



EVALUACIÓN DE CATALIZADORES MONO- Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ EN LA HIDRODECLORACIÓN DE 1,2-DICLOROETANO

EVALUATION OF MONO AND BIMETALLIC CATALYSTS SUPPORTED ON $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ IN THE REACTION OF HIDRODECLORINATION OF 1,2-DICHLOROETHANE

C. García M.¹, L. G. Woolfolk¹, N. Martín², A. Granados¹ y J. A. De los Reyes^{1*}

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa ¹Dept. Ingeniería y Proceso Hidráulicos; ²Dept. Química, Av. San Rafael Atlixco N° 186. Col. Vicentina 09340 D.F., México

Recibido 15 de Febrero 2012; Aceptado 31 de Octubre 2012

Resumen

En este trabajo se evaluó el efecto de cambios en la fase activa (Pd, Pt, Rh y el bimetalico PdPt (relación molar Pd/Pt=4)) en la reacción de hidrodechloración en fase gaseosa de 1,2 dicloroetano. Como soportes se utilizaron el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con la relación atómica Al/Ti=25 (AT) y Al_2O_3 (A). Estos se prepararon por el método sol-gel y sus propiedades texturales se obtuvieron por medio de la fisisorción de N_2 (Área BET, volumen de poro y diámetro promedio de poro). La fase activa se impregnó con 1% en masa de carga metálica total. La reacción se llevó a cabo a 523 K y presión atmosférica en un reactor diferencial de lecho fijo. El soporte AT presentó un área superficial de 422 m^2/g , ligeramente mayor a la exhibida por el soporte A (374 m^2/g). La velocidad de reacción en la hidrodechloración de 1,2-dicloroetano para los catalizadores soportados en AT resultó en el orden siguiente: Pt<Rh<Pd<PdPt y para la selectividad hacia compuestos no clorados (S_{NC}) el orden fue: Pd<Pt<PdPt<Rh. El catalizador bimetalico PdPt/AT resultó con una velocidad de reacción 15% mayor que la del catalizador de referencia PdPt/A.

Palabras clave: hidrodechloración, rodio, Pt-Pd, alúmina-titania, 1,2-dicloroetano.

Abstract

The effect of Pd, Pt, Rh and the bimetallic PdPt (Pd/Pt=4) as active phases for the gas-phase hydrodechlorination of 1,2 dichloroethane was studied. An $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxide with atomic ratio Al/Ti=25 (AT) and Al_2O_3 (A) were used as carriers. These materials were prepared by the sol-gel method and characterized by nitrogen physisorption to obtain their textural properties (BET Area, pore volume & average pore diameter). Active phases were impregnated with a metallic load of 1 wt.-%. Reactions were carried out in a fixed-bed differential reactor at 250 °C and atmospheric pressure. Titania-modified support showed a BET area of 422 m^2/g slightly higher than A (374 m^2/g). Reaction rate for tested supported AT catalysts resulted in order of activity as follows Pt<Rh<Pd<PdPt and in terms of selectivity towards non-chlorinated compounds the order was Pd<Pt<PdPt<Rh. The PdPt/AT catalyst presented a catalytic activity 15% higher than PdPt/A.

Keywords: hydrodechlorination, rhodium, Pd-Pt, alumina-titania, 1,2-dichloroethane.

1 Introducción

La hidrodechloración (HDCI) vía catalítica para el tratamiento de compuestos organoclorados volátiles ha tenido un creciente interés en las últimas décadas debido a la presencia de estas sustancias en derivados petroquímicos.

Las primeras investigaciones en el proceso de eliminación de cloro se enfocaron en moléculas aromáticas, usando catalizadores monometálicos. Entre los orgánicos de este tipo, donde el uso de catalizadores de metales preciosos ha presentado resultados favorables están, los bifenilos policlorados,

*Autor para la correspondencia. E-mail: jarh@xanum.uam.mx
Tel 52 (55) 58044601 Fax 52 (55) 56122479

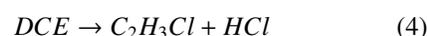
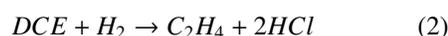
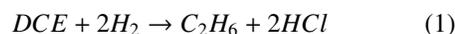
clorobenceno, clorotolueno y diclorofenol (Ukisu y col. 1998; Mitoma y col. 2009; Orsay y col. 2008). Kovalchuk y d'Itri (2004) postularon que el uso de otro metal en conjunto con el metal noble modifica la reacción hacia una dechloración por hidrógeno, dando como producto a la olefina correspondiente. Basándose en esta idea, se han propuesto diversos catalizadores bimetalicos para la HDCl de 1,2-dicloroetano y se ha demostrado que propician la formación de etileno.

López y col. (2005) afirmaron que una comparación de los distintos catalizadores es difícil debido a las diferencias en condiciones de operación. Para ello, los autores, realizaron un estudio comparativo de diversos catalizadores comerciales para la dechloración con los organohalogenados más comunes. Sus resultados mostraron que el Pd presenta una mayor actividad que el Pt, ambos soportados sobre carbón activado. Karspinski y col. (2004) dan una explicación a este comportamiento al afirmar que el Pd es el metal más selectivo para el rompimiento de enlaces fuertes C-Cl presentes en moléculas alifáticas. Además, Bozelli y col. (1992) reportaron que el rodio fue el metal que presentó una conversión mayor para la hidrodechloración de tricloroetano mientras que, para el cloroformo, el resultado fue lo contrario. De igual manera, en el mismo trabajo se reportó que el comportamiento del rodio es muy similar al de platino y paladio para el caso de tri- y tetracloroetileno. Sin embargo, no se ha realizado una investigación profunda que permita determinar si el rodio presenta propiedades favorables para la HDCl del 1,2 dicloroetano.

No obstante, el metal no es el único responsable de una actividad catalítica favorable, varios autores han demostrado la importancia que juega el soporte en la reacción de HDCl. En este sentido, se ha reportado el uso de diversos soportes en la HDCl (López-Gaona y col. 2010; Amorin y Keane, 2008). También, se han realizado numerosas investigaciones enfocadas en la síntesis de óxidos mixtos que integran los aspectos favorables de sus componentes. Por ejemplo, la alúmina es de gran interés debido a su gran área superficial, su facilidad para modificar su textura, la alta estabilidad térmica que presenta, su facilidad de extrusión y bajo costo. De la titania, sobresalen las propiedades superficiales, su capacidad para dispersar la fase activa y la interacción que presenta con la misma. Entre las propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos $Al_2O_3-TiO_2$, destacan, la alta homogeneidad química, las propiedades texturales mejoradas, la alta

estabilidad térmica y las propiedades superficiales (Choi y col. 2008; Buelna y col. 1999; Sivakumar y col. 2004; Tursiloadi y col. 2004).

En un trabajo previo (Granados, 2009) se estudió el efecto de agregar diferentes cantidades de TiO_2 al soporte de alúmina y se encontró que la relación atómica Al/Ti = 25 (AT25) es la que presenta mayor actividad en la reacción de hidrodechloración de 1,2 dicloroetano (DCE). En este caso, están involucradas cuatro reacciones competitivas, a saber:



Las primeras dos, dan lugar a compuestos no clorados (NC): etano (C_2H_6) y etileno (C_2H_4) y las dos últimas, llevan a compuestos organoclorados (C): cloroetano (C_2H_5Cl) y cloruro de vinilo (C_2H_3Cl).

Con base en lo anterior, se propuso el uso del soporte mixto $Al_2O_3-TiO_2$ (Al/Ti=25) (AT), para los catalizadores monometalicos, Pd, Pt y Rh, y el bimetalico PdPt y su posterior evaluación en la reacción de HDCl de 1,2-dicloroetano. El catalizador bimetalico además, fue soportado en alúmina (A) que se usó como referencia,

2 Experimental

Se sintetizaron dos diferentes soportes: el primero, un óxido mixto $Al_2O_3-TiO_2$ con una relación atómica Al/Ti=25 (5.9% en peso de TiO_2) (AT) y para el segundo, se sintetizó Al_2O_3 (A) como referencia. Ambos se prepararon usando la vía sol-gel basada en la técnica descrita por Escobar (2000) y Montoya (1996). Como precursores se utilizaron tetrabutóxido de aluminio (97.0%, Aldrich) y tetraisopropóxido de titanio (97.0%, Aldrich), tomando las relaciones molares: isopropanol:H₂O:HNO₃:alcóxido = 65:20:0.2:1. Estos soportes se secaron a 393 K por 1 h (3°/min) y calcinaron a 773 K por 2 h (7°/min).

Las propiedades texturales (área superficial, distribución de tamaño de poro y volumen de poro) de los materiales sintetizados se determinaron mediante un equipo Autosorb-1 (Quantachrome). Los cálculos correspondientes se realizaron mediante las ecuaciones de BET y el método BJH, ampliamente conocidos en la bibliografía. Estos soportes se impregnaron utilizando el método de llenado de poro,

de modo que la composición de la fase metálica fuera 1% en peso. Los catalizadores preparados fueron Rh, Pd, Pt y el bimetálico PdPt (Pd/Pt=4). Las sales precursoras utilizadas para preparar los diferentes catalizadores fueron, cloruro de rodio, tetraamin-cloruro de paladio y ácido hexacloroplatínico.

Se colocó la masa requerida (0.02 g) del catalizador a estudiar dentro de un reactor diferencial de lecho fijo y se llevó a cabo la reducción *in situ* con flujo de H₂ (Praxair) de 60 mL/min, a una temperatura de 673 K durante 1 h. Posterior a la reducción, el flujo de hidrógeno se hizo pasar a través de un saturador de 1,2-dicloroetano (99%, Aldrich) a 269 K para tener un flujo molar igual a 100 $\mu\text{mol}_{DCE}/\text{min}$. Se usó una relación de presiones parciales, $P_{H_2}/P_{DCE} = 25$. Esta corriente se alimentó al reactor equilibrado a 523 K para medir la actividad de los catalizadores. Se siguió el análisis de conversión del DCE a productos con un cromatógrafo de gases modelo Autosystem XL de la marca Perkin Elmer con una columna capilar Alltech Heliflex AT-1.

En el análisis cromatográfico, los productos de la reacción se clasificaron en orgánicos clorados (C) y orgánicos no clorados (NC). Como orgánicos clorados se tuvo mayormente, cloroetano y como no clorados, a una mezcla de etileno-etano. No se analizó el HCl producido.

La selectividad se determinó a partir del rendimiento de cada producto, respecto al total de productos.

3 Resultados y discusión

Las propiedades texturales obtenidas por fisisorción de N₂ de los soportes calcinados a 773 K, A y AT, se muestran en la Tabla 1. Los valores de área superficial para ambos soportes fueron de 374 y de 422 m²/g respectivamente, y concuerdan con los obtenidos por otros autores (Galindo y col., 2007; Lozano y col., 2006), quienes reportaron que al modificar la alúmina con titania, el área BET aumenta ligeramente y se obtiene una fase mixta.

De igual modo, el diámetro promedio de poro aumentó ligeramente con la incorporación del dióxido de titanio (Tabla 1). Sin embargo, ambos se mantienen en el intervalo de 8-10 nm.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes

| Soportes | $S_{BET}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | dp/nm | $V_p/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ |
|----------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|
| A | 374 | 8.1 | 9.5 |
| AT | 422 | 9.6 | 8.2 |

La Fig. 1 muestra la evolución de la velocidad de reacción de hidrodecloración del DCE con respecto al tiempo para los catalizadores soportados en AT. Se aprecia una disminución ligera en la actividad en los primeros 60 minutos, como resultado de una posible desactivación inicial. Posteriormente, es notoria la estabilización de este valor en todos los catalizadores. Se obtuvo un orden de actividad para los monometálicos como sigue: Pd>>Rh>Pt. El paladio fue el que presentó la mayor velocidad de reacción siendo 3 veces más activo que el rodio y 8 veces más activo que el platino (Tabla 2). Este orden de actividad coincide con lo reportado por Diaz y col. (2008) para la reacción de HDCI de 4-clorofenol. Dado que la energía de disociación del enlace C-Cl en la molécula de DCE es relativamente alta (348.1 kJ/mol) (Cioswloski, 1997), la activación de este enlace por Pt y Rh se hace más difícil. Por otro lado, es posible que las especies de cloro bloqueen los sitios metálicos de Pt y Rh con mayor facilidad que en el Pd (Bonarowska, 2010).

De igual forma, la mayor velocidad de reacción del paladio frente al rodio y al platino puede estar relacionada con la facilidad de este metal para adsorber grandes cantidades de hidrógeno y tener al mismo tiempo una gran capacidad de abstracción de uno o más átomos de cloro de la molécula clorada (Legawiec-Jarzyna, 2004).

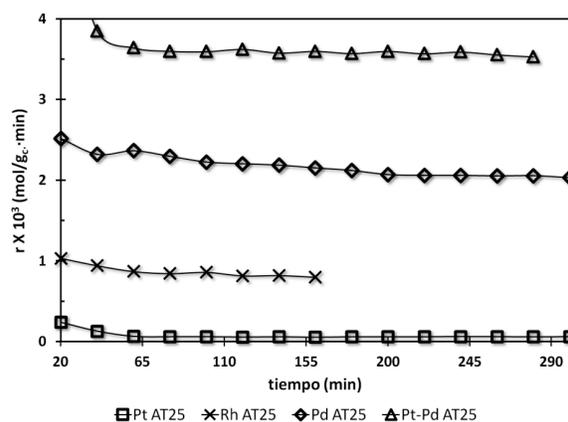


Fig. 1. Velocidad de reacción de HDCI de DCE a 523K de los catalizadores soportados en AT.

Tabla 2. Velocidad de reacción (r) para HDCl de DCE a 523 K y 60 minutos de reacción.

| Catalizador | Pt/AT | Rh/AT | Pd/AT | PdPt/AT | PdPt/A |
|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------|--------|
| $r \times 10^{-3}/\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ | 0.20 | 0.80 | 2.40 | 3.60 | 2.50 |

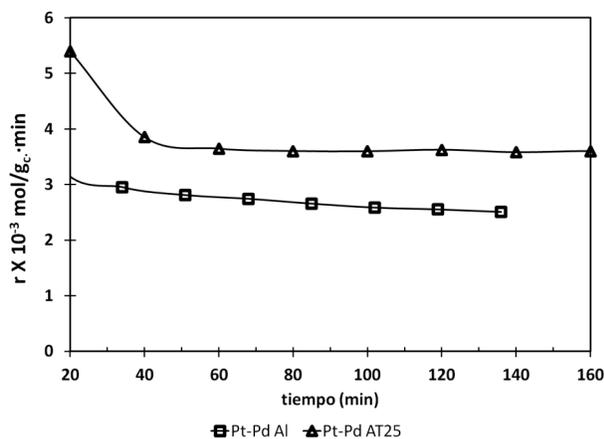


Fig. 2. Velocidad de reacción para HDCl de DCE a 523 K de los catalizadores bimetálicos: PdPt/A y PdPt/AT.

En el soporte AT, el bimetálico PdPt, exhibió una velocidad de reacción ($3.6 \times 10^{-3} \text{ mol/gc}\cdot\text{min}$), mayor que la de los correspondientes monometálicos Pd y Pt (Tabla 2). Esto remarca un efecto sinérgico entre Pd (componente más activo) y el Pt (componente menos activo), como se ha reportado (Legawiec-Jarzyna, 2004; Bonarowska, 2010). Aún cuando no se tienen análisis de las partículas bimetálicas, se puede inferir que se tiene una superficie enriquecida en Pd. Por otro lado, el platino podría estar evitando la permanencia de los átomos de Cl en la superficie de paladio facilitando la formación de HCl gaseoso, al tiempo que ocurre la hidrodechloración.

Se sabe que el soporte juega un papel importante en la actividad de los catalizadores; lo cual se observó en el catalizador PdPt/AT, el cual presentó una velocidad de reacción 15 % mayor que en el catalizador de referencia PdPt/A (Fig. 2). Esto puede ser atribuido a la formación de especies Pd^{+2} que son más activas, y formadas con mayor facilidad en los catalizadores que contienen TiO_2 (Shen, 2001).

En la Fig. 3 se presentan los valores de selectividad después de 2 h de reacción. La selectividad hacia compuestos no clorados (NC) en el catalizador de Rh fue bastante alta, de 91.6%, en comparación con la obtenida en el catalizador de Pd que fue de 72.2%. Esto puede deberse a la baja afinidad que presenta el rodio con el hidrógeno, en contraste con

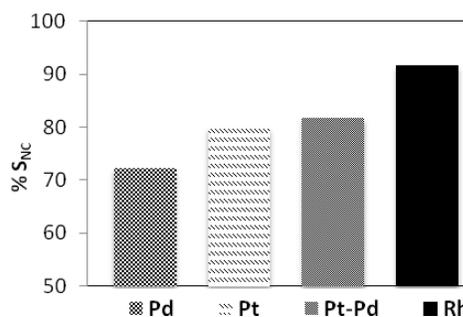


Fig. 3. Selectividad hacia compuestos no clorados (NC) a 523 K para los catalizadores soportados en AT.

los catalizadores de Pt y Pd, así como, a su facilidad para adsorber a los compuestos halogenados. Esto podría ocasionar una menor formación de HCl en la superficie, acelerando la hidrogenación de la molécula alifática (Bonarowska y col. 2010).

Este último resultado se considera interesante, pero requieren de otros estudios para explicar mejor el comportamiento del Rh.

Por su parte, el catalizador bimetálico PdPt/AT mostró una mayor selectividad (80%) hacia los compuestos NC que el PdPt/A, evidenciando un efecto de la titania en el soporte.

Conclusiones

El estudio comparativo de la hidrodechloración de DCE sobre catalizadores monometálicos de Pd, Pt, Rh soportados en alúmina y alúmina-titania, bajo las condiciones de reacción estudiadas, reveló una buena estabilidad en la reacción de DCE con el tiempo. Los catalizadores soportados en AT mostraron mayor actividad que aquéllos soportados en A.

Los catalizadores monometálicos soportados en AT mostraron el siguiente orden de velocidad de reacción en la HDCl de DCE: $\text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Pt}$.

En cuanto a la selectividad de los catalizadores monometálicos hacia los productos no clorados, el Rh/AT mostró la mayor tendencia a eliminar el cloro completamente, sobre los catalizadores de Pd y Pt sobre el mismo soporte.

En el soporte AT, el bimetálico PdPt reveló

evidencia sobre la sinergia entre las fases activas de Pd y Pt.

Se observó que al agregar TiO₂ al soporte de Al₂O₃ la actividad en la reacción de hidrodechloración de DCE aumentó en 15 %, esto es, el catalizador PdPt/AT presentó una mayor velocidad de reacción en relación al soportado en A. Además, la selectividad hacia los compuestos no clorados fue de aproximadamente 80%. Estos resultados permiten considerar al catalizador PdPt/AT como un buen potencial para las reacciones de HDCl.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo de la Secretaría de Educación Pública (México) a través del programa PROMEP para los cuerpos académicos: "Procesos de Separación-Reacción aplicados a sistemas químicos y biológicos" y "Catálisis Heterogénea".

Los autores C. García, A. Granados y L. Woolfolk agradecen a PROMEP-SEP por las becas recibidas.

Referencias

- Amorin, C. y Keane, M.A. (2008). Palladium supported on structured and non structural carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen. *Journal of Colloid and Interface Science* 322, 196-208.
- Bonarowska, M., Srebowata, A. y Karpinski, Z. (2010). Synergistic effects in hydrodechlorination of organic compounds catalyzed by metals. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia LXV*, 1. 10.2478/v10063-010-0001-7
- Bozzelli, J.W., Chen, Y.M. y Chuang, S.S.C. (1998). Catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and trichloroethylene over Rh/SiO₂ catalysts. *Chemical Engineering Communications* 115, 1-11.
- Buelna, Y. y Lin, S. (1999). Sol-gel derived mesoporous γ -alumina granules. *Microporous and Mesoporous Materials* 30, 359-369.
- Choi, J. K. (2008). Synthesis of mesoporous TiO₂/ γ -Al₂O₃ composite granules with different sol composition and calcination temperature. *Powder Technology* 181, 83-88.
- Cioslowski, D. R., Lou, G. y Moncrieff, D. (1997). Thermochemistry of homolytic C-C, C-H and C-Cl bond dissociations in polychloroethanes: benchmark electronic structure calculations. *Journal of the American Chemical Society* 119, 11452-11460.
- Diaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A., Calvo, L., Gilarranz, M.A. y Rodriguez, J.J. (2008). Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt and Rh catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 3840-3846.
- Escobar, J., De los Reyes, J.A. y Viveros, T. (2000). Influence on the synthesis additive on the textural and structural characteristics of sol-gel Al₂O₃-TiO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 666.
- Galindo, I.R. y De los Reyes, J.A. (2007). Effect of alumina-titania on the activity of Pd, Pt and bimetallic Pd-Pt catalysts for hydrorefining applications. *Fuel Processing Technology* 88, 859-863.
- Granados, A. (2009). *Síntesis y caracterización de catalizadores para los procesos de hidrodechloración basados en Pd-Pt*. Informe Servicio Social, UAM-I, México.
- Kovalchuv, V.I. y D'Itri, J. L. (2004). Catalytic chemistry of chloro and chlorofluorocarbon dehalogenation: from macroscopy observation to molecular level understanding. *Applied Catalysis A: General* 271, 13-25.
- Legawiec-Jarzyna, M., Srebowata, A., Juszczak, W. y Karpinsky, Z. (2004). Hydrodechlorination over Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts: A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane. *Applied Catalysis A: General* 271, 61-68.
- López, E., Ordoñez, S. y Diez, F.V. (2005). Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride. *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 57-65.
- López-Gaona, A., De los Reyes, J.A., Aguilar, J. y Martín, N. (2010) Synthesis and characterization of Pt/MCM and Pd/MCM

- its use in the hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 99, 177-182.
- Lozano-Hernández, G., Lozada-Hernández, E.M. y Guevara-Lara, A. (2006). Efecto de la composición del soporte sobre las estructuras superficiales de níquel y molibdeno soportados en óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 311-320.
- Matsunaga, Y., Hirata, Y., Fukuda, Y. y Sameshima S. (2009). Preparation of titania coated alumina by electrolysis of $TiCl_4$ solution. *Ceramics International* 35, 693-698.
- Mitoma, Y., Egashira, N., Simion, C. (2009). Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by Ca/Rh bicatalytic system. *Chemosphere* 74, 968-973.
- Montoya de la Fuente, J. A. (1996). *Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al_2O_3* . Tesis Doctoral, UAM-I, México.
- Orbay, O., Gao, S., Barbaris, B., Rupp, E., Saez, E., Arnold, R.G. y Betterton, E.A. (2008). Catalytic dechlorination of gas-phase perchloroethylene under mixed redox conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 79, 43-52.
- Shen, W.J., Okumura, Y., Haruta M. (2001). The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation. *Applied Catalysis A* 213, 225-232.
- Sivakumar, S. y Siby, C. P. (2004). Nanoporous titania-alumina mixed oxides an alcooxide free sol-gel synthesis. *Material Letters* 58, 2664-2669.
- Tursiloadi, H., Imai, H. y Hiroshima, H. (2004). Preparation and characterization of mesoporous titania- alumina sol-gel method. *Journal of non Crystalline Solids* 350, 271-276.
- Ukisu, Y., Kameoka, T. y Miyadera, T. (1998). Rh-based catalysts for catalytic dechlorination of aromatic chloride at ambient temperature. *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 273-280.