la observada para el p-diclorobenceno, p-clorotolueno y p-clorofenol.

Tabla 2. *Actividad catalítica del Pd/C-A en la hidrodecloración de clorobenceno, p-diclorobenceno, p-clorotolueno, p-clorofenol*

	Clorobenceno	p-diclorobenceno	p-clorotolueno	p-clorofenol
Pd/C-A TOF, $\times 10^1$ moléc/sitio s	0.07	3.47	2.08	6.90

La adición de un grupo adicional al clorobenceno como son Cl⁻, CH₃ y OH⁻ presentan un efecto muy parecido y favorecen una mayor reactividad de la molécula con respecto al clorobenceno.

Bijan y col [15] reportaron la misma velocidad de hidrodecloración para el 1,2-diclorobenceno y clorobenceno en NiMo/ γ Al₂O₃. Sin embargo Balko y col [16] estudiaron la hidrodecloración de clorobenceno en Pd/C, encontrando que la velocidad de reacción disminuye conforme aumenta el contenido de cloro en el anillo aromático.

El anillo aromático es considerado como una molécula nucleofílica capaz de ceder densidad electrónica. La adición de sustituyentes como el Cl⁻, CH₃ y OH⁻ provocan un incremento en la densidad electrónica al anillo aromático, incrementando la reactividad hacia la hidrodecloración del p-diclorobenceno, p-clorotolueno y p-clorofenol.

7.3.2. Hidrodechloración de p-diclorobenceno en Pt, Pd, Ru y Rh

En la Tabla 3 se encuentra reportada la actividad por sitio inicial para la hidrodechloración catalítica de p-diclorobenceno en Pd para dos catalizadores de dispersión diferente. Se observa para la hidrogenación del p-diclorobenceno, que el catalizador de 30% de dispersión presenta una actividad ligeramente mayor que el que presenta 10%. En la Figura 1 se muestra la evolución de la concentración en función del tiempo. La transformación en función del tiempo es mayor para el catalizador que presenta una dispersión mayor, mostrando una transformación total a los 32 min, mientras que el catalizador de más baja dispersión (10%) es mucho más lenta, obteniéndose una transformación del 72% en 2 h de reacción. La reacción de p-diclorobenceno sigue un mecanismo consecutivo identificándose el clorobenceno y el benceno como productos.

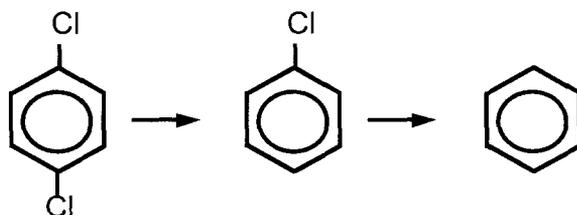


Tabla 3. Actividad catalítica de Pt, Pd, Ru y Rh soportados en carbón para la hidrodechloración de p-diclorobenceno

Catalizador	$V_i \times 10^6$ mol/g s	TOF _i × 10 ¹ moléc/sitio s	Selectividad (máx. conv.)(%)		t (min)
			ClBz	Bz	
Pd/C-A	7.12	3.47	-	100	75
Pd/C-C	2.66	3.20	4	96	120
Pt/C	0.13	0.11	100	-	120
Ru/C	1.18	0.08	-	100	120
Rh/C	2.63	1.12	6	94	120

clorobenceno (ClBz); benceno (Bz)

La diferencia en reactividad puede ser explicada por una inhibición provocada por el Cl⁻ producido en la reacción. El cloro actúa como un aceptor de electrones en los metales [17,18]. Es probable entonces que el cloro presente una adsorción preferencial en los sitios de alta coordinación presentes en los planos densos del Pd, catalizador de baja dispersión (10%), presentando una actividad menor en la hidrodechloración de p-diclorobenceno (ya avanzada la reacción). El catalizador de menor dispersión se ve menos afectado como se observa en la Figura 1a.

El catalizador de Pt presentó una muy baja conversión en la hidrogenación detectándose solamente clorobenceno, menos del 1%, la cual se mantuvo durante las 2 h en que se monitoreo la reacción (Figura 2a).

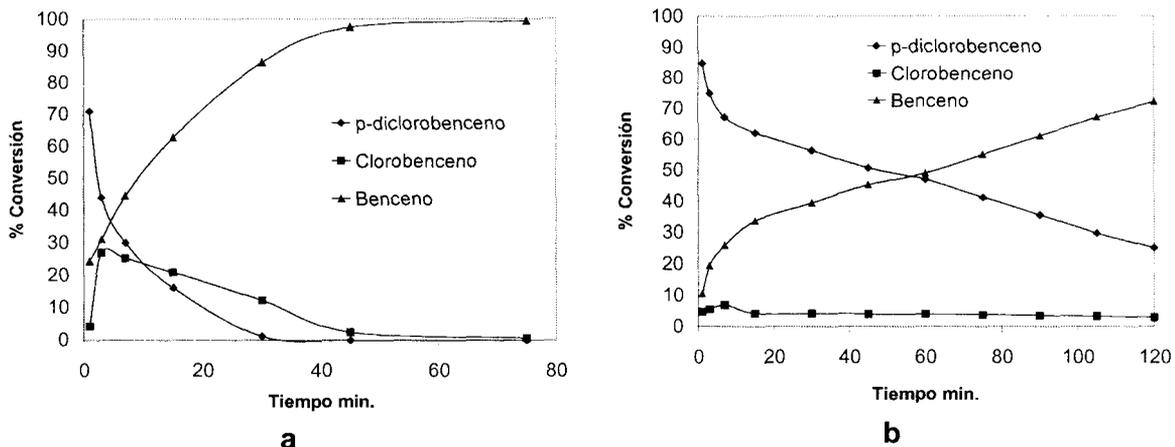


Figura 1. Efecto del tamaño de partícula en la hidrogenación del p-diclorobenceno; a) Pd/C-A y b) Pd/C-C

El Ru y Rh presentaron los mismos productos de reacción, clorobenceno y benceno, mostrados en las Figuras 2a y 2b. La actividad por sitio inicial que muestra el Rh/C es mayor que el Ru/C en un factor de 14, pero es menor que la que presentan los catalizadores de Pd (Tabla 3). Esta reactividad que se observa entre ellos es la misma que se observa en la hidrogenación de clorobenceno. El orden de reactividad en la hidrogenación de p-diclorobenceno en función del tiempo es el siguiente Pd >> Ru > Rh >> Pt.

Balko y col [16] encontraron que solamente el Pd tiene actividad catalítica, mientras que la actividad del Pt, Rh y Ru es prácticamente nula. Coq y col [17] observaron que el rodio presenta una actividad menor que el Pd, atribuyéndolo a una más grande inhibición de la superficie por el Cl.

La más baja reactividad del Pt, Rh y Ru puede explicarse ya sea por una fuerte inhibición del metal por la adsorción del cloro en la superficie del metal, o ésta puede deberse a una adsorción irreversible de los reactivos y productos.

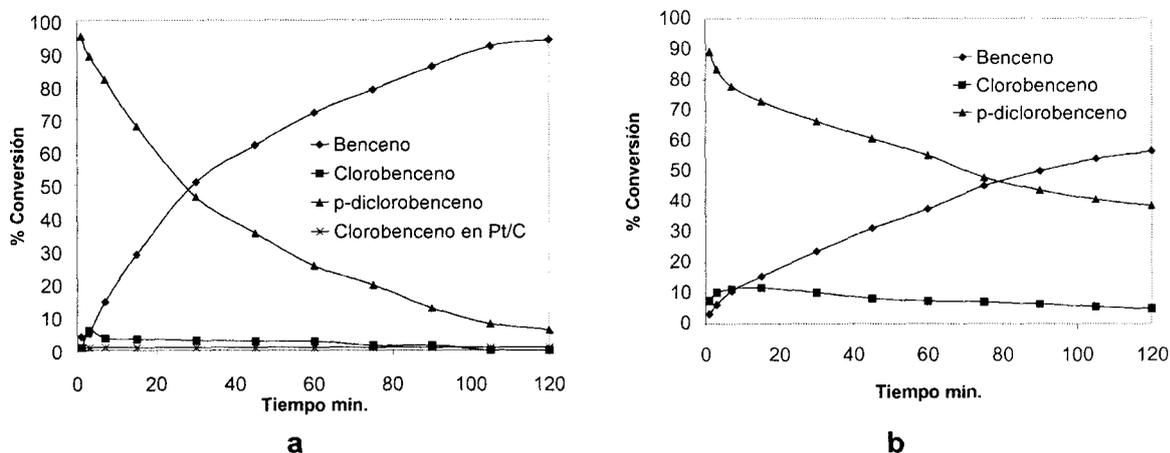


Figura 2. Hidrodechloración del p-diclorobenceno en a) Ru/C, Pt/C y b) Rh/C

La reacción de hidrodechloración del p-diclorobenceno presenta un mecanismo consecutivo como se menciona anteriormente, en todos los metales Pd, Rh, Ru y Pt. En la Tabla 3 se encuentra reportada la máxima conversión. La formación de benceno es obtenida en mayor proporción en los catalizadores de Pd/C-A y Ru/C con un 100 y 95% respectivamente. Esta mayor conversión hacia benceno en estos catalizadores corresponde a una mayor dispersión, ambos catalizadores presentan un 30 y 40% de dispersión. Mientras que los catalizadores de Pd/C-C (10%) y Rh/C (9%) de más baja dispersión presentaron menor conversión a benceno, 72 y 68 respectivamente.

7.3.3. Hidrodechloración de p-clorotolueno en Pt, Pd, Ru y Rh

En la Tabla 4 se encuentra reportada la actividad por sitio inicial para la hidrodechloración del p-clorotolueno en los catalizadores de Pd, Ru, Rh y Pt. En los catalizadores de Pd se observa un efecto de la dispersión. El catalizador de baja dispersión (10%) es más activo que el catalizador de mayor dispersión (30%), esto es aproximadamente 4 veces más en TOF_i . Este efecto es mayor que el que se observa para la hidrodechloración de p-diclorobenceno. La mayor actividad que presentan las grandes partículas puede ser atribuida al efecto que tiene el grupo $-CH_3$ en la molécula. La adición del grupo metilo aumenta la densidad electrónica del anillo aromático. Es probable que la adsorción de esta molécula en una superficie del metal, que presenta una alta coordinación como son las grandes partículas de paladio, favorezca una rápida desorción de la molécula, presentando así una alta actividad. Por otro lado, la transformación total se alcanza más rápido en el catalizador de más baja dispersión (Figura 3). El hecho que las grandes

partículas sean menos reactivas en la transformación en función del tiempo puede deberse a que, como se mencionó anteriormente, el cloro proveniente de la reacción el cual es considerada como una sustancia electrofílica se absorbe más fuertemente en los planos densos de las grandes partículas inhibiendo la velocidad de reacción.

Tabla 4. Actividad catalítica de Pd, Pt, Ru y Rh soportados en carbón para la hidrodechloración de p-clorotolueno.

Catalizador	$V_i \times 10^6$ mol/g s	TOF _i $\times 10^1$ moléc/sitio s	Selectividad (máx. conv.) (%)		t (min)
			Tol	MeCiHe	
Pd/C-A	4.26	2.08	100	-	45
Pd/C-C	7.10	8.56	100	-	120
Pt/C	0.79	0.69	100	-	90
Ru/C	2.22	0.17	20	80	90
Rh/C	3.20	1.37	70	30	90

tolueno (Tol); metilciclohexano (MeCiHe)

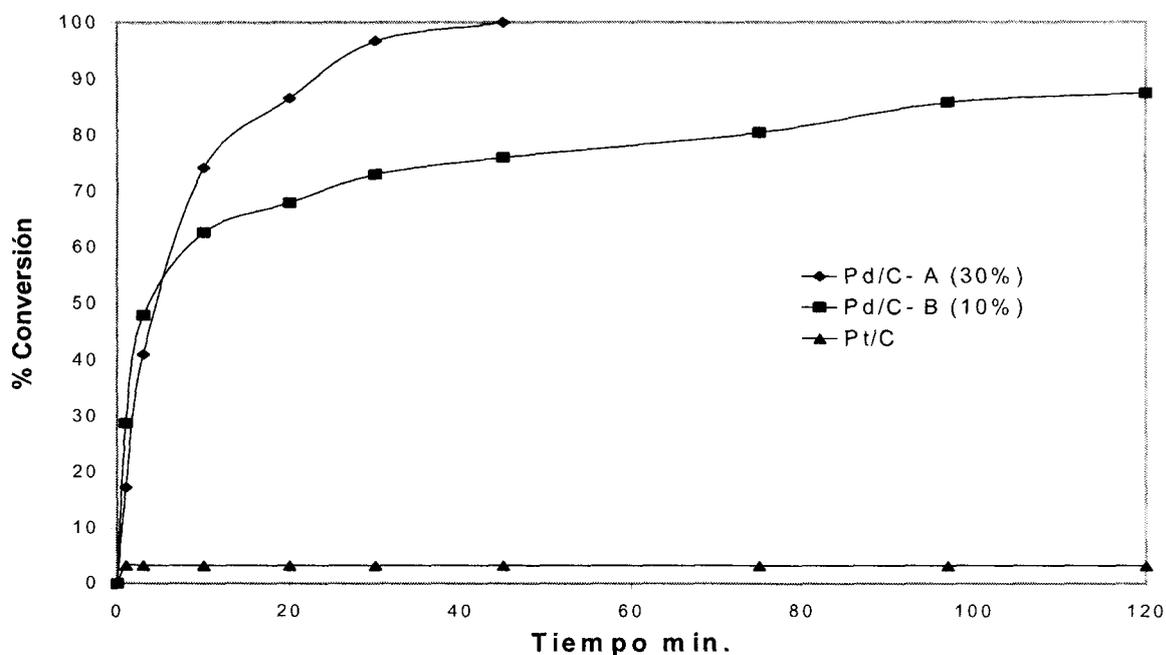


Figura 3. Efecto de la dispersión de la hidrodechloración de p-clorotolueno en Pd/C y Pt/C

La hidrodechloración de p-clorotolueno para el Pt/C tiene baja actividad, manifestándose durante las dos horas de monitoreo (Figura 3), presentándose el mismo comportamiento que en compuesto p-diclorobenceno.

La actividad por sitio que presentan los catalizadores Ru y Rh al inicio de la hidrodechloración de p-clorotolueno es mucho menor que la del paladio, sobre todo el Ru, el cual es casi inactivo, Tabla 4.

La hidrodechloración de clorotolueno sigue un mecanismo como el presentado en el siguiente esquema, cuyos productos obtenidos son tolueno y metilciclohexano. En los catalizadores de Pd/C y Pt/C el único producto obtenido es el tolueno. En los catalizadores de Ru y Rh además del tolueno en estos catalizadores se produce la hidrogenación del anillo aromático, obteniéndose metilciclohexano siendo con el Ru en donde se produce una mayor cantidad del producto hidrogenado, 76% (Figura 4). Como se observa el paladio y el platino no hidrogenan el anillo aromático.

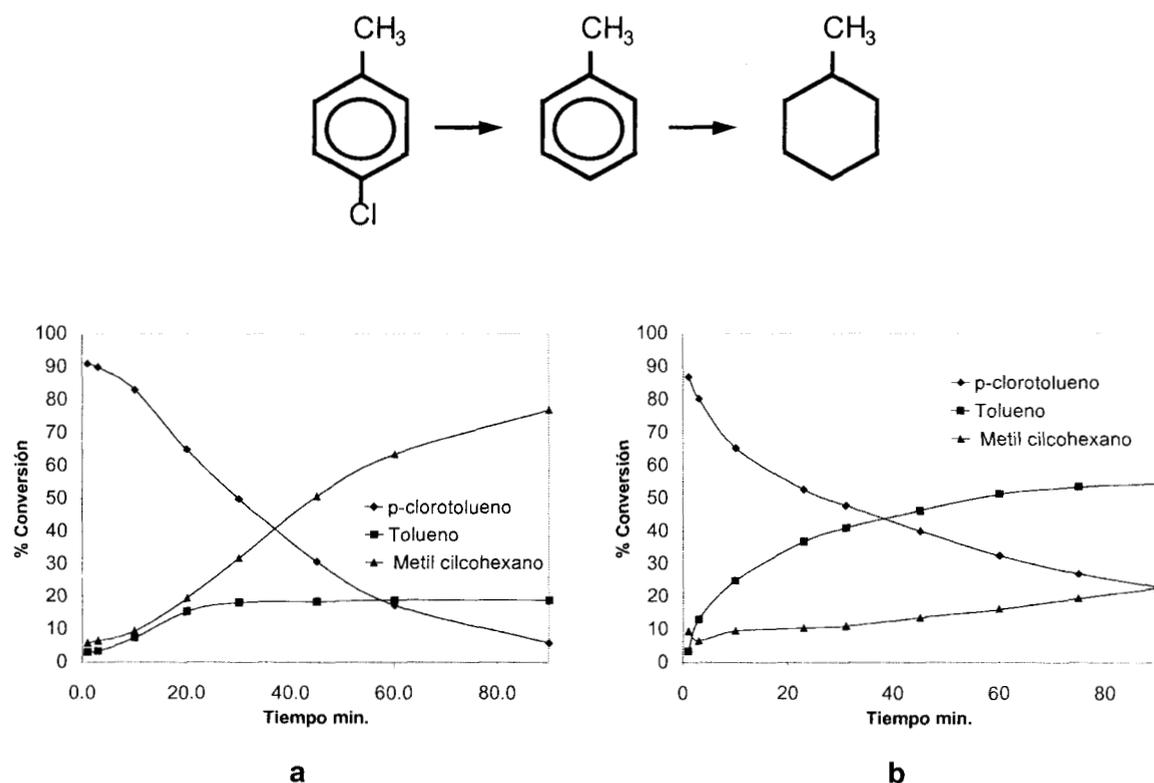


Figura 4. Hidrodechloración e hidrogenación del p-clorotolueno para los catalizadores de a) Ru/C y b) Rh/C.

7.3.4. Hidrodechloración del p-clorofenol en Pt, Pd, Ru y Rh

Los resultados de actividad por sitio para la hidrodechloración del p-clorofenol en Pd soportado en carbón se encuentran reportados en la Tabla 5. La actividad por sitio del catalizador Pd/C-C de más baja dispersión (10%) es mayor que la del catalizador Pd/C-A

de mayor dispersión (30%). Es decir que las grandes partículas son más activas. Este comportamiento del paladio en la hidrodecloración de p-clorofenol es muy parecido al que muestra el Pd en la hidrodecloración de p-clorotolueno, esto es que el efecto que causa la presencia del OH⁻ es similar al del CH₃ en el anillo aromático del clorobenceno. Como se mencionó para el caso del p-clorotolueno un enriquecimiento en densidad electrónica en la molécula, causa una disminución del tiempo de retención en una superficie de Pd de planos altamente densos, incrementando la actividad por sitio.

Tabla 5. Actividad catalítica de Pd soportados en carbón para la hidrodecloración de p-clorofenol

Catalizador	V _i x 10 ⁶ mol/g s	TOF _i x 10 ¹ moléc/sitio s	Selectividad (máx. conv.)(%)			t (min)
			Fen	ClBz	Bz	
Pd/C-A	14.16	6.90	71	-	29	90
Pd/C-C	7.41	8.92	69	-	31	90

fenol (Fen); clorobenceno (ClBz); benceno (Bz)

La actividad por sitio inicial que presenta el Ru y Rh es menor que la que presenta el paladio. Con respecto a la conversión del reactivo en función del tiempo, los catalizadores de paladio muestran una mayor actividad (Figura 5). Se obtiene una conversión total a los 30 min en el catalizador de 10% de dispersión y de aproximadamente 20 minutos en el de 30% de dispersión. En el catalizador de Rh se llega a una conversión total del 97% en 120 min, mientras que en el catalizador de Ru la conversión es de 90% en 120 min, Figura 6 y 7.

La selectividad que presenta el paladio en esta reacción de p-clorofenol esta reportada en la Tabla 5, y Figura 5. Los productos detectados en la reacción de p-clorofenol son el clorobenceno, fenol y benceno. Esta reacción sigue un mecanismo paralelo, obteniéndose fenol por un lado y clorobenceno por el otro. Así mismo se observa la formación de benceno como producto final a partir de una reacción competitiva entre el clorobenceno y fenol.

Se puede mencionar que la velocidad de hidrodecloración es mucho mayor en la primera y segunda etapa, que la reacción de hidrodeshidroxilación obteniéndose finalmente fenol en un 70% y benceno en 30% en ambos catalizadores de paladio.

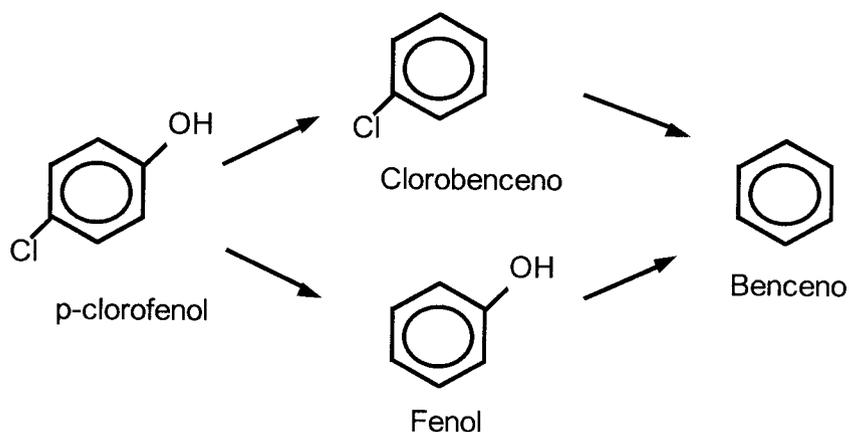


Tabla 6. Actividad catalítica de Ru y Rh soportados en carbón para la hidrodeshidroxilación de p-clorofenol.

Cat.	$V_i \times 10^6$ mol/g s	$TOF_i \times 10^1$ moléc/sitio s	Selectividad (máx. conv.)(%)					t (min)
			Fen	Bz	ClBz	CiHona	CiHol	
Pt/C	-	-	-	-	-	-	-	45
Ru/C	0.83	0.06	25	13	-	1	61	120
Rh/C	0.98	0.42	31	11	-	37	21	120

fenol (Fen); benceno (Bz); clorobenceno (ClBz); ciclohexanona (CiHona); ciclohexanol (CiHol)

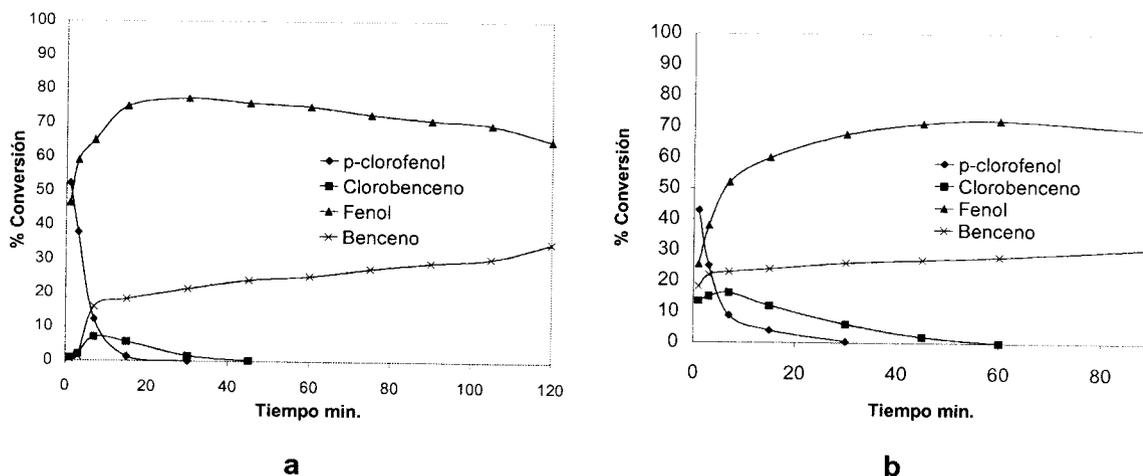


Figura 5. Hidrodeshidroxilación e hidrodeshidroxilación del p-clorofenol en a) Pd/C-A y b) Pd/C-C.

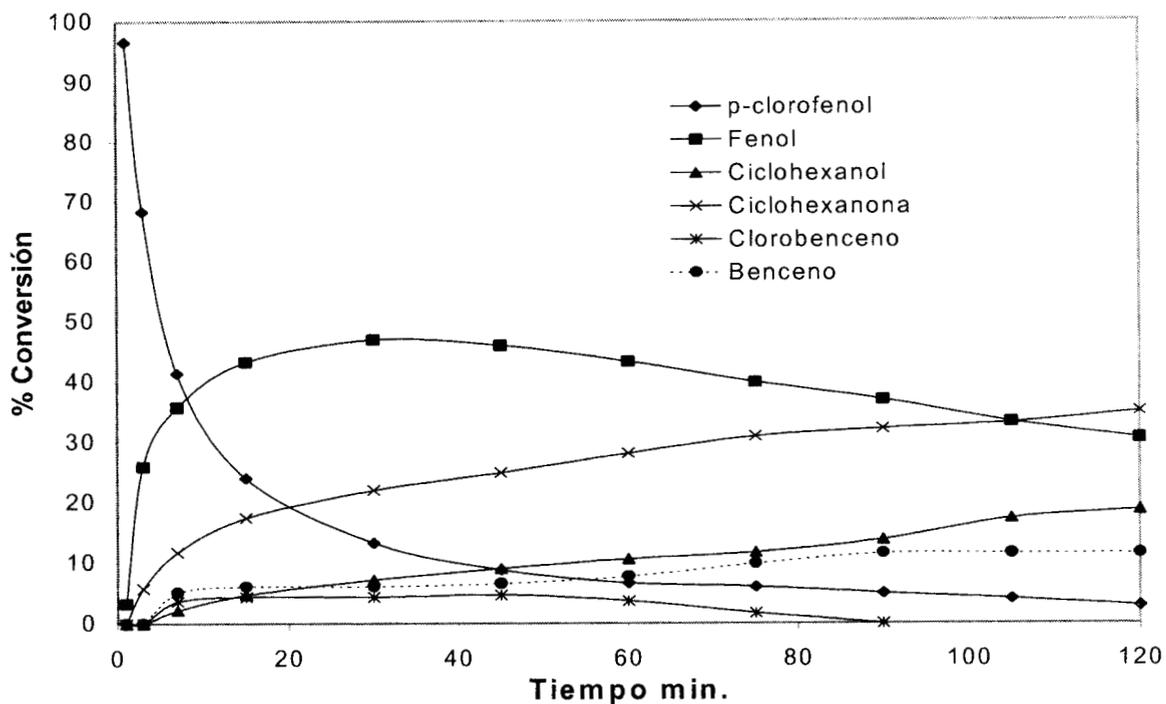


Figura 6. Hidrodechloración e hidrodeshidroxilación del *p*-clorofenol en Rh/C.

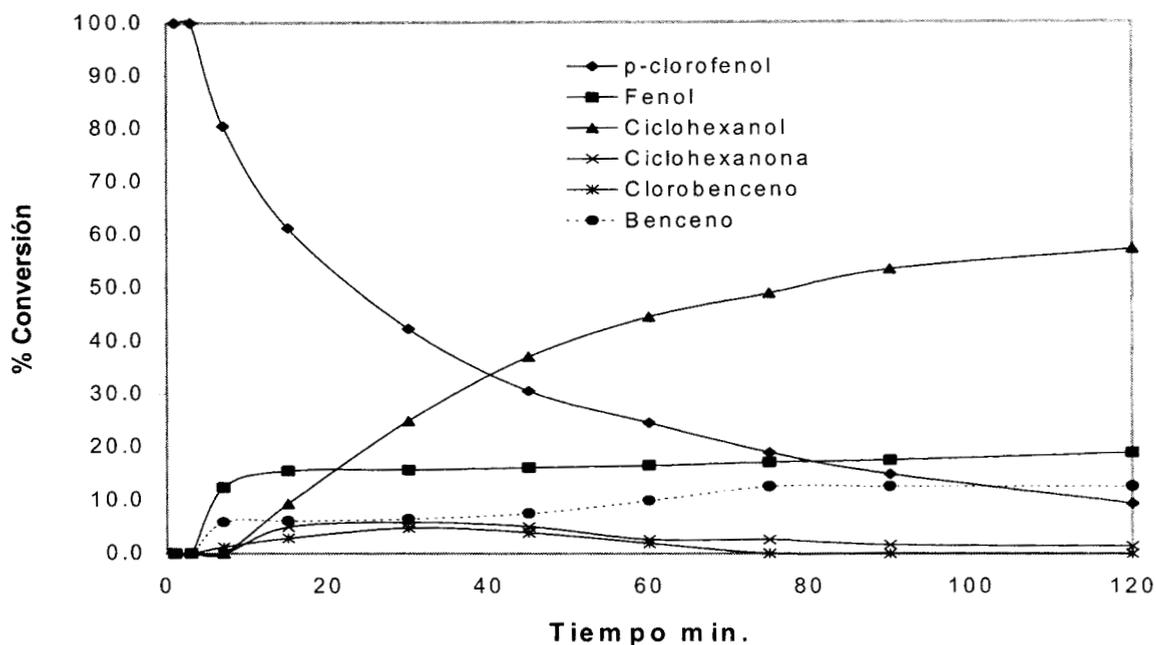
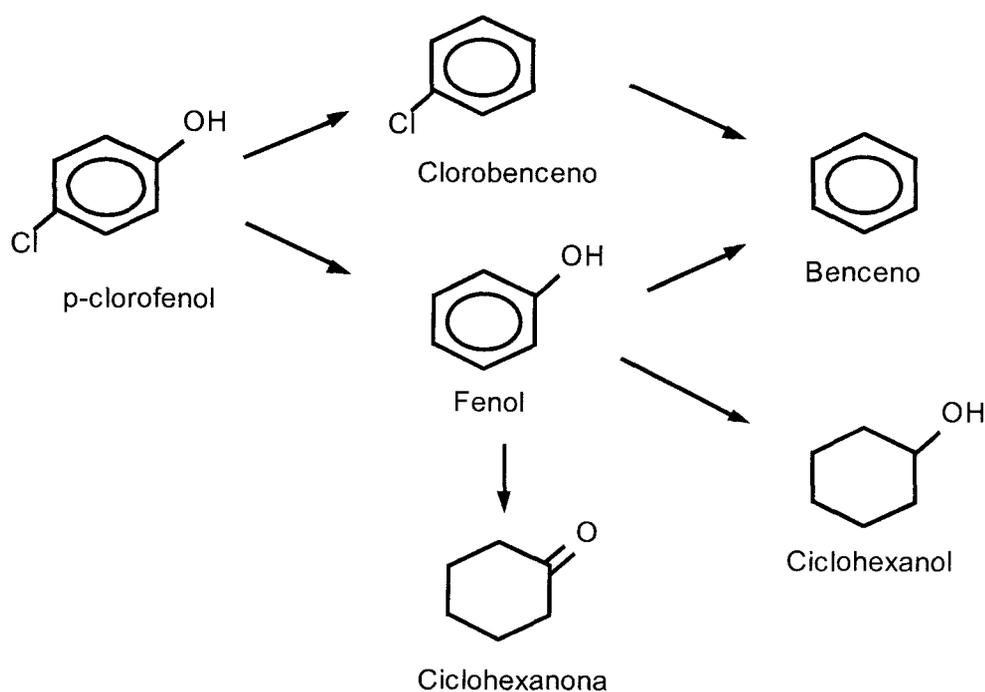


Figura 7. Hidrodechloración e hidrodeshidroxilación del *p*-clorofenol en Ru/C.

Esto contrasta con lo reportado por Hoke y col [19] quienes encontraron que en la hidrodechloración de clorofenol, la única reacción observada fue la hidrodechloración

(formación de fenol), esto a condicionado moderadas de presión y temperatura en medio básico empleando Pd/C al 5% como catalizador. Por el contrario Allen y col [20] empleando como catalizador NiMo/Al₂O₃ a temperaturas entre 225-275°C, reportaron la formación simultánea de la hidrodeshidroxilación e hidrodeshidroxilación del clorofenol, siendo la velocidad de hidrodeshidroxilación de clorofenol dos ordenes de magnitud mayor, mientras que en este caso encontramos que es 58 veces mayor (1.38×10^{-5} y 2.37×10^{-7} mol/g s respectivamente).

En los catalizadores de Ru y Rh se observa un cambio en el patrón de selectividad obteniéndose además de los productos mencionados, productos de hidrogenación del anillo aromático. Contrariamente al catalizador del Pd la formación del intermediario clorobenceno a partir de la reacción de hidrodeshidroxilación es disminuida produciéndose principalmente la reacción de hidrodeshidroxilación obteniéndose fenol. En ambos catalizadores Ru y Rh se favorece la hidrogenación del anillo aromático. En el catalizador Ru la hidrogenación del anillo aromático produce principalmente ciclohexanol mientras que en Rh la ciclohexanona es el producto principal, además del ciclohexanol.



El catalizador de Pt/C tuvo baja conversión para el p-clorofenol, observándose trazas de producto de la hidrodeshidroxilación, por lo que se considera que hay una fuerte adsorción ya sea de los productos o el reactivo, así como de un envenenamiento en los primeros minutos de reacción por compuestos clorados en la superficie metálica, tal como lo explica Coq [17].

7.3.5. Hidrodechloración del ester de metil-p-clorobenzoico, p-clorotiofenol, p-cloroanilina y p-cloronitrobenzeno en Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C

Para los siguientes compuestos los cuales presentan una mayor polaridad, manifiestan también una fuerte adsorción en la superficie del catalizador, por tal motivo, la dificultad para determinar la actividad inicial de los catalizadores y su seguimiento cinético no fue posible realizar una comparación, esto se ve incrementado principalmente por la baja concentración (200 ppm) con la cual se trabajó. Sin embargo, fue posible observar el comportamiento de estos compuestos en los diferentes metales, en base a la identificación de los productos durante la reacción y así tener un mejor panorama del efecto del grupo funcional. Para el catalizador de platino, se sigue manifestando una baja actividad en los compuestos, aunado a la fuerte adsorción de los compuestos fue imposible en ciertos casos detectar los productos de reacción, por lo que sigue siendo el metal que menor actividad tiene.

7.3.5.1. Hidrodechloración del ester de metil-p-clorobenzoico en Pd/C, Ru/C y Rh/C

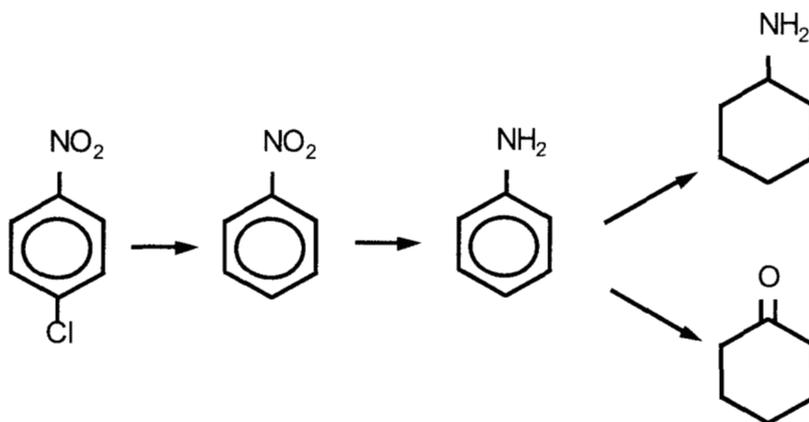
Para el caso del ester del metil p-clorobenzoico, los catalizadores de Pd/C, Ru/C y Rh/C solamente se detectó como único producto de reacción el ester de metilbenzoico, tanto el anillo aromático y el grupo carbonilo no sufrieron cambios en la reacción. Mallat y col [21] estudiaron la dehalogenación del 7,7-dicloro-biciclo(3,2,0)-hepta-2-en-6-ona en Pd/C, observaron que el grupo carbonilo no sufre cambios, lo cual concuerda con nuestros resultados.

7.3.5.2. Hidrodechloración de p-clorotiofenol en Pd/C, Ru/C y Rh/C

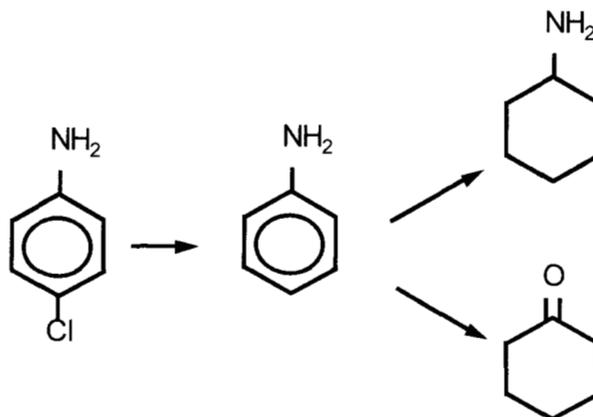
El compuesto que más fuertemente se adsorbió en los catalizadores fue el p-clorotiofenol, identificándose solamente tiofenol como único producto de reacción. La hidrodesulfurización se ha estudiado en sulfuros de metales de transición (MeS_x), ya que los catalizadores metálicos son muy sensibles al sulfuro provocando un rápido envenenamiento. En esta clase de catalizadores (MeS_x) se tienen diferencias en las actividades en la hidrodesulfurización para los metales. Sin embargo, se ha encontrado que la velocidad de hidrodechloración es mucho mayor que la de hidrodesulfurización y no se ha reportado hidrogenación del anillo aromático, lo que concuerda con nuestros resultados [22].

7.3.5.3. Hidrodecloración de *p*-cloronitrobenceno y *p*-cloroanilina en Pd/C, Ru/C y Rh/C

Los compuestos como el *p*-cloronitrobenceno y el *p*-cloroanilina tienen semejantes mecanismos de reacción en los diferentes catalizadores, siendo los productos de la hidrodecloración los que se identificaron en primera instancia. El *p*-cloronitrobenceno se detectaron productos de hidrogenación tanto del anillo aromático como del grupo nitro y por último se encontraron huellas de oxidación de la amina. Coq estudió la hidrogenación del *p*-cloronitrobenceno en metanol con Pt/alúmina encontrando como producto principal *p*-cloroanilina que a su vez se transforma en anilina y trazas de *p*-nitrosobenceno [23], esta selectividad puede cambiar por la adición de un segundo metal [24], es probable que este cambio de selectividad sea provocado por el solvente ya que Coq trabaja en ambiente inerte, mientras que nosotros usamos una mezcla metanol/agua por lo que hay formación de ciclohexanona, de tal manera que el esquema de la reacción general es:



El *p*-cloroanilina tiene el mismo comportamiento que el *p*-cloronitrobenceno quedando su esquema de reacción de la siguiente manera:



Como era de esperarse, los catalizadores de Ru y Rh aumentan los productos de hidrogenación del anillo aromático y la oxigenación de la amina, mientras que el Pd/C predomina más la hidrodechloración.

El efecto del grupo funcional en la reacción de hidrodechloración catalítica para los diferentes catalizadores, se puede explicar por su carácter donador o sustractor de electrones.

Los grupos donadores de electrones aumentan la densidad electrónica del anillo aromático en el estado basal, haciendo que el anillo sea más reactivo hacia el ataque electrofílico. Los sustituyentes que donan electrones al anillo aromático, lo activan para una posterior sustitución. De los grupos donadores encontramos a:

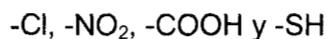


De esta forma encontramos que los compuestos en donde hay la reacción de hidrogenación del anillo aromático, son aquellos grupos que donan electrones, tal es el caso de:

p-clorotolueno, p-clorofenol, p-cloroanilina y p-cloronitrobenceno

Hay una excepción el p-cloronitrobenceno, el nitro es un grupo que sustrae electrones, pero debido a que este se convierte en anilina su comportamiento es de este último.

Los sustituyentes que sustraen electrones del anillo aromático lo desactivan. Tal es el caso de los siguiente grupos:



En los compuestos que sustraen electrones del anillo aromático, solamente se observó la reacción de hidrodechloración.

En la Tabla 5 se reportan algunas energías de disociación del carbón aromático y cada uno de los grupos funcionales, en el caso del grupo cloro y metilo (en el p-clorotolueno) se observa que el enlace carbón aromático-cloro tiene el más bajo valor de energía de disociación, observándose que la hidrodechloración es favorecida con respecto a la demetilación, de hecho no se detectó producto de la demetilación en todos los metales, pero si se observó en ciertos metales (Ru y Rh) un efecto de grupo funcional hacia el anillo aromático. De esta manera la molécula de p-clorotolueno, tiene los dos efectos, por un lado el -Cl que sustrae densidad electrónica y por otro el radical metilo -CH₃ que dona densidad electrónica, provocando un debilitamiento del enlace C-Cl, haciendo a éste más reactivo produciendo la hidrogenación del anillo aromático, tal como sucede con los demás grupos funcionales que donan densidad electrónica (como el -NH₂ y -OH). Mientras que en los grupos funcionales que sustraen electrones solamente se observó la

hidrodecloración (-Cl, -COOH y -SH). A su vez se observa que la actividad a la hidrodecloración con los grupos funcionales que donan densidad electrónica es mayor que aquellos que lo sustraen. Respecto a la energía de disociación del carbón aromático-cloro y carbón aromático-amina tienen similares valores, por lo que la molécula de p-cloroanilina presenta productos de la hidrodecloración y deaminación, siendo mayor la hidrodecloración.

Tabla 5: Energías de disociación del carbón aromático-grupo funcional

Compuesto	Kcal/mol
C ₆ H ₅ -H	112
C ₆ H ₅ -Cl	97
C ₆ H ₅ -CH ₃	102
C ₆ H ₅ -OH	112
C ₆ H ₅ -NH ₂	99

7.4. CONCLUSIONES

La actividad por sitio inicial (TOF_i) para la hidrodecloración de p-clorotolueno y p-clorofenol es mayor en partículas grandes de Pd/C. En la hidrodecloración de p-diclorobenceno se aprecia un efecto del tamaño de partícula. Las pequeñas partículas de Pd son más resistentes al cloro proveniente de la hidrodecloración.

El Pd/C resulta ser el metal más activo para la hidrodecloración catalítica que los catalizadores de Rh, Ru y Pt, siendo este último el menos activo.

El Pd/C se favorece principalmente la reacción de hidrodecloración, mientras que los catalizadores de Rh y Ru favorecen además de la hidrodecloración, la hidrogenación del anillo aromático.

La eliminación del grupo funcional del anillo aromático en las condiciones de trabajo, se presentó principalmente para aquellos que tienen una energía de disociación menor de 100 kcal/mol (-Cl y -NH₂), con la excepción del -OH.

El catalizador de Pt/C tuvo baja conversión en todos los compuestos en estudio, ya que al inicio de esta, el platino sufre un envenenamiento ya sea por una fuerte adsorción de los productos o reactivos.

El efecto del grupo funcional en la reacción de hidrodecloración catalítica del clorobenceno se explica en base al carácter del grupo, esto es, si es un grupo donador o sustractor de electrones. Los grupos funcionales que sustraen electrones del anillo

aromático solamente se observa la reacción de hidrodecloración, mientras que los grupos funcionales que donan electrones al anillo aromático se observa la hidrogenación del anillo aromático y la hidrodecloración.

La selectividad a la hidrogenación del anillo aromático e hidrodecloración, depende del tipo de catalizador, por lo que para ambas reacciones incrementa en el siguiente orden:

Hidrogenación del anillo aromático Pt/C << Pd/C < Rh/C < Ru/C

Hidrodecloración Pt/C << Ru/C ≈ Rh/C < Pd/C

La actividad inicial por sitio en la hidrodecloración depende del grupo funcional y esta aumenta con la presencia de grupos donadores, el orden en la actividad de hidrodecloración disminuye de la siguiente manera: p-clorofenol > p-diclorobenceno > p-clorotolueno > clorobenceno.

7.5. BIBLIOGRAFIA

1. G. W. Gribble., *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1994)7
2. L. R. Suntio, W.Y. Shiu y D. Mackay., *Chemosphere.*, **17**(1988)1249.
3. D. W. Reeve y P.F. Earl., *Pulp & Paper Canada.*, **90**(1989) T128
4. E. R. Hall, J. Fraser, S. Garden y L.A. Cornaccio., *Pulp & Paper Canada.*, **90**(1989)T421
5. L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, W. Roth y H. Vogg., *Chemosphere.*, **18**(1989)1219.
6. R. B. La Pierre, L. Guzzi, W. L. Kranich y A. H. Weiss., *J. Catal.*, **52**(1978)230.
7. J. M. Symons., *J. Amer. Water Works Assoc.*, **67**(1975)634.
8. P. D. Foley y G. A. Missingham., *J. Amer. Water Works Assoc.*, **68**(1976)105.
9. R. D. Rollman., *J. Catal.*, **46**(1977)243.
10. B. C. Gates, J. R. Katzer y G. C. A. Schuit., McGraw-, New York 390(1979).
11. T. N. Kalnes y R. B. James., *Environ. Prog.*, **7**(1988)185.
12. B. F. Hagh y D.T. Allen., *Innovative Hazardous Waste Treatment Technology.*, Vol. **1.**, H.M. Freeman, ed., Technomic, Lancaster, Pa(1990).
13. L. R. Suntio, W. Y. Shiu y D. Mackay., *Chemosphere.*, **17**(1988)1249.
14. P. Dini, J. C. Bart y N. Giordano., *J. Chem. Soc. Perkin II.*, 1479(1975).
15. B. F. Hagh y D. T. Allen., *AIChE Journal.*, **36**(5)(1990)773.
16. E. N. Balko, E. Przybylski y F. Von Trentini., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2**(1993)1.
17. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., *J. Catal.*, **101**(1986)434.
18. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**(1)(1985)157.

19. J. B. Hoke, G. A. Gramiccioni y E. N. Balko., *Appl. Catal. B: Environ.* **1**(1992)285.
20. S. Chon. y D. T. Allen., *AIChE Journal.*, **37**(11)(1991)1730.
21. T. Mallat y J. Petró., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **38**(2)(1989)325.
22. J. Frimmel y M. Zdrzil., *J. Catal.*, **167**(1997)286.
23. B. Coq, A. Tijani y F. Figuéras., *J. Mol. Catal.*, **68**(1991)331.
24. B. Coq, A. Tijani y F. Figuéras., *J. Mol. Catal.*, **71**(1992)317.

CAPITULO VIII: HIDRODECLORACION DE BIFENILOS POLICLORADOS EN CATALIZADORES DE Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh

8.1. INTRODUCCION

Los bifenilos policlorados (PCB's) tuvieron gran uso en sistemas hidráulicos de alta presión, sistemas dieléctricos y sistemas de transferencia de calor. Debido a sus propiedades físicas y químicas, estos compuestos se usaron por grandes cantidades a nivel industrial. Sin embargo, varias investigaciones encontraron que los PCB's tienen repercusiones ambientales para los seres vivos y el hombre mismo [1,2], ya que estos compuestos son altamente carcinógenos [3]. Los PCB's son químicamente inertes, térmicamente estables y virtualmente no combustibles, esto hace que se tenga un estricto control de sus desechos.

La incineración directa de los PCB's ha sido el método tradicional para su destrucción [4], por lo que se requiere de cierto control para que esto suceda, ya que puede haber formación de productos altamente tóxicos como las dioxinas. Esto es preocupante ya que a nivel mundial se tienen almacenados miles de toneladas para ser destruidos y que de alguna forma se siguen produciendo indirectamente como subproductos. Por lo que se requiere de nuevas técnicas de destrucción menos severas y que no produzcan subproductos altamente tóxicos. Por ejemplo Nukem [5] desarrollo un proceso catalítico a base de $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ que a temperaturas de 600 a 800°C tiene rendimientos altos, pero con la ambigüedad de que sigue produciendo pequeñas cantidades de dioxinas. Por otro lado se ha estudiado la hidrodecloración de los PCB's en fase gaseosa [6] usando Pt o Pd al 5% sobre vidrio como catalizador a una temperatura de 180°C, bajo estas condiciones solo hay una conversión parcial. Por lo que se requiere de otras condiciones para llevarlos a la hidrodecloración total.

Se presenta este trabajo como una alternativa de destrucción parcial de compuestos aromáticos clorados y PCB's en condiciones moderadas de presión y temperatura. Los catalizadores que se estudiaron fueron Pd/C, Pt/C, Ru/C, Rh/C, Pd(5%)/Al₂O₃ y Pd(10%)/Al₂O₃.

8.2. PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores Pd/C, Pt/C, Ru/C y Rh/C fueron preparados por impregnación del soporte carbón (Carbón GAC 1240, ELF Atochem de 1200 m² de área) el cual se le dio un pretratamiento químico y térmico.

Se emplearon también catalizadores comerciales de Pd(5%)/Al₂O₃ y Pd(10%)/Al₂O₃ activados de la marca Fluka A.G. Buchs S.G.

El contenido de los diferentes metales de cada uno de los catalizadores fue determinado por absorción atómica (ver Tabla 1). El área metálica fue determinada por quimisorción de CO y el tamaño de la partícula por microscopía electrónica de transmisión. En el Capítulo III se describe con mayor detalle el procedimiento de preparación y caracterización de dichos catalizadores.

Tabla 1. % Metálico y dispersión para los diferentes catalizadores

Catalizador	% Metálico	% Dispersión	Tamaño de partícula (Å)
Pd/C-A	0.72	30.2	35 Å
Pt/C	2.89	7.7	132 Å
Ru/C	2.65	40.1	25 Å
Rh/C	2.85	8.5	117 Å
Pd(5%)/Al ₂ O ₃	5.00	18.2	58 Å
Pd(10%)/Al ₂ O ₃	10.00	17.6	60 Å

Las mediciones de actividad catalítica se realizaron en un reactor de vidrio de 150 ml de capacidad con agitación magnética. Primeramente se adicionó al reactor 0.08 gramos de catalizador previamente reducido. Posteriormente se agregó 70 ml de una solución al 1.43% de aceite de transformados en metanol. El reactor fue cerrado y se inició la agitación durante un periodo de 20 minutos antes de adicionarle el hidrógeno. Tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio de adsorción del aceite de transformador entre la solución y el catalizador. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (20-24°C) posteriormente el reactor se purgó cinco veces con el mismo hidrógeno (libre de oxígeno) a la presión de 2 kg/cm² y por último se colocó a la misma presión de purga, que fue la presión de trabajo. La reacción se inicia en el momento que se empezó a agitar.

La muestra que se usó para la hidrodechloración catalítica fue un aceite de transformador, dicho aceite se caracterizó por un acople cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM)(Figura 1). La muestra presenta dos familias; por un lado se encuentran

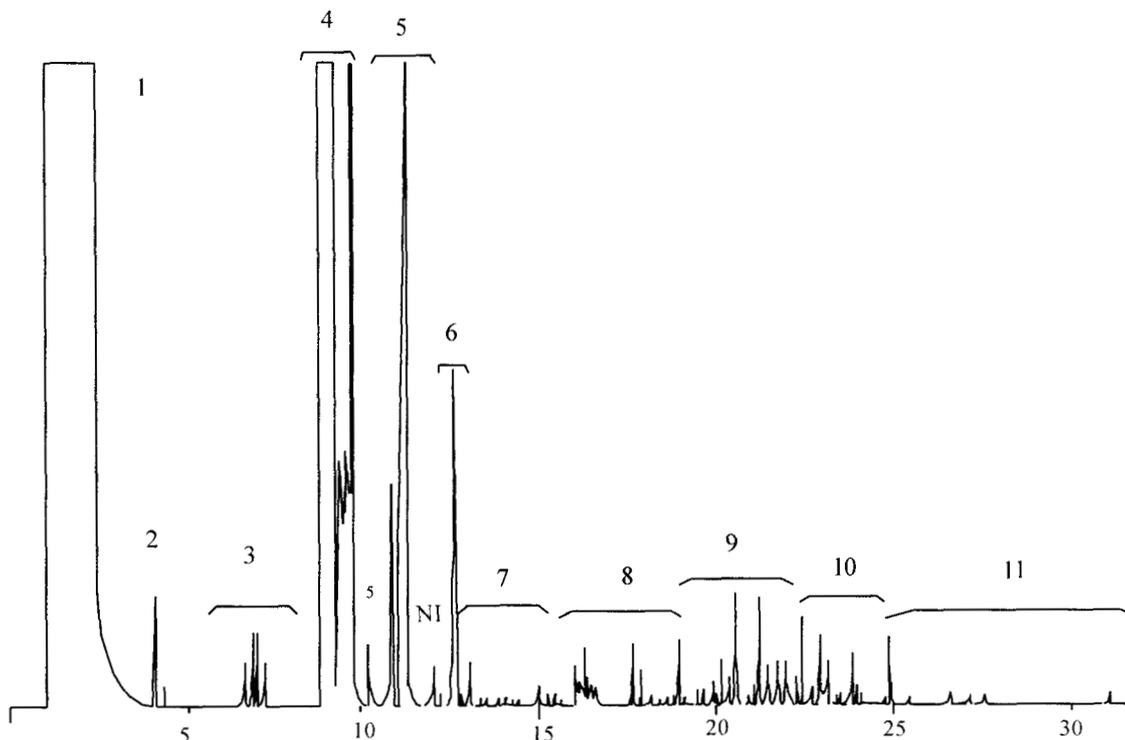
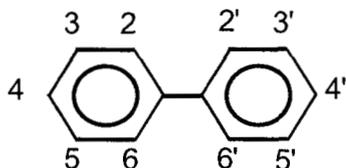


Figura 1. Cromatograma de la muestra del aceite de transformador.

los PCB's, para lo cual la nomenclatura aceptada comúnmente es como sigue:



En la práctica la posición 2, 2', 6 y 6' se nombran como orto; la posición 3, 3', 5 y 5' como meta; y la posición 4 y 4' como la para. Y por el otro lado los clorobencenos (ClBz's), de los cuales el triclorobenceno es el que se encuentra en mayor cantidad.

En la Tabla 2 se enlista el tiempo de retención, tipo de compuesto, número de átomos de cloro por molécula identificada por CG-EM y el porcentaje en volumen.

Tabla 2. Características del aceite de transformador

No	Tiempo de Retención (min)	Tipo de Compuesto	Nú. de átomos de Cl por molécula	% Volumen
1	1.66	Metanol		98.5700
2	4.86	CIBz's	1	0.0099
3	6.00-8.50	CIBz's	2	0.0132
4	8.61-9.80	CIBz's	3	0.2515
5	9.90-12.0	CIBz's	4	0.1000
6	12.10-13.70	CIBz's	5	0.0415
7	13.80-15.60	PCB's	4	0.0395
8	15.70-17.50	PCB's	5	0.0454
9	17.60-22.30	PCB's	6	0.4879
10	22.31-24.40	PCB's	7	0.1975
11	24.50-33.00	PCB's	8	0.2436

Webb y col [7] utilizaron una columna empacada 6 ft X 1/8 in 3% SE-30 para el análisis de los PCB's, en nuestro caso usamos una columna capilar medianamente polar, de esta manera se obtuvo buena resolución en los compuestos. El análisis de los productos de reacción se hizo tomando muestras a intervalos de tiempo y analizándolas en un cromatógrafo de gases HP-5890 Serie II con detector de ionización de flama, usando una columna capilar Hewlett Packard Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone) 25 m x 0.2 mm x 0.33 μm de espesor de película. La identificación de los compuestos se efectuó en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas HP- GC/MS 5970, utilizando la misma columna capilar. Las condiciones del cromatógrafo de gases son las siguientes:

Temperatura del inyector 250°C

Temperatura del detector 300°C

Programa del horno; temperatura inicial 50°C, tiempo inicial 1 min, rampa de calentamiento 15°C/min, temperatura final 270°C y tiempo final 20 min.

8.3. RESULTADOS Y DISCUSION

En estudios previos se encontró que el catalizador de Pt/C tenia baja actividad catalítica en la hidrodechloración del clorobenceno respecto a Pd/C, Ru/C y Rh/C [8], teniendo solo 3.91% de conversión durante los primeros tres minutos y este permaneció por todo el tiempo de reacción (24 h). El Pt probablemente no activa el reactivo o una adsorción

irreversible de los reactivos o productos puede ocurrir desde el inicio de la reacción. El Pt/C se encontró sin actividad catalítica en la hidrodechloración del aceite de transformador. Se considera que si hubo reacción, aunque a niveles tan bajos, que no se observó cambio alguno en la disminución o aparición de un nuevo producto.

Con respecto al catalizador de Ru/C hubo baja conversión como lo muestra la Figura 2, Tabla 3. Después de 48 h de reacción hubo formación de benceno y PCB's en 3 y 4 átomos de cloro en muy baja conversión. Para poder observar mejor cuales son los compuestos donde hubo mayor conversión, en la Tabla 3 se presentan los porcentos de conversión para cada familia de los compuestos, como se podrá observar tanto la hidrodechloración de los ClBz's como para los PCB's, la reacción de conversión de los compuestos es en forma consecutiva, es decir, estos datos de selectividad son descritos por un esquema de reacción consecutiva pseudohomogenea, como la representada por las siguientes ecuaciones generales:

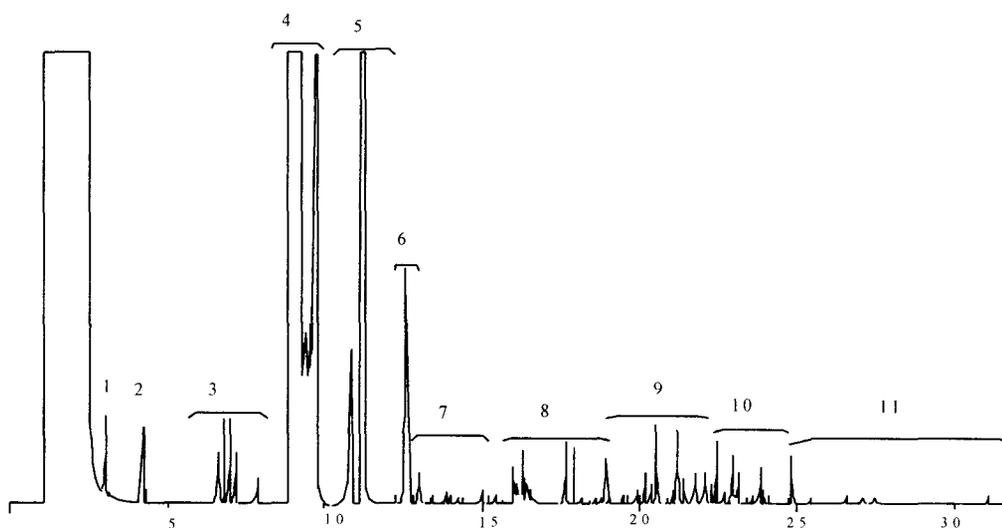
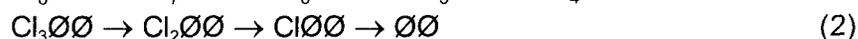
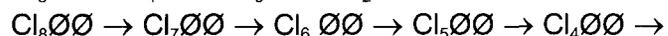
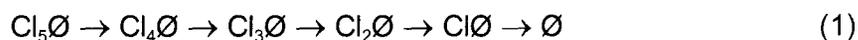


Figura 2. Hidrodechloración del aceite de transformador para el catalizador Ru/C después de 48 h.

Estas mismas selectividades consecutivas las encontró LaPierre y col [9] para los Aerocloros 1248, que son una fracción de los PCB's más ligera ($\text{Cl}_1\emptyset\emptyset\text{-Cl}_5\emptyset\emptyset$), además observó que el cloro de la posición orto es menos reactivo que el de la meta y para. Para el caso de los ClBz's, Balko y col [10] trabajaron en su hidrodechloración para obtener benceno, encontrando que el orto y meta tienen ahora la misma velocidad, mientras que

en la posición para, reacciona a una velocidad más pequeña por un factor de dos. Para los ClBz's que tienen más de dos átomos de cloro, la velocidad de reacción disminuye conforme aumenta el contenido de cloro [11-13], esto mismo sucede en el caso de los PCB's, aun cuando los átomos de cloro son más fáciles de hidródechlorar que en los ClBz's por estar más fuertemente adsorbidos.

Tabla 3. Características del aceite de transformador después de 48 h de reacción con Ru/C y Rh/C

No	Tipo de Compuesto	Nú. de átomos de Cl por molécula	% Volumen en el aceite de transformador	% Volumen Ru/C	% Volumen Rh/C
1	Benceno	0	0	0.0046	0.0024
2	ClBz	1	0.0099	0.0021	0.0020
3	ClBz	2	0.0132	0.0144	0.0216
4	ClBz	3	0.2515	0.2823	0.2743
5	ClBz	4	0.1000	0.0991	0.0990
6	ClBz	5	0.0415	0.0136	0.0168
7	PCB's	4	0.0395	0.0267	0.0677
8	PCB's	5	0.0454	0.1661	0.1463
9	PCB's	6	0.4879	0.5079	0.5283
10	PCB's	7	0.1975	0.1978	0.1589
11	PCB's	8	0.2436	0.1154	0.1127

El catalizador de Rh/C tiene el mismo comportamiento que el catalizador de Ru/C, de hecho no hay una diferencia muy marcada que pueda caracterizar a dicho catalizador. En la Tabla 3 también se encuentran el porcentaje de conversión para los diferentes grupos de familia después de 48 h de reacción.

Los catalizadores que mayor actividad presentaron para la hidródechloración de ClBz's y PCB's fueron los de paladio. En la Figura 3a se muestra el cromatograma después de 16 h de reacción para el catalizador de Pd/C-A el cual presentó un intermediario muy intenso en el tiempo 16.26 min, el cual se caracterizó por CG-EM siendo un pentaclorobifenilo producto de la descomposición de los PCB's que contienen de 6 a 8 átomos de cloro, que prácticamente quedaron trazas de estos compuestos. Con respecto a los ClBz's, hay un incremento a la formación de benceno, diclorobenceno y triclorobenceno que son productos de la conversión del tetraclorobenceno y pentaclorobenceno. En la Tabla 4 se presentan los porcentajes de conversión del catalizador Pd/C-A a 16 y 120 h de reacción.

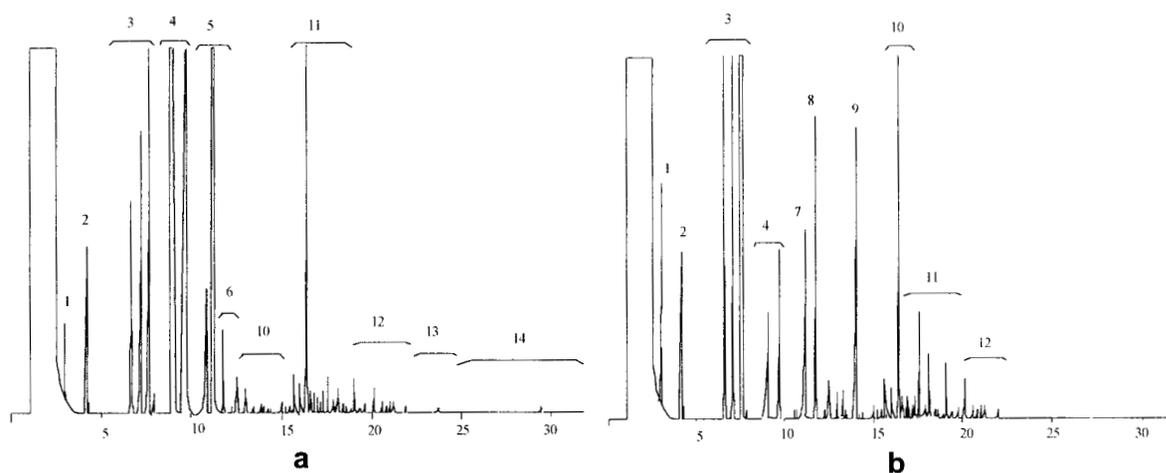


Figura 3. Hidrodecloración del aceite de transformador para el catalizador Pd/C-A: a) 16 h de reacción y b) 120 h de reacción.

Continuando con la cinética de la reacción, en la Figura 3b se muestra el cromatograma después de 120 h de reacción, demostrando que hay compuestos totalmente hidrodeclorados como el benceno, bifenilo y ciclohexilbenceno, aun cuando sus porcentajes fueron bajos (Tabla 4). En estudios realizados en similares condiciones no se encontraron hidrogenación parcial del bifenilo para obtener el ciclohexilbenceno [7].

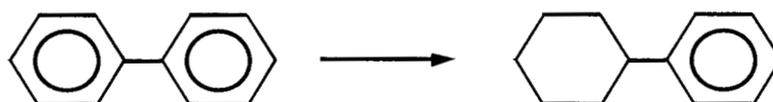


Tabla 4. Características del aceite de transformador después de 16 h y 120 h de reacción con Pd/C-A

No	Tipo de Compuesto	Átomos de Cl por molécula	% Volumen Aceite de Transformador	% Volumen Pd/C-A 16 h	% Volumen Pd/C-A 120 h
1	Benceno	0	0.0000	0.0045	0.1141
2	CIBz's	1	0.0099	0.0061	0.0229
3	CIBz's	2	0.0132	0.1252	0.2361
4	CIBz's	3	0.2515	0.2075	0.0429
5	CIBz's	4	0.1000	0.0498	0.0000
6	CIBz's	5	0.0415	0.0230	0.0000
7	Ciclohexilbenceno	0	0.0000	0.0000	0.0170
8	Bifenilo	0	0.0000	0.0000	0.1321
9	PCB's	1-2	0.0000	0.0000	0.4215
10	PCB's	3-4	0.0395	0.6721	0.4029
11	PCB's	5	0.0454	0.1660	0.0405
12	PCB's	6	0.4879	0.1607	0.0000
13	PCB's	7	0.1975	0.0055	0.0000
14	PCB's	8	0.2436	0.0096	0.0000

La reacción se dejó por más tiempo con el fin de observar un incremento en la conversión de reacción, no fue el caso, indicándonos la desactivación del catalizador debido a la formación de compuestos clorados en la superficie metálica, como la observada por Coq y col [14] en la hidrodechloración del clorobenceno.

Continuando con nuestros estudios, se realizó un experimento para observar el efecto del contenido metálico, para lo cual se utilizaron catalizadores comerciales con diferente porcentaje metálico Pd(5%)/Al₂O₃ y Pd(10%)/Al₂O₃. En la Figura 4a se presenta el cromatograma después de 5 h de reacción para el catalizador Pd(5%)/Al₂O₃, el cual presentó en menor tiempo una mayor conversión que el catalizador de Pd/C-A, incluso se tiene ciclohexilbenceno y bifenilo lo que es un ejemplo de la actividad del catalizador, ya que para el catalizador de Pd/C-A solo se logran obtener el ciclohexilbenceno y bifenilo a 120 h de reacción. Este aumento de actividad catalítica se debe al contenido de Pd que incrementa cerca de siete veces más para el catalizador de Pd(5%)/Al₂O₃.

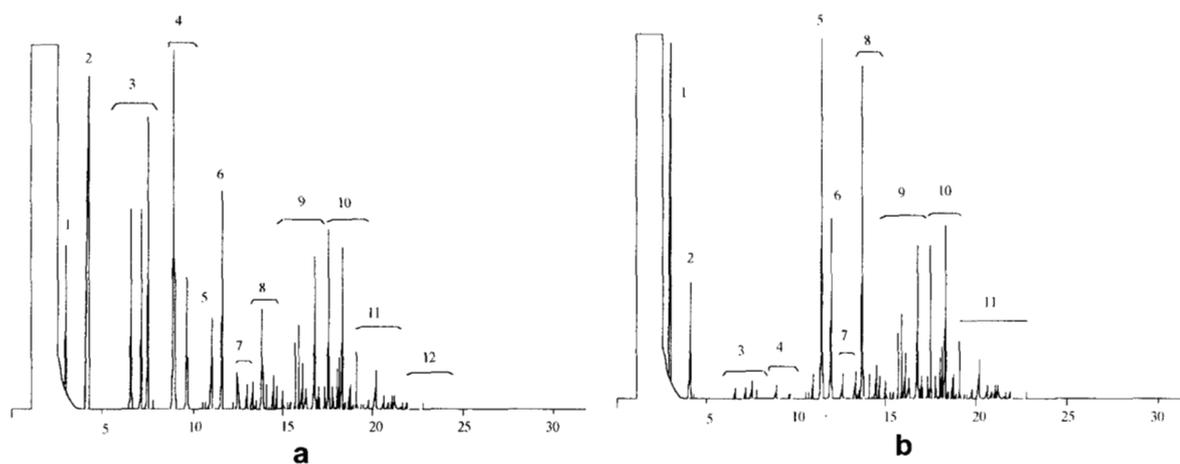
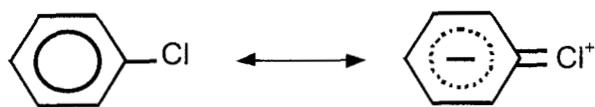
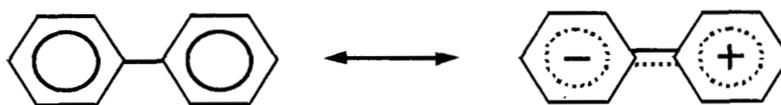


Figura 4. Hidrodechloración del aceite de transformador para el catalizador Pd(5%)/Al₂O₃: a) 5 h de reacción y b) 52 h de reacción

Weiss y col [15] explicaron que el mecanismo de la reacción de los compuestos clorados olefínicos sobre la superficie del catalizador, como un compuesto tautomérico estable, que es representado mejor como una estructura en cualquiera de los enlaces -C=C- o -C=Cl⁺. Por lo tanto, el proceso de hidrogenación es por la adición del hidrógeno molecular al doble enlace carbón-carbón de una de las formas tautoméricas, y la hidrodechloración es por la adición del protón al doble enlace carbón-cloro. Por ejemplo, para el clorobenceno se tiene la siguiente densidad electrónica:



Por otro lado se tiene la formación de ciclohexilbenceno que tiene el mismo comportamiento que el clorobenceno, de esta manera la densidad electrónica del bifenilo queda de la siguiente forma:



De tal manera que uno de los fenilos tiene densidad de carga positiva, mientras que la otra negativa, de esta forma queda una parte hidrogenada, mientras que la otra no sufre cambios.

Se puede observar también, que conforme transcurre el tiempo de reacción para el Pd(5%)/Al₂O₃, incrementa la concentración de PCB's con menor cantidad de cloro y desaparecen los PCB's con 8 y 7 átomos de cloro (Figura 4b). Lo mismo sucede para los ClBz's donde aumenta la concentración del benceno y disminuye los ClBz's de 1 a 3 átomos (Tabla 5).

Después de 52 h de reacción, la actividad del catalizador disminuye debido al envenenamiento del catalizador por las especies cloradas que se forman en la superficie del catalizador. Coq y col [14] observaron que este envenenamiento se ve afectado por el tamaño de partícula, es decir, que una mejor resistencia al ataque del cloro se presenta cuando el tamaño de partícula disminuye, en nuestro caso observamos que los catalizadores de Pd/C-A y Pd(5%)/Al₂O₃ tienen semejante tamaño de partícula, por lo que a menor cantidad de metal mayor es el envenenamiento. De esta manera el Pd(5%)/Al₂O₃ tiene mayor actividad.

Una vez transcurridas las 52 h de reacción se adicionó una base (0.5ml de NH₄OH) a la reacción para ayudar a la neutralización del HCl producto de la reacción, posteriormente se presionó con hidrógeno al reactor (2 kg/cm²) y se continuó la reacción. Se analizó la reacción a las 12 h después de haber adicionado la base encontrando una mayor actividad de reacción (Tabla 5), prácticamente todos los PCB's se convierten en ciclohexilbenceno y por otra parte los ClBz's a benceno, pero no se llegó a la total

hidrodechloración. Esta adición de la base para el incremento de la velocidad de reacción ya ha sido reportada [10,13].

Tabla 5. Características del aceite de transformador en diferentes periodos de tiempo de reacción con Pd(5%)/Al₂O₃

No	Tipo de Compuesto	Atomos De Cl por molécula	% Volumen Pd(5%)/Al ₂ O ₃ 5 h	% Volumen Pd(5%)/Al ₂ O ₃ 27 h	% Volumen Pd(5%)/Al ₂ O ₃ 52 h	% Volumen Pd(5%)/Al ₂ O ₃ 12 h (0.5ml NH ₄ OH)
1	Benceno	0	0.0054	0.0108	0.1305	0.2038
2	ClBz's	1	0.0554	0.0611	0.0350	0.0373
3	ClBz's	2	0.1685	0.2006	0.1220	0.1283
4	ClBz's	3	0.1868	0.1436	0.1287	0.0467
5	ClBz's	4	0.0033	0.0000	0.0000	0.0000
6	Ciclohexilbenceno	0	0.0857	0.3019	0.2341	0.6273
7	Bifenilo	0	0.1759	0.0733	0.0604	0.0575
8	PCB's	1-2	0.1031	0.1323	0.1441	0.0992
9	PCB's	3-4	0.1249	0.1797	0.2510	0.0982
10	PCB's	5	0.1834	0.1562	0.1856	0.0744
11	PCB's	6	0.3261	0.1704	0.1386	0.0573
12	PCB's	7	0.0115	0.0000	0.0000	0.0000

Por último se estudió el incremento del porcentaje metálico, para lo cual se usó el catalizador Pd(10%)/Al₂O₃. Otra vez se aumentó la actividad ahora con respecto al Pd(5%)/Al₂O₃. En la Figura 5a se presenta el cromatograma después de 1 h de reacción, en este momento ya hay formación de ciclohexilbenceno y bifenilo que son los compuestos que tomamos como el grado de hidrodechloración e hidrogenación que tiene el catalizador y por tanto de actividad del catalizador. Así en la Tabla 6 se presenta el porcentaje de formación de ciclohexilbenceno y bifenilo. De tal manera conforme transcurre la reacción hay aumento de concentración de benceno, ciclohexilbenceno y bifenilo (ver a 6 h), pero a 24 h de reacción no solo aumenta la hidrodechloración del aceite de transformador, sino que hay hidrogenación del benceno e hidrogenación total de bifenilo, aun cuando hay pequeña cantidad de PCB's (predominando el tetracloruro de bifenilo), por lo que a 48 h de reacción solo queda 0.0351% de tetracloruro de bifenilo sin reaccionar y 0.1008% de ciclohexilbenceno sin hidrogenarse, pero después de 72 h de reacción la muestra de aceite de transformador ha sido totalmente hidrodechlorada e hidrogenada para solo tener dos compuestos, el ciclohexano y biciclohexano

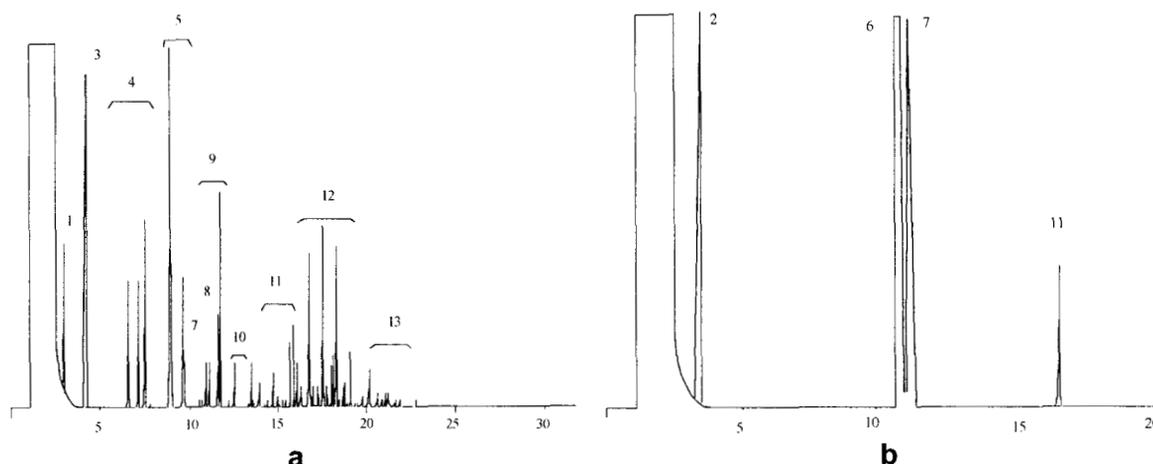


Figura 5. Hidrodecloración del aceite de transformador para el catalizador Pd(10%)/Al₂O₃: a) 1 h de reacción y b) 48 h de reacción.

Tabla 6. Características del aceite de transformador en diferentes periodos de tiempo de reacción con Pd(10%)/Al₂O₃

No	Tipo de Compuesto	Átomos de Cl por molécula	% Volumen Pd(10%)/Al ₂ O ₃ 1 h	% Volumen Pd(10%)/Al ₂ O ₃ 6 h	% Volumen Pd(10%)/Al ₂ O ₃ 24 h	% Volumen Pd(10%)/Al ₂ O ₃ 48 h
1	Benceno	0	0.0041	0.0263	0.0000	0.0000
2	Ciclohexano	0	0.0000	0.0000	0.4161	0.4161
3	CIBz's	1	0.0384	0.0438	0.0000	0.0000
4	CIBz's	2	0.1215	0.1480	0.0000	0.0000
5	CIBz's	3	0.2522	0.1980	0.0000	0.0000
6	Biciclohexano	0	0.0000	0.0000	0.3035	0.8780
7	Ciclohexilbenceno	0	0.0373	0.1778	0.2575	0.1008
8	Bifenilo	0	0.0917	0.1420	0.0000	0.0000
9	CIBz's	4	0.1773	0.0000	0.0000	0.0000
10	PCB's	1-2	0.0722	0.1802	0.3590	0.0000
11	PCB's	3-4	0.0671	0.1152	0.0499	0.0351
12	PCB's	5	0.1535	0.2176	0.0303	0.0000
13	PCB's	6	0.4148	0.1809	0.0136	0.0000

8.4. CONCLUSIONES

Basándose en los resultados se observó que el Pt/C no tuvo actividad catalítica en la hidrodecloración del aceite de transformador, mientras que para los catalizadores de Rh/C y Ru/C presentan baja actividad catalítica sin encontrar compuestos de hidrogenación parcial o total de los PCB's.

Los catalizadores de Pd presentaron la mayor actividad en la hidrodecloración del aceite de transformador y esta también se ve favorecida por el contenido metálico, es decir, a

bajas concentraciones de paladio (Pd/C-A) hay un rápido envenenamiento de la superficie metálica, observándose solamente la hidrodechloración de los PCB's y ClBz's, conforme se incrementa el porcentaje de paladio hay la posibilidad de obtener productos de hidrodechloración total (benceno y bifenilo) e hidrogenación parcial (ciclohexilbenceno) para Pd(5%)/Al₂O₃, hasta obtener productos de hidrogenación del anillo aromático (ciclohexano y biciclohexano) en Pd(10%)/Al₂O₃.

8.5. BIBLIOGRAFIA

1. G. E. Bagley, W. L. Reichel y E. Cormatic., J. Assoc. Anal. Chem., **53**(1970)251.
2. R. F. Bopp, H. J. Simpson C. R. Olsen y N. Kostyk., Environ. Sci. Technol., **15**(1981)210.
3. L. Fishbein., J. Chromatography., **68**(1972)345.
4. "On-site thermal remediation de PCB's-contaminated soilsat the coal creek PCB's remediation site in cheralis, Washington", Christopher Young y Loren Mcphillips., Coatz97 XXXVII Convención Nacional y EXPOIMIQ.
5. G. Nukem., Appl. Catal. B: Environ., **2**(2-3)(1993)N15.
6. O. W. Berg, P. L. Diosady y G. A. V. Rees., Bull. Environ. Contam. Toxicol., **7**(1972)338.
7. R. G. Webb y A. C. McCall., J. Assoc. Agr. Chem., **55**(1972)746.
8. J. Frimmel y M. Zdrzil., J. Catal., **167**(1997)286.
9. R. B. LaPierre, L. Guzzi, W. L. Kranich y A. H. Weiss., J. Catal., **52**(1978)230.
10. E. N. Balko, E. Przybylski y F. Von Trentini., Appl. Catal. B: Environ., **2**(1993)1.
11. B. F. Hagh y D. T. Allen., Innovative Haz. Waste Treat. Technol. Ser., **2**(1990)45.
12. B. F. Hagh y D. T. Allen., Chem. Eng. Sci., **45**(1990)2695
13. J. B. Hoke, G. A. Gramiccioni y E. N. Balko., Appl. Catal. B: Environ., **1**(1992)285.
14. B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras., J. Catal., **101**(1986)434.
15. A. H. Weiss y A. Krieger., J. Catal., **6**(1966)167.

CAPITULO IX: CONCLUSIONES

Como se ha comentado anteriormente, los catalizadores de Pd resultan ser los mejores para las reacciones de hidrogenación selectiva de triples enlaces y para la hidrodechloración. En el caso específico de la hidrogenación de fenilacetileno en catalizadores soportados de Pd, se observó una baja selectividad al producto parcialmente hidrogenado sobre partículas pequeñas de paladio, para cualquiera de los soportes sílice o alúmina. Esta selectividad esta relacionada con el tiempo de residencia del estireno, sobre partículas pequeñas (deficientes de electrones) que pueden llevar a una alta producción de etilbenceno. El depósito de capas carbonáceas sobre el metal, ocurrido durante la desactivación del catalizador, causa un incremento sobre la selectividad a estireno. Un efecto positivo similar en la selectividad es producido por la adición de amonio al catalizador de Pd. El efecto opuesto fue observado usando tiofeno como veneno. Sin embargo, en estos catalizadores los depósitos de oligómeros carbonáceos pueden alterar el efecto del azufre.

Con respecto a la hidrodechloración de compuestos orgánicos clorados en catalizadores de Pd/C, la reacción se puede llevar acabo en la superficie del metal y en el soporte.

La velocidad inicial no se ve afectada por la presión de hidrógeno, el orden con respecto al clorobenceno fue de uno.

Se encontró que el solvente afecta a la velocidad inicial, teniendo el siguiente comportamiento: $H_2O > MeOH/H_2O > EtOH/H_2O > MeOH > EtOH$.

En el estudio con los catalizadores de Pt/C, Pd/C, Ru/C y Rh/C en la hidrodechlorinación de clorobenceno se encontró que el orden de reacción en función del tiempo inicial difiere de aquel observado en función del tiempo. El papel del NH_4OH para neutralizar el HCl formado en la reacción no opera en nuestro sistema, es decir, la reacción puede ser completada sin amonio en el medio de reacción y si puede inhibir la reacción a concentraciones altas de NH_4OH . Efecto contrario se observó para el HCl, hay un incremento en la velocidad de reacción por HCl, esto es explicado por una oxidación parcial de Pd promovido por el cloro proveniente de la adsorción disociativa de clorobenceno. La hidracina resultó ser un agente reductor moderado. En el caso del efecto del tamaño de partícula en la hidrodechloración, éste no fue observado para el catalizador de Pd, en la actividad por sitio de la reacción del clorobenceno. Sin embargo, los catalizadores a dispersión más alta convierte todo el reactante en menos tiempo que a

bajas dispersiones. El efecto del soporte observado en la actividad (TOF), para la hidrodechloración fue como sigue: Pd/Al₂O₃>Pd/SiO₂>Pd/C. Por último, el paladio mostró ser el catalizador mas activo para la hidrodechloración mientras que el Pt fue el metal menos activo. La actividad por sitio, para la conversión total observada en varios catalizadores estudiados, siguió el orden Pd>Rh>Ru>Pt.

El efecto del grupo funcional en la hidrodechloración del p-clorotolueno y p-clorofenol, la actividad por sitio inicial (TOF_i) es mayor en las partículas grandes de Pd/C. En la hidrodechloración de p-diclorobenceno se aprecia un efecto del tamaño de partícula. Las pequeñas partículas de Pd son más resistentes al cloro proveniente de la hidrodechloración. El Pd/C resulta ser el metal más activo para la hidrodechloración catalítica que los catalizadores de Rh, Ru y Pt, siendo este último el menos activo. El Pd/C favorece principalmente la reacción de hidrodechloración, mientras que los catalizadores de Rh y Ru favorecen además de la hidrodechloración, la hidrogenación del anillo aromático. La eliminación del grupo funcional del anillo aromático en las condiciones de trabajo, se presentó principalmente para aquellos que tienen una energía de disociación menor de 100 kcal/mol (-Cl y -NH₂), con la excepción del -OH. Para el catalizador de Pt/C tuvo baja conversión de reacción en todos los compuestos en estudio, ya que al inicio de esta, el platino sufre un envenenamiento ya sea por una fuerte adsorción de los productos o reactivos, también puede ser causada por el cloro proveniente de la hidrodechloración.

El efecto del grupo funcional en la reacción de hidrodechloración catalítica del clorobenceno se explica en base al carácter del grupo, esto es, si es un grupo donador o sustractor de electrones. Los grupos funcionales que sustraen electrones del anillo aromático del clorobenceno, se observaron solamente la hidrodechloración, mientras que los grupos funcionales que donan electrones al anillo aromático del clorobenceno, se observaron la hidrogenación del anillo aromático y la hidrodechloración.

La selectividad a la hidrogenación del anillo aromático e hidrodechloración, dependen del tipo de catalizador, por lo que la selectividad para ambas reacciones incrementa en el siguiente orden:

Hidrogenación del anillo aromático Pt/C << Pd/C < Rh/C < Ru/C

Hidrodechloración Pt/C << Ru/C ≈ Rh/C < Pd/C

La actividad por sitio inicial en la hidrodechloración depende del grupo funcional y esta aumenta con la presencia de grupos donadores, el orden en la actividad de

hidrodecloración disminuye de la siguiente manera: p-clorofenol > p-diclorobenceno > p-clorotolueno > clorobenceno.

El estudio de hidrodecloración de bifenilos policlorados (PCB's) se encontró que la hidrodecloración catalítica para el catalizador de Pt/C no hay actividad, mientras que para los catalizadores de Rh/C y Ru/C tienen baja actividad catalítica sin encontrar compuestos de hidrogenación parcial o total de los PCB's. Los catalizadores de Pd presentaron la mayor actividad y esta también se ve favorecida por el contenido metálico, es decir, a bajas concentraciones de paladio (Pd/C-A) hay un rápido envenenamiento de la superficie metálica, observándose solamente la hidrodecloración de los PCB's y ClBz's, conforme se incrementa el porcentaje de paladio hay la posibilidad de obtener productos de hidrodecloración total (benceno y bifenilo) e hidrogenación parcial (ciclohexilbenceno) para Pd(5%)/Al₂O₃, hasta obtener productos de hidrogenación del anillo aromático (ciclohexano y biciclohexano) en Pd(10%)/Al₂O₃.