

CIENCIA 22 (Número Especial), 129 - 136, 2014
Maracaibo, Venezuela

Hidrodeshloración de compuestos organoclorados empleando carburos soportados de V-Mo

Ana de Gouveia¹, Susana Pinto-Castilla¹, Paulino Betancourt^{1*},
Joaquín L. Brito², Raquel Del Toro² y Ismael González³

¹Laboratorio de Desarrollo de Proceso, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica,
Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

²Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. Centro de Química,
Laboratorio de Físicoquímica y Superficies. Altos de Pipe. Miranda, Venezuela.

³PDVSA-Intevep. Gerencia Departamental de Investigaciones Estratégica en Refinación.
Laboratorio de Análisis de Superficie. Los Teques, Venezuela.

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 26-06-14

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron dos tratamientos diferentes sobre una serie de catalizadores de carburos de V-Mo / alúmina ($V / (V+Mo) = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ y $1,00$), empleados en la hidrodeshloración catalítica en fase gaseosa de clorobenceno y Bifenilos Policlorados (BPC), sus propiedades fueron caracterizadas mediante área específica BET- N_2 , quimisorción de H_2 y difracción de rayos X (DRX). Los resultados de la caracterización de los catalizadores mostraron una buena dispersión de los metales sobre el soporte. Así mismo, se determinó que poseen actividades que varían entre un 16 y 50%, para las reacciones de hidrodeshloración del clorobenceno. Obteniéndose la mayor actividad con el catalizador monometálico de vanadio. En las reacciones de hidrodeshloración catalítica de bifenilos policlorados se observaron conversiones alrededor del 40% para el catalizador monometálico de vanadio reducido y sulfurado. Los resultados obtenidos indican que los catalizadores estudiados son eficientes en la eliminación de los compuestos organoclorados.

Palabras claves: hidrodeshloración, clorobenceno, Bifenilos policlorados, Vanadio-Molibdeno.

Hydrodechlorination of organochloride compounds on supported V-Mo carbides

Abstract

The alumina supported V-Mo-carbide catalysts with different activation treatments were used for the gas phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene and polychlorinated biphenyls (PCBs), and their properties were characterized by means of specific surface area by BET N_2 -adsorption, H_2 -chemisorption and X-ray diffraction (XRD). The results of the characterization of the catalysts exhibited a good dispersion of the metals on the support. Also, it was determined that catalytic activities were in the range between 16 and 50% for chlorobenzene hydrodechlorination reactions. The greatest activity was reported for monometallic vanadium. Hydrodechlorination reactions in catalytic conversions for PCBs were around 40% for the reduced vanadium catalyst and sulphide. The catalysts studied are effective in removing organochlorine compounds.

Keywords: hydrodechlorination, chlorobenzene, polychlorinated biphenyls, vanadium-molybdenum.

* Autor para la correspondencia: paulino.betancourt@gmail.com

Introducción

La hidrodescloración catalítica (HDCl) ha despertado gran interés en la comunidad científica desde hace algún tiempo (1–3), debido a sus potenciales aplicaciones en materia ambiental comparado con los métodos convencionales, tales como la incineración. La hidrodescloración catalítica para el tratamiento de desechos organoclorados es una alternativa viable y no destructiva que tiene como ventaja la destoxificación *in situ* con recuperación y reúso de materiales, bajo condiciones poco severas de reacción con limitada emisión de compuestos tóxicos y sin desprendimiento de CO₂ al ambiente (4). Por lo tanto, la hidrodescloración catalítica es un método seguro, con ventajas económicas y ambientalmente amigable (5). Muchas investigaciones fundamentales se han llevado a cabo en HDCl.

Los catalizadores de HDCl que han sido estudiados corresponden a sistemas mono-metálicos (principalmente Pt, Pd, Ni) y bimetálicos (Pt-Rh y Ni-Mo) (6). Los catalizadores a base de metales nobles exhiben altas actividades en HDCl. Sin embargo, pueden hidrogenar en exceso los anillos aromáticos reduciendo el valor económico del efluente, además de ser metales relativamente costosos. Usualmente, el principal obstáculo para la aplicación del proceso de HDCl es la desactivación del catalizador debido al envenenamiento por HCl, sinterización del metal y depositación de coque (7–10). Por lo tanto, se espera por el desarrollo de nuevos catalizadores para mejorar el proceso de HDCl. La investigación sobre carburo de molibdeno / sílice para el tratamiento de corrientes de cloroarenos (11) dio una nueva dirección a la búsqueda de materiales catalíticos alternativos para la HDCl. Por su parte, los carburos de vanadio exhiben una excelente reactividad hacia reacciones de hidrotreamiento, tales como hidrogenación, hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) (12). En el presente estudio, los catalizadores de V-Mo/alúmina mostraron altas actividades en la HDCl de clorobenceno y

BPC en comparación con el catalizador NiMo / alúmina. A nuestro entender y fundamentados en la bibliografía consultada, no hay reportes conocidos hasta el presente sobre procesos de HDCl basados en carburos de V-Mo.

Materiales y métodos

Una γ -alúmina (AE= 255 m².g⁻¹) se empleó como soporte. Inicialmente, se obtuvieron partículas de alúmina con 0,15 - 0,28 mm por trituración y tamizado, y después se lavaron con agua destilada desionizada y se secaron en aire durante 12 horas a 150°C. El catalizador soportado de molibdeno (1% p/p Mo) se preparó por el método de adsorción en equilibrio. Se prepararon los catalizadores colocando en contacto la γ -alúmina con una solución de heptamolibdato de amonio a 50°C por 100 horas, en un equipo de reflujo convencional. Una vez culminado el tiempo se filtró, secó (150°C, 6h) y calcinó (500°C, 12h). La impregnación con vanadio se realizó en un rotaevaporador empleando una solución de vanadato de amonio, a 70°C y vacío mecánico. El contenido metálico de V se ajustó para obtener relaciones atómicas V / (V + Mo) de 0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1. Finalmente, el sólido se filtró, secó (150°C, 6h) y calcinó (450°C, 12h).

De acuerdo a los procedimientos para la síntesis de los carburos de Oyama (13) y Pinto (14), los precursores se sometieron a reducción de temperatura programada, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar una temperatura final de 750°C, manteniéndose por 2h, bajo una mezcla de gas licuado de petróleo (principalmente propano, 90%), posteriormente se procedió a enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se "pasivó" con N₂ (99.99%), por media hora. El contenido metálico se cuantificó utilizando Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3000). La identificación de fases y análisis del tamaño de cristal de los sistemas sintetizados se realizaron por Difracción de Rayos-X, emplean-

do un difractorómetro Bruker D-8, con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). El área específica se determinó por adsorción de nitrógeno utilizando el método BET en un equipo Micromeritics ASAP 2010C.

La cantidad de hidrógeno quimisorbido expresada como la relación H/M, también se determinó en un equipo Micromeritics ASAP 2010C.

Las medidas de reactividad en HDCl de clorobenceno y BPC se llevaron a cabo empleando un reactor de lecho fijo que opera a alta presión y temperatura (figura 1). Se realizaron dos (2) pre-tratamientos de activación diferentes sobre los catalizadores, reducción y sulfuración. El catalizador se pre-sulfuró empleando una mezcla sulfurante al 15% CS_2 en n-heptano y un flujo de H_2 a 60 mL/min, a presión atmosférica y 350°C por una hora. Para el proceso de reducción se empleó un flujo de hidrógeno, a presión atmosférica y 200°C por tres horas. Al concluir este paso se iniciaba la reacción de HDCl, haciendo pasar la solución con bifenilo policlorado (500ppm BPCs, 2% CS_2 en n-heptano) y el hidrógeno a 45 mL/min, con una presión de 540 psi y 350°C por cinco horas. En el caso de la reacción con clorobenceno, se empleó una solución de clorobenceno

(15% v/v clorobenceno, 2% CS_2 en n-heptano) y se llevó a cabo a presión atmosférica y 250°C .

Los productos de reacción se identificaron por medio de un equipo de cromatografía de gases HP 6890CG, equipado con una columna HP-5, columna de sílice fundida (15 m x 0,25 mm x 0,25 μm) y un detector de ionización de llama (FID).

Resultados y discusión

En el presente trabajo, los sólidos catalíticos empleados fueron designados de acuerdo al siguiente acrónimo: X V-Mo, donde X representa el contenido nominal de vanadio presente en el catalizador. Los resultados del análisis químico para los elementos V y Mo se observan en la tabla 1, expresados en %p/p, se desprende que los valores determinados son muy próximos a los valores nominales, a excepción del catalizador de vanadio. De la literatura (15-17), se conoce que a valores similares de concentración de V y Mo a los presentados aquí, los catalizadores mixtos de V-Mo/ Al_2O_3 , forman especies Mo-V-(Al)-O, donde los óxidos de vanadio y molibdeno pueden formar soluciones sólidas de sustitución (18).

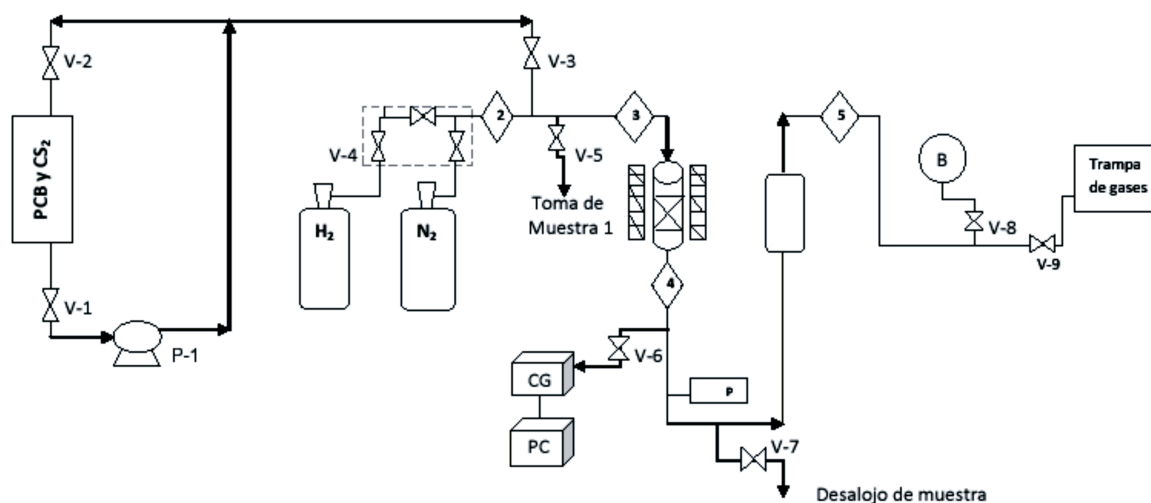


Figura 1. Diagrama de flujo para la reacción de HDCl.

Tabla 1
Resultados de análisis químico elemental, área específica y dispersión metálica para los catalizadores X V-Mo soportados

Solidos	Análisis Elemental		Área Específica		%D (H/M)
	% V	% Mo	precursor	carburo	
Mo (1%)	–	0,89	208	231	44
0,25V-Mo	0,19	0,90	210	124	45
0,50V-Mo	0,44	0,82	192	125	41
0,75V-Mo	0,76	0,88	193	99	26
V(1%)	0,68	–	247	125	40

Los resultados de las medidas de área específica de los precursores, exhiben valores relativamente elevados debido al empleo de la γ -Alúmina, la cual posee un valor de $255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Las áreas para los catalizadores calcinados a 500°C disminuyen con el incremento en el contenido de vanadio (tabla 1), siendo notable la caída frente al vanadio soportado, representando una disminución del 24%. Esto se debe principalmente a la penetración del componente activo en los poros del soporte durante la etapa de preparación. Una vez carburados los sólidos, se observa que los valores de área obtenidos disminuyen a la mitad del valor correspondiente al precursor (fases oxídicas). Estos resultados implican un aumento en el taponamiento de los poros del soporte por efecto de las especies carburadas o por carbón. A este respecto, se ha obtenido evidencia del taponamiento de los poros por efecto de las “fibras de carbón” durante el proceso de carburación (19). Así mismo, Wang y col. (20) determinaron un exceso de carbón durante la síntesis de los carburos de molibdeno empleando gas propano (similar a la metodología empleada, donde el propano es mayoritario en la composición del GLP). El propano se puede descomponer en fracciones de hidrocarburos de menor peso molecular y bajo las condiciones de reacción pueden formar especies de carbón polimérico, responsables del taponamiento.

Por otro lado, es de notar que el carburo de molibdeno soportado no varía su valor de área después del proceso de carburación, indicando que los cristalitas de carburo de molibdeno estarían bien dispersos sobre el soporte. Para entender este hecho se realizaron medidas de quimisorción, empleadas para titular el número de sitios activos sobre los carburos soportados, lo cual es en sí una medida de la dispersión de las fases. En la tabla 1, se muestran los resultados correspondientes a la dispersión metálica (H/M). En las condiciones experimentales empleadas, el soporte adsorbe una muy pequeña cantidad de hidrógeno, la cual se considera despreciable. La disponibilidad de hidrógeno activo en la superficie del catalizador es un requisito esencial para cualquier reacción de hidrotratamiento que se produzca. Un sólido para ser catalíticamente activo debe ser capaz de adsorber el H_2 gaseoso, activar el hidrógeno adsorbido y transferirlo a las moléculas de reactante. En base al modelo de Miga y col. (21), los sitios metálicos de Mo (ó V) y sitios duales (ej. Mo-O-H) son considerados como los centros de activación del hidrógeno. Una alta concentración de átomos de Mo / V podría favorecer la disociación homolítica, dando entidades Mo-H o V-H. Dada la baja fuerza del enlace de Mo-H (ó V-H), el hidrógeno atómico podría ser transferido desde la sub-superficie o sitios intersticiales hasta la molécula reactante mediante un hidrógeno “spillover” (22).

Al evaluar los resultados de la relación H/M para los catalizadores carburados, estos exhiben una escasa variación excepto para el catalizador 0,75 V-Mo. Los resultados parecen depender únicamente de los sitios asociados al molibdeno, cuyo contenido es constante en los catalizadores. Así mismo, estos resultados pueden indicar que el mismo tipo de sitio estaría operando a pesar del contenido de vanadio presente en los sólidos.

Más aún debemos considerar, que la presencia de oxígeno residual superficial y al interior del cristal (efecto de la pasivación), podría incrementar la migración del hidrógeno, al ser el enlace O-H más fuerte comparado con el enlace C-H.

Los difractogramas de todos los sólidos sintetizados, independientemente del tratamiento al que fueron sometidos sólo exhiben las señales correspondientes a la gamma-alúmina (ficha JCPF 82-1468). Lo anterior significa que las partículas de las fases oxidadas y carburadas se encontraban bien dispersas sobre el soporte.

Para el estudio la reactividad, se realizaron una serie de corridas experimentales de hidrodeshloración de clorobenceno y bifenilos policlorados (Aroclor 1260) para cada uno de los catalizadores sintetizados. A fin de comprender el mecanismo superficial de reacción se realizaron dos pre-tratamientos sobre los catalizadores: reducción y sulfuración. Para el proceso de sulfuración se empleó una mezcla sulfurante de 15% CS₂ en n-heptano y un flujo de hidrógeno, a presión atmosférica y 350°C por una hora, mientras que para el proceso de reducción se empleó un flujo de H₂, a presión atmosférica y 200°C por 3 horas. En el proceso de reducción con hidrógeno, la fase activa precursora de los catalizadores es activada por medio de un tratamiento que genera sitios activos por pérdida de oxígeno, mientras que en el proceso de sulfuración, la fase precursora es transformada en la fase sulfurada activada empleando CS₂ en presencia de hidrógeno. En la figura 2, se muestran los resultados co-

rrespondientes a las conversiones de los catalizadores carburados, reducidos y sulfurados sobre clorobenceno.

En los catalizadores reducidos la conversión disminuye en función del tiempo. Este resultado se puede explicar tomando en cuenta el mecanismo de reacción propuesto por Furimsky (19), donde el oxígeno incorporado al carburo durante la pasivación es eliminado en el transcurrir del tratamiento (H₂), generando de esta manera vacancias aniónicas. Debido a que el enlace Mo-H es débil (lábil), el hidrógeno puede transferirse desde la superficie a la molécula reactiva (23). La fase activa lograda durante el tratamiento de reducción con hidrógeno se desactiva por envenenamiento del catalizador producto del HCl formado o por la deposición de coque en la superficie del catalizador. Adicionalmente, en la micrografía del catalizador reducido (figura 3a) se observó la coexistencia de las fases de carburo de molibdeno y carburo de vanadio.

En el caso de los catalizadores sulfurados, la conversión va aumentando hasta llegar a un valor máximo y de ahí disminuyen. Estos comportamientos indican que con el tiempo de reacción se forma una nueva fase superficial activa, que luego se desactivaría por envenenamiento del catalizador. Estos resultados podrían explicarse por la incorporación de azufre a la especie carburada durante el tiempo de reacción para formar una nueva fase catalítica. A este respecto, Kelty y col. (24) obtuvieron evidencias que bajo condiciones de hidrotratamiento se generaba una especie MoS_xC_y. En el presente trabajo no hay evidencia de fases "carbosulfuradas". Pero si se puede observar por MET (figura 3b) el contacto entre granos de carburo de molibdeno y sulfuro de molibdeno (MoS₂). Pareciera que en condiciones de reacción parte de los átomos de Mo son segregados y transformándose durante la reacción en el respectivo sulfuro. Este contacto entre fases sulfuradas y carburadas pudiera ser responsable del incremento de la actividad mostrada, donde la fase carbu-

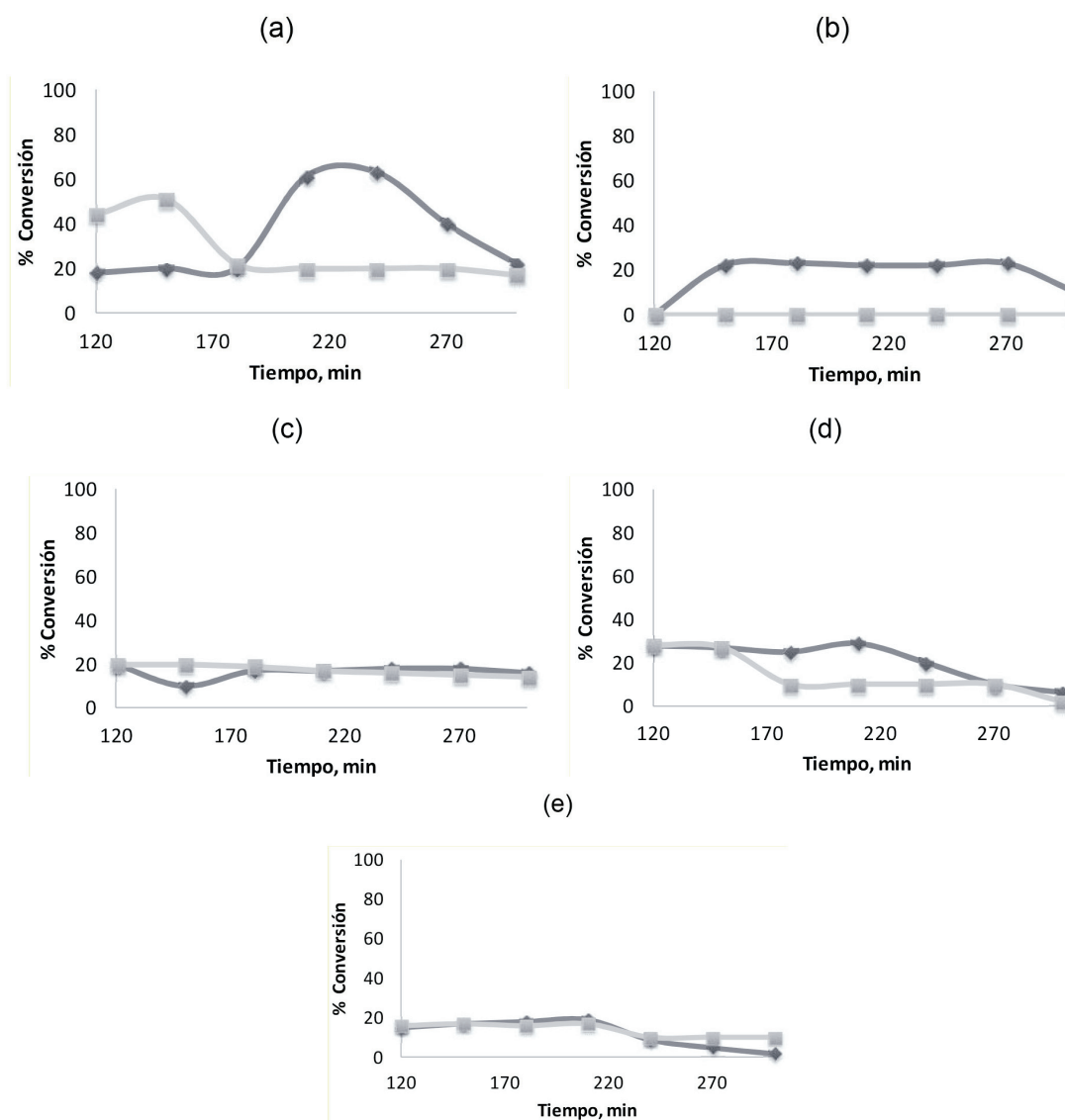


Figura 2. Conversión en función del tiempo en la reacción de hidrodescloración de clorobenceno. a) V (1%), b) 0,25 V-Mo, c) 0,50 V-Mo, d) 0,75 V-Mo, y e) Mo (1%).

■ Reducido ◆ Sulfurado.

rada sería responsable de la adsorción/activación del hidrogeno y posterior migración hacia los sitios de adsorción de las moléculas de clorobenceno en las vacancias aniónicas de azufre generadas sobre la fase sulfurada de molibdeno o vanadio.

De los catalizadores estudiados en la reacción con clorobenceno, el carburo de va-

nadio monometálico fue el más activo (figura 2). Tomando en cuenta este comportamiento se trabajó con este catalizador en la reacción con bifenilo policlorados (figura 4). Para las reacciones de hidrodescloración de bifenilos policlorados, se lograron conversiones alrededor del 40%, para el catalizador monometálico de vanadio reducido y

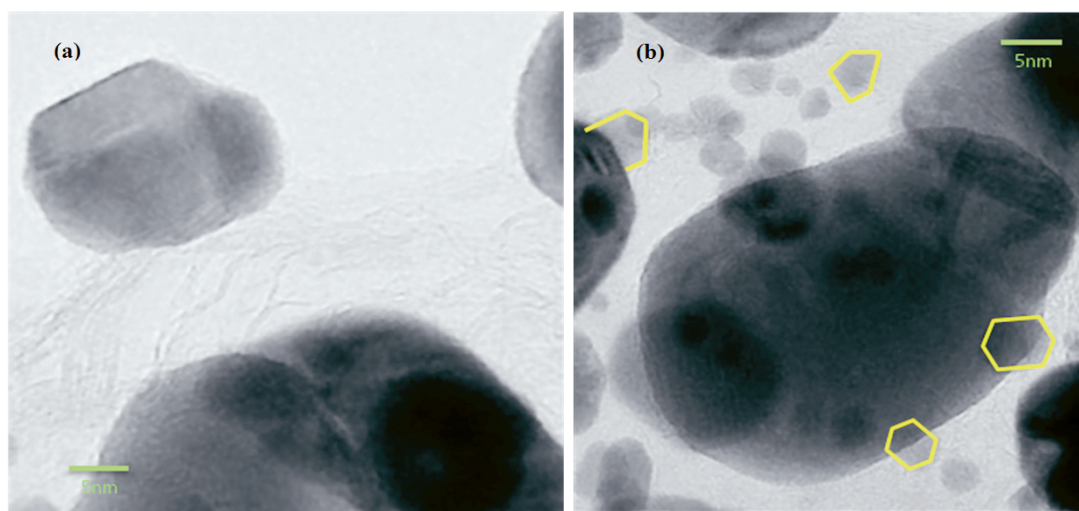


Figura 3. Fotos de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución para los dos tratamientos estudiados. (a) reducido y (b) sulfurado. Catalizador 0,5V-Mo.

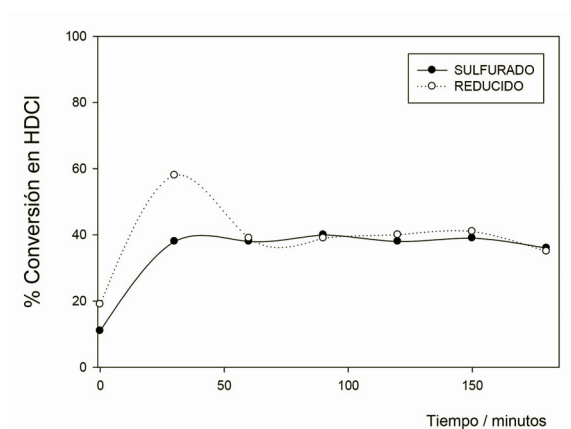


Figura 4. Reacción de Hidrodescloración de Aroclor 1260 empleando carburo de vanadio.

sulfurado, comprobando la eficiencia de los catalizadores carburados sintetizados en este tipo de reacciones. De los resultados del análisis cromatográfico se observó la formación de productos de reacción como el benceno y ciclohexano. Para el caso específico del catalizador reducido la conversión aumenta debido a la fase activa formada y se estabiliza alrededor de los 170 minutos. El comportamiento se puede explicar tomando en cuenta el mecanismo de activación pro-

puesto por Furimsky (19). Este comportamiento indica que ocurre una transformación gradual de la fase oxycarburo-carburo por desplazamiento del oxígeno, permitiendo la formación de una nueva fase superficial activa.

Para el catalizador NiMo empleado como referencia, se obtuvo una conversión en función del tiempo de aproximadamente 38%, similar a la obtenida con el catalizador con 1% en peso de vanadio.

Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el efecto del pre-tratamiento empleado sobre catalizadores de V-Mo/alúmina. Los carburos de metales de V-Mo, al ser sulfurados, átomos del metal son segregados del carburo y se transforman en la correspondiente fase sulfurada produciendo una sinergia por contacto de las fases. Mientras que en el proceso de reducción con hidrógeno se genera sitios activos metálicos. De los tratamientos estudiados el más conveniente es la sulfuración, en términos de actividad y resistencia a la desactivación. Los carburos de V-Mo estudiados son eficientes en la eliminación de los compuestos organoclorados,

siendo particularmente activo el monometálico de vanadio (1% p/p de vanadio).

Agradecimientos

Al FONACIT por el financiamiento a través del Proyecto G2005000444.

Referencias bibliográficas

1. WEISS A.H., KRIEGER K.A. *J Catal* 6: 167, 1966.
2. JANG B.W.L., SPIVEY J.J. *Catal Today* 55:3, 2000.
3. LOPEZ E., ORDONEZ S., DIEZ F.V. *Appl Catal B* 62:57, 2006.
4. KEANE M.A., PINA G., TAVOULARIS G. *Appl Catal B* 48:275, 2004.
5. KEANE M. A. *Appl Catal A* 271:109, 2004.
6. PARK C., MENINI C., VALVERDE J.L., KEANE M.A. *J Catal* 211:451, 2002.
7. HASHIMOTO Y., AYAME A. *Appl Catal A* 250:247, 2003.
8. MENINI C., PARK C., SHIN E.J. *Catal Today* 62:355, 2000.
9. MURTHY K.V., PATTERSON P.M., JACOBS G., DAVIS B.H., KEANE M. A. *J Catal* 223:74, 2004.
10. CONSUEGRA A.D.L., PATTERSON P.M., KEANE M.A. *Appl Catal B* 62:57, 2006.
11. CONSUEGRA A.L., PATTERSON P.M., KEANE M.A. *Appl Catal B* 65:227, 2006.
12. RODRIGUEZ, P., BRITO J.L., BETANCOURT P. *Catal Letter* 2005.
13. OYAMA S.T., WANG X., LEE Y.K., BANDO K., REQUEJO F.G. *J Catal* 210:207 2002.
14. PINTO S., Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, 2012.
15. H. FENG, J.W. ELAM, J.A. LIBERA, M.J. PELLIN, P.C. STAIR *J Catal* 269:421, 2010.
16. BAES C.F., MESMER R.E. The hydrolysis of cations, J. Wiley and sons, Nueva York, 1976.
17. BANARES M.A., KHATIB S. *J Catal Today* 96:251, 2004.
18. BIELAFISKI A., NAJBAR M. *Appl Catal A* 157:223, 1997.
19. FURIMSKY E. *Appl Catal A* 240:1, 2003.
20. WANG XI-H., HAO H-L., ZHANG M-H., LI W., TAO K-Y., J. Solid State Chem. 179:538, 2006.
21. K. MIGA, K. STANCZYK, C. SAYAG, D. BRODZKI, G. DJEGA-MARIADASSOU. *J Catal* 183:63, 1999.
22. DEL TORO R., MINICHINI M., BRITO J. L., BETANCOURT P. *Catal Lett* 143:1145, 2013.
23. OYAMA S. T. *Catal Today* 15:179, 1992.
24. KELTY S.P., BERHAUL G., CHIANELLI R.R. *Appl Catal A* 322: 9, 2007.