Obtención de hidrocarburos de interés industrial mediante hidrodecloración de diclorometano con catalizadores metálicos soportados

Daniel Rodríguez Franco

Máster en Ingeniería Química

MÁSTERES DE LA UAM 2017 - 2018

Facultad de Ciencias







MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2017-18

Trabajo Fin de Máster

OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS DE INTERÉS INDUSTRIAL MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN DE DICLOROMETANO CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

Autor: Daniel Rodríguez Franco Directores: Luisa M^a Gómez Sainero Carlos Fernández Ruiz

ÍNDICE

1. RESUMEN
2. INTRODUCCIÓN
2.1 Compuestos organoclorados y clorometanos5
2.1.1 Diclorometano (DCM)6
2.2 Las zeolitas como soporte catalítico7
2.2.1 Faujasita8
2.2.2 Mordenita8
2.2.3 Linde tipo L8
2.3 Valorización de clorometanos mediante hidrodecloración catalítica (HDC) en fase gaseosa9
3. OBJETIVOS13
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL14
4.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores14
4.1.1 Materiales14
4.1.2 Técnicas de caracterización utilizadas15
4.2 Ensayos de actividad catalítica16
4.2.1 Equipo experimental16
4.2.2 Medida de la actividad catalítica17
4.2.3 Sistema de análisis18
4.2.4 Expresión de los resultados19
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN20
5.1 Caracterización del catalizador20
5.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K20
5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)20
5.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)21
5.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)22
5.2 Estudio de la hidrodecloración de diclorometano23
5.2.1 Efecto del soporte23

	5.2.2 Efecto de la concentración de fase activa	.25
	5.2.3 Efecto de las condiciones de operación	.27
	5.3 Estudio de estabilidad en la HDC de DCM con zeolitas	.30
	5.3.1 Zeolita K-LTL/Pd 1% H₂/DCM: 10/1	30
6.	CONCLUSIONES	.32
7.	BIBLIOGRAFÍA	.33
8.	ANEXO	.36
	8.1 Figuras de la Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	.36
	8.2 Figuras de la conversión y selectividad en la HDC de DCM	.38

1. <u>RESUMEN</u>

La contaminación ambiental ha sido un problema de relevante interés desde el siglo XX, lo que ha favorecido la creación de un marco legislativo en el área ambiental y de calidad del aire. Desde que se firmara el Protocolo de Montreal (1987), se ha ido desarrollando una legislación cada vez más restrictiva.

Dentro de los compuestos con un mayor impacto ambiental están los compuestos organoclorados, cuyo uso está muy extendido en la industria. Es por ello, por lo que se ha incrementado la búsqueda de tecnologías capaces de eliminar o valorizar estos compuestos de forma eficiente, siendo la hidrodecloración catalítica (HDC) una tecnología simple, sencilla y prometedora.

En trabajos anteriores, se obtuvieron buenos resultados en la HDC de clorometanos utilizando catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh) soportados en diferentes soportes como zirconias o carbones activos, aunque estos estudios se centraron en la completa hidrodecloración a metano sin atender a la posible valorización a otros compuestos de mayor interés industrial como el etileno o el propileno, o los alcanos correspondientes.

Sin embargo, en un trabajo reciente se analizó la posible valorización de estos compuestos a hidrocarburos de dos y tres átomos de carbono mediante hidrodecloración obteniendo buenas selectividades a los alcanos, especialmente con catalizadores de paladio. Otros estudios mostraron buenas selectividades a olefinas utilizando materiales zeolíticos, si bien tenían como, principal inconveniente la pronta desactivación de los catalizadores utilizados, limitando así su aplicación a escala industrial.

Por ello, en este trabajo se ha tratado de avanzar en el estudio de la valorización de uno de estos compuestos, el diclorometano. Los catalizadores seleccionados para este estudio fueron de paladio soportados en zeolitas, ya que éstas presentan algunas ventajas respecto a otros como su gran estabilidad térmica, selectividad de forma, la posibilidad de generación de otros centros activos, así como la posibilidad de elección de su acidez.

En primer lugar, se estudió el efecto del soporte utilizando los catalizadores de Pd 1% en la reacción. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores preparados con soportes ácidos como la H-MOR (Moralita), H-FAU (Faujasita) eran más activos, alcanzando una conversión de 100% a 250 °C, que aquellos que utilizaban soportes básicos como la K-LTL (Linde tipo L) o la Na-FAU. Sin embargo, estos últimos fueron más selectivos a productos de interés como las olefinas y parafinas con dos o tres átomos de carbono, y más particularmente el primero. Además, también se estudió el efecto de la concentración de fase activa (0,5-1%), viendo que un aumento de ésta favorecía ligeramente la actividad en detrimento de la selectividad a los compuestos de interés, que disminuía pero también muy ligeramente.

De igual manera, se estudió el efecto de algunas condiciones de operación como son la proporción molar hidrógeno/DCM o el tiempo espacial. Aquí se vio que una menor proporción de hidrógeno hacía decrecer la conversión de DCM, no obstante, favorecía de forma notoria la selectividad a etano, propano o etileno. Cuando se utilizó la menor relación molar H₂/DCM (10), el catalizador preparado a partir K-LTL dio una selectividad a etileno muy superior a la de Na-FAU con valores que alcanzaron el 50%. Los resultados de caracterización sugirieron que esto es debido a la presencia en el primero de una mayor proporción de Pd en estado electrodeficiente y un mayor tamaño de partícula metálica. El aumento del tiempo espacial presentó un leve efecto positivo en la conversión de DCM, mientras que no tenía mayor efecto en la selectividad a productos.

Por último, se estudió la estabilidad del catalizador que resultó ser más selectivo a olefinas, el K-LTL/Pd, viéndose que este catalizador era estable con el tiempo con apenas disminución en su actividad, aunque la selectividad a olefinas disminuyó en torno a un 10% en favor de metano y monoclorometano.

2. INTRODUCCIÓN

Desde que empezara la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, se produjo un aumento de emisiones y de la consiguiente contaminación ambiental. Desde finales del siglo pasado (1987) con la aprobación del *Protocolo de Montreal*, se ha ido restringiendo progresivamente la emisión de compuestos nocivos (especialmente los CFC's y HCFC's) para la capa de ozono.

Uno de los grupos de contaminantes que más inquieta por su elevada toxicidad son los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Un COV es cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa –RD 227/2006-. Dentro de este grupo se encuentran los compuestos organoclorados. Por ello es de vital importancia estudiar y ampliar tecnologías que permitan la reducción o eliminación de los mismos.

Este trabajo se centra en el estudio de catalizadores de Pd soportado en zeolitas en la valorización de uno de estos compuestos nocivos, el diclorometano, mediante una tecnología eficaz como es la hidrodecloración catalítica, para la obtención de productos de valor industrial cuyos resultados se presentan en esta Memoria.

2.1 Compuestos organoclorados y clorometanos

Un compuesto organoclorado es aquel formado por un esqueleto de átomos de carbono, en el cual, algunos de los átomos de hidrógeno unidos al carbono han sido reemplazados por átomos de cloro. Entre otras aplicaciones, estos compuestos forman parte de un grupo de pesticidas artificiales principalmente elaborados para controlar o sofocar diversas plagas, dentro de los cuales se encuentran algunos compuestos considerados cancerígenos. Los compuestos organoclorados poseen ciertas características que les hacen importantes contaminantes, como es la gran estabilidad que tienen en el medio y su hidrofobicidad, por lo cual la eliminación vía acuosa es poco viable.

Por otra parte, algunos autores consideran a estos compuestos responsables en un 20% del calentamiento global ¹, otros los consideran unos de los principales causantes de la destrucción de la capa de ozono ², mientras que otros los consideran causantes del "smog fotoquímico" ^{1, 3, 4}.

Los clorometanos son un grupo de compuestos organoclorados cuyo precursor orgánico es el metano (CH₄). En función del número de átomos de cloro en su

estructura, los clorometanos que existen son: el monoclorometano, el diclorometano (DCM), el cloroformo o triclorometano y el tetraclorometano.

2.1.2 Diclorometano (DCM)

El cloruro de metileno o diclorometano pertenece al grupo de los haloalcanos. A temperatura ambiente es un líquido volátil incoloro y tiene un ligero olor dulzón. Pese a no ser miscible en agua, es miscible en una gran cantidad de líquidos orgánicos. En la Tabla 2.1 se muestran algunas de las propiedades físicas del compuesto.

Fórmula	Peso molecular	Densidad	P.eb	P. Fusión	Solubilidad en
empírica	(g∙mol⁻¹)	(g∙cm⁻³)	(ºC)	(°C)	agua a 25⁰C (g·L⁻¹)
CH_2CI_2	84,93	1,33	39,6	-96,7	17,5

Tabla 2.1 Propiedades físicas del DCM

El diclorometano se suele sintetizar por cloración de metanol (CH₃OH +Cl₂ \rightarrow CH₃Cl + Cl₂ \rightarrow CH₂Cl₂ + HCl) o por cloración directa de metano. Hoy en día se desconocen fuentes naturales de DCM.

El diclorometano se emite principalmente a la atmósfera (86%) y, en menor grado, al suelo (12%) y al agua (2%). El tratamiento de las aguas y los suelos contaminados se suele realizar por "air-stripping", por lo que el contaminante se transfiere a la atmósfera. La principal vía de degradación natural del diclorometano es la reacción con radicales hidroxilo y se estima que tiene un tiempo de vida medio de 130 días.

Su principal uso es el de disolvente orgánico en la industria química y farmacéutica debido a su elevada volatilidad y gran capacidad de disolución de compuestos orgánicos. Además, se usa en el desengrasado y limpieza de metales, en la limpieza en seco, como agente extractivo en la industria, en el tratamiento de superficies, en procesos de polimerización.

La EPA considera a este compuesto como cancerígeno grupo B2 ⁵. Además, según la EPA el valor de concentración de exposición límite de referencia para el DCM es de 3mg·m^{-3 6}. Por otra parte, los umbrales de emisión de este compuesto han sido aclarados en el Real Decreto (RD) 508/2007 siendo de 1.000 kg·año⁻¹.

2.2 Las zeolitas como soporte catalítico

Las zeolitas son compuestos aluminosilicatos los cuales poseen una estructura cristalina definida organizada de manera tetraédrica. Esta estructura está formada por cationes de silicio (Si⁴⁺) y cationes de aluminio (Al³⁺), los cuales están rodeados por aniones de oxígeno (O²⁻). Estas estructuras o unidades tetraédricas están a su vez conectadas entre ellas. Por su parte, al tener el aluminio menor carga que el silicio, este defecto de carga se puede compensar con cationes, denominados de inclusión como el K⁺ o el Na⁺. Estos cationes compensan la carga, pero no forman parte de las unidades tetraédricas.

Estas unidades a su vez constituyen redes tridimensionales, que forman poros o cavidades, los cuales se conectan entre ellos, lo que permite que tengan una baja densidad de red. Asimismo, se pueden encontrar características de tamiz molecular ya que, dependiendo de este tamaño de poro, sólo moléculas de menor o igual tamaño podrán entrar en ellos. Dependiendo del tamaño de poro se pueden clasificar en:

- 1. Poro pequeño: 8MR (member ring) 3,8x3.8Å
- 2. Poro medio: 10MR 5,5x5.1Å
- 3. Poro grande: 12MR 7,4x7,4Å
- 4. Poro ultragrande: >12MR 7,5x7,2Å

El defecto de la carga, que compensado por cationes puede ocasionar la aparición de centros ácidos, así como el tamaño de poro, hacen de las zeolitas un buen material para ser utilizado como catalizador o soporte de catalizadores destacando las siguientes ventajas:

- Acidez Posibilidad de regeneración
- Estabilidad térmica Generación otros centros activos
- Selectividad de forma

Hay diferentes tipos de zeolitas según su estructura como la FAU (Faujasita), MOR (Mordenita), la LTL (Linde Tipo T), etc. Algunas de ellas son naturales y otras son sintetizadas artificialmente pudiendo modificar diferentes variables. Una de las variables que se suele modificar es la acidez, la cual depende de la relación Si/Al que se tenga. A mayor concentración de Al, mayor será la acidez, aunque peor será su estabilidad debido al mayor número de defectos. Además, se pueden "diseñar" de forma que se obtengan zeolitas formadas por redes con canales interconectados o no,

así como canales en disposición monodimensional (1D), bidimensional (2D), o tridimensional (3D).

2.2.1 Faujasita

La Faujasita es un material microporoso que tiene una disposición de canales tridimensional, el tamaño máximo de partícula que cabe por un canal es de 11,24 Å y tiene un volumen accesible por celda unidad de 27,42%⁷. Su composición es $(Na_2,Ca,Mg)_{3.5}[Al_7Si_{17}O_{48}]\cdot 32H_2O$. La Figura 2.1 muestra una representación de la cavidad y la estructura de esta zeolita.



Figura 2.1 Representación de cavidad (izq) y estructura (der) de la Na-FAU

2.2.2 Mordenita

La Mordenita es un material microporoso que tiene una disposición de canales bidimensional, el tamaño máximo de partícula que cabe por un canal es de 6,7 Å y tiene un volumen accesible por celda unidad de 12,27% ⁸. Su composición es (Na₂,Ca,K₂)[Al₂Si₁₀O₂₄]·7H₂O. La Figura 2.2 muestra una representación tipo de la cavidad y canal de la Mordenita.



Figura 2.2 Representación de cavidad (izq) y canal (der) de la Na-FAU

2.2.3 Linde tipo L

La zeolita Linde tipo L es un material sintético microporoso que tiene una disposición de canales tridimensional, el tamaño máximo de partícula que cabe por

un canal es de 10,01 Å y tiene un volumen accesible por celda unidad de 15,37% ⁹. Su composición es $K_6Na_3Al_9Si_{27}O_{72}\cdot21H_20$. La Figura 2.3 muestra una representación tipo de la estructura de esta zeolita.



Figura 2.3 Representación de cavidad (izq) y canal (der) de la Na-FAU

2.3 Valorización de clorometanos mediante hidrodecloración catalítica (HDC) en fase gaseosa

Actualmente se conocen diversas técnicas para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas. Estas técnicas se pueden dividir en dos grandes grupos: tecnologías no destructivas, con las cuales se puede recuperar el contaminante, y tecnologías destructivas, en las cuales se destruye el contaminante transformándolo en otros compuestos. En esta segunda categoría está incluida la HDC. La Tabla 2.2 muestra algunas técnicas o procesos utilizados actualmente.

Compañía	Proceso
Norit Americas, Inc.	Adsorción con carbón activado + reciclado o eliminación
NUCON International, Inc.	Adsorción con carbón activado + stripping + condensación + reciclado
Tebodin B. V. – Degussa AG	Oxidación catalítica
Thermatrix Inc.	Oxidación térmica en un reactor de lecho compacto
Vara International, división of Calgon Carbon Corp.	Adsorción con carbón activado en lecho fijo + oxidación térmica
ICI Katalco	Scrubbing + Oxidación catalítica en fase acuosa
Wheelabrator Clean Air Systems, Inc.	Oxidación catalítica
Allied-Signal Industrial Catalysts	Oxidación catalítica

Tabla 2.2. Procesos utilizados actualmente para la eliminación de clorometanos en fase gas

Pese a estar implantados, estos procesos presentan limitaciones técnicas y económicas. Por eso en la actualidad, la HDC se ha convertido en una tecnología muy

estudiada por diversos investigadores ^{10, 11, 12, 13}, ya que como enuncian Urbano et al (2001) ¹⁰ la HDC es una técnica simple, efectiva y segura.

La HDC de un compuesto organoclorado se basa en la ruptura del enlace C-Cl vía hidrogenación dando lugar al hidrocarburo declorado y cloruro de hidrógeno como producto secundario. El esquema de reacción se puede ver como sigue (Esquema 2.1).

Esquema 2.1 Reacción tipo de HDC

$$C_X H_Y Cl_Z + zH_2 \xrightarrow{CATALIZADOR} C_X H_{(Y+Z)} + zHCl$$

Esta reacción se da en tres etapas:

- Disociación de la molécula de hidrógeno.
- Hidrogenólisis del enlace C-Cl.
- Formación de los enlaces H-C y H-Cl correspondientes.

Este proceso requiere el uso de un catalizador, que reduzca el tiempo necesario de reacción permitiendo a su vez condiciones suaves de operación. Los catalizadores más utilizados son los basados en metales nobles (rodio, paladio, platino, etc.).

Esta tecnología presenta ciertas ventajas respecto a otras. Una de ellas es que se puede trabajar a presión atmosférica y a temperaturas moderadas, propiciando un ahorro energético. Otra ventaja es la disminución de la toxicidad de los productos generados, siendo ésta más favorable en comparación con otras tecnologías, como pueden ser diversos tipos de oxidación, las cuales generan sustancias extremadamente tóxicas como furanos y dioxinas ^{14, 15}. Además, Otras ventajas asociadas a la HDC es que se puede trabajar en un amplio rango de concentraciones, así como controlar la selectividad a productos escogiendo de forma adecuada el catalizador.

No obstante, a pesar de las ventajas que presenta, también se encuentran algunos inconvenientes, especialmente en relación con la desactivación del catalizador. Estos problemas se pueden asociar a diversos fenómenos tales como el envenenamiento por la adsorción del HCI producido ^{16, 17, 18}, la sinterización de las partículas metálicas ^{11, 12, 18} y la formación de depósitos de coque ^{11, 17, 18}.

Se encuentran diversos estudios centrados en la hidrodecloración de diclorometano. Como se ha comentado anteriormente, los metales más usados y estudiados son los metales nobles (paladio, platino, rodio y rutenio) dada su gran

capacidad para llevar a cabo la disociación del diclorometano y de la molécula de H₂, especialmente los de Pd y Pt como observaron Álvarez-Montero et al (2011) ¹³ o Martín-Martínez et al (2013) ¹⁹.

Asimismo, se han investigado un gran número de soportes. Entre los soportes más estudiados se pueden encontrar el carbón activado, diversos óxidos como alúmina o zirconia ^{19, 20, 21, 22, 23}. Por ejemplo, Arévalo-Bastante, A. et al (2015) ²⁰ observaron que los catalizadores de Pd/CA tenían alta actividad, una gran selectividad hacia metano y un grado de decloración del superior al 98%. Bedia, J. et al. (2012) ²² estudiaron la actividad de catalizadores bimetálicos de platino y paladio soportados en zirconias dopadas con azufre y tungsteno, dando también buenos resultados en cuanto a la actividad, grado de decloración y estabilidad.

Sin embargo, la mayoría de los trabajos de la bibliografía se centran en la hidrogenación completa del diclorometano a metano, siendo de mayor interés la conversión a otros hidrocarburos. Su valorización para la obtención de olefinas ligeras (etileno, propileno) e hidrocarburos, como el etano y el propano, presenta un mayor interés industrial ya que son muy demandados en la industria química para su uso como intermedios en la producción de infinidad de derivados químicos - como el polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE), el PVC, diferentes fibras, etilenglicol, acetato de vinilo, poliésteres o poliuretano ²⁴-. Actualmente, su principal fuente de obtención es el refinado del petróleo, lo cual crea severos problemas medioambientales. Estos derivados se usan en una gran variedad de industrias como la de bienes de consumo, automovilística, textil o la de adhesivos ²⁴.

Olsbye et al. (2011) ²⁵ y Svelle et al. (2006) ²⁶ observaron que los clorometanos son considerablemente más reactivos que el metano, aunque menos abundantes, y podrían ser convertidos mediante HDC en olefinas y parafinas más pesadas. Por ello, estudiaron una ruta para la conversión de estos compuestos, especialmente del monoclorometano, a olefinas. Esta ruta de se muestra en el esquema 2.2.

Esquema 2.2 Ruta de conversión de clorometano a olefinas

 $CH_4 + HCI + 1/2O_2 \rightarrow CH_3CI + H_2O$ $CH_3CI \rightarrow 1/2 C_2H_4 + HCI$

El metano se formaría por cloración directa. Sin embargo, esto puede llegar a dar compuestos con un mayor número de cloros, como el diclorometano o el triclorometano. Por eso, es importante poder producir también olefinas partiendo de estos compuestos mediante hidrodecloración seleccionando adecuadamente los catalizadores. En estos estudios utilizaron catalizadores zeolíticos como ZSM-5, HZSM-5, SAPO-34 o HSAPO-3, obteniendo buenos resultados. Sin embargo, encontraron el inconveniente de que se desactivaban rápidamente, limitando así la aplicación de esta tecnología.

Siguiendo en esta línea, Gómez-Sainero, LM. et al (2017) ²⁷ estudiaron la valorización de diclorometano y cloroformo utilizando diversos catalizadores de metales nobles soportados en carbón activo. Vieron que los catalizadores de Ru/CA y Pt/CA apenas eran selectivos a etano o etileno, dando esencialmente metano. Sin embargo, los catalizadores de Rh/CA y Pd/CA sí eran selectivos a estos compuestos. Especialmente el de Pd, dando un rendimiento a estos compuestos cercano al 50% partiendo de DCM, y superior al 70% si se partía de TCM.

Dado que las zeolitas presentan grandes ventajas como soporte, ya que cabe la posibilidad de controlar la composición química de sus paredes, así como el diámetro de poro y topología ²⁸, pudiendo así seleccionar o sintetizar el más conveniente, y viendo que el Pd tiene una gran selectividad a compuestos con más de un átomo de carbono a temperaturas moderadas (200°C – 300°C), en este trabajo se ha tratado de avanzar en el estudio de la valorización mediante hidrodecloración catalítica del diclorometano a estos compuestos con valor añadido utilizando catalizadores de paladio soportados en zeolitas.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo fue el estudio de la valorización del diclorometano en fase gas para la producción de parafinas y olefinas ligeras empleando catalizadores de Pd soportado en zeolitas a diferentes condiciones de operación. Esto se podría subdividir en los siguientes objetivos parciales:

- Análisis las características fisicoquímicas de los catalizadores mediante diversas técnicas como la adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de transmisión, difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- Evaluación del efecto del tipo de zeolita empleado y el contenido de Pd en la actividad y selectividad de los catalizadores.
- Evaluación del efecto de las condiciones de operación (temperatura, relación H₂/DCM y tiempo espacial) en la actividad y selectividad de los catalizadores.
- Estudio de la estabilidad de los catalizadores de paladio soportados en zeolitas más favorables en la valorización de DCM mediante hidrodecloración.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se exponen brevemente los materiales y el método para la síntesis de los catalizadores. Además, se describen las técnicas de caracterización empleadas, así como el procedimiento experimental llevado a cabo en las reacciones de HDC y los equipos usados para analizar la actividad de los catalizadores.

4.1 Síntesis y análisis del catalizador

4.1.1 Materiales

Las zeolitas empleadas para este estudio fueron la Faujasita (FAU) suministrada por *UOP* (UOP-Y 54) y una relación Si/Al de 2,4, la Mordenita (MOR) por *Norton International* (Zeolon 900 H) y una relación Si/Al de 7, y la *Linde tipo L* (LTL,) suministrada por *Union Carbide* (SK-45) y una relación Si/Al de 3.

Parte de la cantidad de las muestras básicas, K-LTL y Na-Y, fueron modificadas por intercambio iónico para reemplazar K⁺ y Na⁺ por H⁺ y generar acidez en su superficie. Para ello se usó una solución de NO₃NH₄ suministrada por *Merck* (99%). La fase activa de todos los catalizadores fue paladio en concentraciones de 0,5% y 1%. El precursor del paladio fue el PdCl₂ suministrado por *Sigma-Aldrich* (99,9%).

La síntesis del catalizador fue realizada en colaboración con otro grupo de investigación siguiendo el siguiente método: se preparó el soporte en aquellas sustituidas, se incorporó la fase activa utilizando el método de impregnación en humedad incipiente y, finalmente, se trató térmicamente y se activó el catalizador en corriente de hidrógeno. En la Tabla 4.1 se resumen sus propiedades.

Catalizador	Soporte	Contenido metálico nominal (%)	Catión de compensación
Pd(1%)/HL		1	-
Pd(0,5%)/HL	Linde tipo L	0,5	-
Pd(1%)/KL		1	Potasio
Pd(0,5%)/KL		0,5	Potasio
Pd(1%)/HMOR	Mordenita	1	-
Pd(0,5%)/HMOR	Worderind	0,5	-
Pd(1%)/HY		1	-
Pd(0,5%)/HY	Faujasita	0,5	-
Pd(1%)/NaY		1	Sodio
Pd(0,5%)/NaY		0,5	Sodio

Tabla 4.1	Propiedades	de los	catalizadores	de paladio	soportados	en zeolitas
	•			•		

4.1.2 Técnicas de caracterización utilizadas

Las zeolitas sintetizadas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas, para así determinar sus principales propiedades fisicoquímicas y poder relacionarlas con el comportamiento de estos en reacción. A continuación, se describen las técnicas utilizadas.

a) Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

La adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K tiene como objetivo determinar la superficie específica BET, la superficie externa, el volumen y el tamaño de poro de los catalizadores.

La muestra (0,3g) se trató inicialmente con un proceso de desgasificación durante 30 minutos a 200°C para limpiar el catalizador de posibles impurezas y humedad. Tras esto, se midió la variación de la presión al introducir nitrógeno gas en la muestra.

Para el cálculo de la superficie específica se utilizó la ecuación BET40 a presiones relativas P/P0 = 0.03 - 0.3.

El equipo empleado fue un Tristar Micromeritics ASAP- 2020.

b) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite caracterizar algunas propiedades superficiales de los catalizadores. El haz de electrones atraviesa la muestra y es enfocado por las lentes del objetivo y de proyección para formar una imagen aumentada sobre una pantalla. Sin embargo, para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, se debe trabajar en condiciones de vacío.

Además de determinar el tamaño de partícula, se hizo lo propio con la dispersión. Para ello, se utilizó la siguiente expresión:

$$D(\%) = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot M_W}{\rho_M \cdot \sigma_M \cdot N_A \cdot d}$$

$$4.1$$

Donde Mw corresponde a la masa molecular del paladio (106,42 g·mol⁻¹), ρ_M es su densidad (12,02 g·cm⁻³), σ_M representa la superficie efectiva de los átomos de Pd (7,87·10⁻²⁰ m²·atom⁻¹), N_A es el número de Avogadro y d es el tamaño medio de partícula (obtenido por TEM) en nm.

Se utilizó un voltaje de aceleración de 200 kV y el equipo utilizado fue un JEOL JEM 2100HT con una resolución entre puntos de 0,25 nm.

c) Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica espectroscópica que permite determinar la estructura de los catalizadores. Está basada en la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de la radiación incidente en el material y el ángulo de incidencia con las distancias interatómicas. Los difractogramas resultantes dependen de los átomos y su disposición, aportando información de su estructura.

Para los análisis se utilizó un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical empleando una radiación CuK α (λ = 1,5406 Å, 45 kV, 40 mA).

d) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica denominada XPS fue utilizada para determinar el estado de oxidación y la composición superficial de los catalizadores. Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de un sólido, y, por lo tanto, calcular la concentración a partir de la intensidad de la señal.

Para eliminar el efecto de carga, las energías de ligadura se corrigieron tomando el pico C 1s como referencia (284,5 eV). Se utilizaron las energías de ligadura correspondientes a los orbitales 1s del C y 3d del Pd para determinar el estado de oxidación y ambiente químico en que estos elementos están presentes en la superficie del catalizador.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X (XPS-AES) modelo Kratos AXIS UltraDLD.

4.2 Ensayos de actividad catalítica

4.2.1 Equipo experimental

Los ensayos de actividad fueron realizados en un equipo automatizado de reacción *Microactivity-Pro* de *PID Eng* & *Tech* el cual permite un control de las condiciones de operación (caudal, temperatura y presión) mediante el software *Process.* La Figura 4.1 muestra un esquema del equipo.



Figura 4.1 Esquema del equipo de reacción

La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo (3 mm de diámetro interno) en el cual se depositaba el catalizador. Asimismo, el reactor se encontraba dentro de un horno, de manera que se mantuviera la temperatura deseada durante la reacción.

Los gases de reacción se alimentaban por la parte superior del reactor mediante una válvula de seis vías, y salían por la parte inferior hacia el sistema de análisis. Estos gases provenían de una botella de DCM de concentración conocida, en balance de nitrógeno, así como una botella de hidrógeno puro y otra de nitrógeno para diluir la mezcla a la concentración deseada y alcanzar el caudal de reacción deseado. Todas las botellas fueron suministradas por *Praxair*.

- Diclorometano (DCM): $C_{DCM} = 4042 \text{ ppmv}$
- Hidrógeno (H₂): Puro (99,999%), reactante.
- Nitrógeno (N₂): Puro. (99,999%), diluyente

4.2.2 Medida de la actividad catalítica

El catalizador se depositó dentro de un reactor de cuarzo sobre un lecho de lana de cuarzo. La masa del catalizador ($w_{catalalizador}$) se varió en un rango de entre 0,107 y 0,322 g, en función del tiempo espacial (T) y el caudal molar de diclorometano (F_{DCM}) deseado, según la siguiente expresión:

$$w_{catalizador} = \tau \cdot F_{DCM} \tag{4.2}$$

Una vez cargado el catalizador, se automatizaron las sesiones de reacción mediante el software *Process*, introduciendo los caudales y temperatura correspondientes. Previamente a la reacción, se activó el catalizador, in situ, con 50 mL·min⁻¹ de hidrógeno durante 2 horas a una temperatura de 250 °C.

El caudal total de gases de alimentación se fijó en Q = 100 mL·min⁻¹ C.N. Se utilizaron concentraciones iniciales totales de DCM de 1000 ppmv. El tiempo espacial inicialmente se fijó en 0,8 kg·h·mol⁻¹, aunque posteriormente se varió para el estudio de su efecto. Se emplearon relaciones molares de H₂/DCM de 100 y 10 un rango de temperaturas de 75-400 °C. En todos los casos se trabajó a presión atmosférica.

4.2.3 Sistema de análisis

Los compuestos implicados en la reacción, productos, subproductos y reactivos, e identificaron mediante cromatografía de gases. Para ello se usó un cromatógrafo *450-GC* de *la casa Varian* dotado de un detector de ionización de llama (FID). La columna cromatográfica era de sílice (CP-SilicaPLOT), tenía una longitud de 45 m, un diámetro interno de 0,53 mm y se empleaba helio como gas portador. Para los análisis, la temperatura de inyección se fijó en 150 °C y la temperatura del detector en 300 °C. La Figura 4.2 muestra un cromatograma tipo de los compuestos.



Figura 4.2 Cromatograma tipo de los productos de reacción

4.2.4 Expresión de los resultados

A continuación, se muestran las expresiones utilizadas para el cálculo de los resultados de hidrodecloración.

i. Conversión

La conversión (X) se define como la fracción de DCM alimentado convertida a productos.

$$X_{DCM}(\%) = \frac{\text{moles de DCM iniciales} - \text{moles de DCM finales}}{\text{moles de DCM iniciales}} \cdot 100$$
4.3

ii. Selectividad

La selectividad (S) se puede expresar como la relación entre el número de moles de DCM transformados a un producto "P" y el número total de moles de DCM transformados expresada en la siguiente ecuación.

$$S(\%) = \frac{\text{moles de P producidos}}{\text{moles totales producidos}} \cdot 100$$
4.4

iii. Rendimiento

El rendimiento (η) se puede expresar como la relación entre el número de moles de DCM transformados a un producto "P" y el número total de moles de DCM introducidos expresada en la siguiente ecuación.

$$\eta (\%) = \frac{\text{moles de P producidos}}{\text{moles de DCM iniciales}} \cdot 100$$
4.5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del catalizador

Para analizar el efecto del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se caracterizaron aquellos con contenidos de Pd del 1%. A continuación, se muestran los resultados obtenidos con las diferentes técnicas utilizadas.

5.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

La Tabla 5.1 muestra los valores de la superficie específica (S_{BET}) y el volumen de microporo (V_m) de todos los catalizadores.

Catalizador fresco	Superficie específica (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de microporo (cm ³ ·g ⁻¹)
Na-FAU/Pd 1%	661	0,044
K-LTL/Pd 1%	221	0,011
H-LTL/Pd 1%	215	0,009
H-MOR/Pd 1%	493	0,175
H-FAU/Pd 1%	643	0,081

Tabla 5.1 Superficie específica y volumen de microporo de los catalizadores utilizados

Como se observa en la Tabla anterior, los preparados a partir de zeolita LTL son los que presentan una menor superficie específica.

5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Como se muestra en la Tabla 5.2, los tamaños medios de partícula de la fase activa varían según el soporte en el que se encuentre. Los catalizadores se redujeron previamente para poderlos analizar en las mismas condiciones que se encontrarían antes de reacción, y se tomaron un mínimo de 100 muestras en cada caso para el correcto estudio de la dispersión.

Catalizador	Tamaño medio de partícula (nm)	Dispersión (%)
Na-FAU/Pd 1%	4,2	26,4
K-LTL/Pd 1%	6,2	17,9
H-FAU/Pd 1%	2,3	48,1
H-MOR/Pd 1%	1,9	56,6
H-LTL/Pd 1%	1,4	79,0

Tabla 5.2 Tamaños medios de partícula metálica de los catalizadores

Como se puede ver en la tabla anterior, los tamaños de partícula de los catalizadores sustituidos son significativamente menores que los de aquellos sin sustituir. La Figura 5.1 muestra una imagen obtenida por TEM de uno de los catalizadores.



Figura 5.1 Imagen obtenida por TEM de Na-FAU/Pd 1%

5.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 5.2 muestra un difractograma de los catalizadores tras la reducción.



Figura 5.2 Difractograma de los catalizadores de Pd 1%

Los patrones de difracción muestran unos picos intensos, muy definidos, correspondientes con materiales cristalinos. Además, estos patrones se corresponden con los patrones teóricos observados en otros estudios anteriores ^{29, 30, 31, 32, 33}. Por eso, se puede llegar a la conclusión que la estructura cristalina del soporte no ha sido modificada en el proceso de sustitución. Por su parte, se puede ver en alguno de los difractogramas, aunque no en todos debido a la poca cantidad de Pd depositado (<1%), que en el ángulo de 33,9 ^{o 34} aparece el pico característico del óxido de paladio -de forma más acusada en K-LTL, el cual es el que presenta una mayor proporción de Pd electrodeficiente como se verá más adelante-. Por otra parte, no se observa el pico característico del Pd metálico (40,1 °), lo que confirma la buena dispersión de los catalizadores.

5.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La Figura 5.3 muestra los espectros Pd 3d de XPS de los diferentes catalizadores de Pd 1% frescos reducidos. Los espectros han sido deconvolucionados y la figura muestra las curvas correspondientes al paladio electro-deficiente (Pdⁿ⁺), al paladio metálico (Pd⁰), suma total de las señales deconvolucionadas y la señal original.



Figura 5.3 Espectro Pd 3d de los catalizadores con 1% Pd

En estas figuras se puede ver como el paladio se encuentra como dos especies en la superficie, el paladio cero-valente y el electro-deficiente. El pico localizado a una energía de ligadura (EL) de 335 eV corresponde al paladio cero-valente, mientras que el que se encuentra a 338 eV corresponde al paladio electro-deficiente.

Las Tablas 5.3 muestra un resumen de los resultados de los espectros en relación con el porcentaje de paladio metálico, electro-deficiente y su relación. Se puede observar que la cantidad de paladio cero-valente es superior al electro-deficiente en todos los catalizadores. Sin embargo, el catalizador K-LTL/Pd presenta una proporción de especie electrodeficiente muy superior al resto.

zeolita	Pd⁰ (%)	Pd ⁿ⁺ (%)	Pd ⁿ⁺ /Pd⁰
K-LTL	59,26	40,74	0,689
Na-FAU	92,19	7,81	0,085
H-MOR	92,39	7,61	0,082
H-FAU	92,43	7,57	0,082
H-LTL	92,63	7,37	0,079

Tabla 5.3 Resultados XPS catalizadores de Pd 1% reducidos

5.2 Estudio de la actividad catalítica

Para avanzar en la investigación de la valorización del DCM mediante HDC, se estudió la actividad catalítica de catalizadores de paladio soportados en zeolitas en dicho tratamiento. Para ello, se estudió el efecto sobre la actividad y selectividad que conllevaría la variación del soporte utilizado y la concentración de fase activa, así como, la variación de algunas condiciones de reacción, como pueden ser la relación de hidrógeno o el tiempo espacial.

Para evaluar el comportamiento de los diferentes catalizadores se emplearon las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 75 °C 400 °C
- Concentración de DCM: 1000 ppmv
- Caudal total: 100 mL/min
- Relación molar H₂/DCM: 100/1, 10/1
- Tiempo espacial: 0,4 1,2 kg·h·mol⁻¹

5.2.1 Efecto del soporte

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio del efecto del soporte en reacción con los catalizadores de 1% Pd.

En la Figura 5.4 se muestra la evolución de la conversión con la temperatura para todos los catalizadores. Todos los catalizadores son muy activos en la HDC del DCM, si bien hay diferencias importantes. En primer lugar, se puede observar como la actividad de los catalizadores aumenta con la temperatura. También, se puede distinguir como los catalizadores con soportes sustituidos (H-LTL y H-FAU) son más activos - entre 80% y 100%- que sus homónimos sin sustituir (K-LTL y Na-FAU) -entre 20% y 80%- independientemente de la temperatura de reacción, aunque este efecto es mucho más acusado en el caso de la K-LTL. Por otra parte, el catalizador H-MOR/Pd es el más activo dentro de los sustituidos y el que alcanza un 100% de conversión antes -a 250°C-.



Figura 5.4 Efecto del soporte en la conversión de DCM con catalizadores de Pd 1%

Como productos de reacción se obtuvieron, metano, etano, etileno, MCM en baja proporción y trazas de butano. La Figura 5.5 muestra la selectividad a metano, hidrocarburos superiores (C₂₊) y MCM, a dos temperaturas de reacción (la evolución de la selectividad con la temperatura para todos los catalizadores se presenta en el Anexo 8.5). En primer lugar, cabe destacar que la selectividad a metano es menor aumentando la temperatura a favor de compuestos más pesados de interés industrial y que la selectividad a MCM disminuye casi por completo. Asimismo, si bien con la mayoría de los catalizadores se obtiene una mayor proporción de metano que de C2+, la proporción de estos últimos es muy superior cuando se opera con el catalizador K-LTL/Pd 1% a alta temperatura. La Figura 5.5. muestra que para la Faujasita (FAU), la sustitución o no del soporte no tiene gran efecto, siendo la selectividad a olefinas y parafinas más pesadas que el metano (C₂₊'s) del 20% a 250 °C y del 40% a 350 °C.

Si bien, la selectividad a MCM a bajas temperaturas es mayor en la sustituida con un valor que ronda el10%. En el caso de la zeolita Linde (LTL), se observa como el catalizador preparado a partir de la no sustituida, K-LTL, es más selectiva a C_{2+} 's que aquella sustituida (H-LTL).



Figura 5.5 Efecto del soporte en la selectividad a productos con catalizadores de Pd 1%

Esta distinción es muy notable a 350 °C, ya que la K-LTL alcanza una selectividad a estos compuestos de cerca del 70%, mientras que la H-LTL alcanza el 50%. Esto es razonable si se atiende a la proporción de especie electrodeficiente de estos catalizadores -siendo cerca de 8 veces mayor en la K-LTL- ya que una mayor proporción Pd electrodeficiente favorece la conversión a olefinas y parafinas más pesadas. En relación de la H-MOR, se puede observar como el principal producto de reacción es el metano superando el 80%.

5.2.2 Efecto de la concentración de fase activa

Se estudió el efecto de la concentración de fase activa (FA) en reacción con todos los catalizadores. Para su estudio, se llevó a cabo la reacción con dos concentraciones distintas de fase activa: 1% y 0,5%. Las condiciones de operación utilizadas son las enunciadas anteriormente.

a Figura 5.6 muestra el efecto de la concentración de FA en la conversión obtenida en la HDC de DCM. En esta figura se puede observar que la conversión de la mayoría de los catalizadores alcanza el 100% a la temperatura expuesta (300°C). Además, se puede ver como la disminución en la concentración de FA no tiene gran efecto en la



actividad de los catalizadores, aunque esta disminuye de forma algo más acusada con H-FAU/Pd.

Figura 5.6 Efecto de la concentración de Pd en la conversión de DCM a 300 °C

Al contrario que sobre la conversión, se puede ver como la disminución de la concentración de FA tiene efectos positivos en la selectividad hacia compuestos declorados de más de un átomo carbono (C_{2+}) (Fig 5.7), observándose el mayor aumento en el caso del Na-FAU/Pd 0,5% (25%).



Figura 5.7 Efecto de la concentración de Pd en la selectividad a productos a 300 °C

Si comparamos la producción de C_{2+} 's en términos de rendimientos, (Figura 5.8), las diferencias con el contenido de Pd se suavizan aún más, si bien se observa un efecto positivo en la disminución del contenido para los catalizadores preparados con las zeolitas no sustituidas y un descenso para las sustituidas, a excepción de la Mordenita (FAU). Se puede ver cómo, en las condiciones ensayadas, la Na-FAU es el catalizador con mayor rendimiento a C_{2+} 's, con valores cercanos a 30%. Mientras que la K-LTL, y la H-MOR son las que peor rendimiento dan a estos compuestos con valores entre 15% y 20%. El empleo de menores contenido de Pd resulta en un mayor rendimiento a C_{2+} 's por mol de Pd lo que resulta beneficioso desde el punto de vista práctico.



Figura 5.8 Efecto de la concentración de Pd en el rendimiento a 300 °C

- 5.2.3 Efecto de las condiciones de operación
- a) Proporción de hidrógeno

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio del efecto de la proporción de hidrógeno en reacción. Este estudio sólo se realizó para aquellos catalizadores en los que se observó una mayor selectividad a C₂₊'s. Estos catalizadores fueron el Na-FAU/Pd y K-LTL/Pd. Para ello, con objeto de favorecer la hidrogenación parcial del DCM se modificó la proporción de hidrógeno respecto a la de DCM, bajándola a 10/1. El resto de las condiciones de operación utilizadas son las enunciadas anteriormente.

La Figura 5.9 muestra la actividad de ambos catalizadores según la proporción de hidrógeno utilizada. Se puede ver que, a menor proporción de hidrógeno, menor es la conversión, viéndose esta disminuida entre el 5% y el 30%.



Figura 5.9 Efecto de la proporción de hidrógeno en la conversión de DCM a 250 °C y 350 °C con catalizadores de Pd 1%

La Figura 5.10 a) muestra el efecto en la selectividad hacia productos de la proporción de hidrógeno. Se puede observar que, una menor proporción de hidrógeno conlleva un aumento muy pronunciado en la selectividad a C₂₊'s alcanzando un valor cercano al 90%.

La Figura 5.10 b) muestra en más detalle la selectividad hacia C_{2+} 's para la proporción de 10/1. Se puede observar que, pese a que ambos son principalmente selectivos hacia estos compuestos, el Na-FAU/Pd es esencialmente selectivo a parafinas (>70%), mientras que el K-LTL lo es a olefinas (>70%).



Figura 5.10 Efecto de la proporción de hidrógeno en la selectividad a productos a 350 °C con catalizadores de Pd 1%

b) Tiempo espacial

Para acabar con el estudio de las condiciones de operación, se estudió el efecto del tiempo espacial. Este estudio sólo se realizó para el catalizador K-LTL/Pd 1%, ya que se observó anteriormente que era el mejor para la obtención de olefinas. Para este estudio, se varió el tiempo espacial entre 0,4 y 1,2 kg·h·mol⁻¹. La relación de hidrógeno se mantuvo en 10/1. El resto de las condiciones de operación utilizadas son las enunciadas anteriormente.

Como muestra la Figura 5.11, el tiempo espacial tiene una relación directa con la actividad del catalizador independientemente de la temperatura de reacción. También se puede observar, que si se baja el tiempo espacial a valores de 0,4 kg·h·mol⁻¹, la conversión del DCM desciende a valores inferiores al 30%.



Figura5.11 Efecto del tiempo espacial en la conversión de DCM a 250 °C y 350 °C usando K-LTL/Pd 1%

La Figura 5.12 muestra el efecto del tiempo espacial en la selectividad.

Como se puede observar, el tiempo espacial apenas tiene efecto en la selectividad a productos, si bien hay que destacar la disminución de la selectividad a MCM con el aumento del tiempo espacial y un ligero aumento de la selectividad a etano. Se observa que la selectividad a olefinas se mantiene estable en valores próximos al 55% hacia etileno y al 15% hacia propileno.



Figura 5.13 Efecto del tiempo espacial en la selectividad a productos a 350 °C usando K-LTL/Pd 1%

5.3 Estudio de estabilidad catalítica

Posteriormente al estudio de las condiciones de reacción, se llevó a cabo el estudio de la estabilidad de algunos catalizadores. Las condiciones usadas fueron las que se muestran a continuación:

- Temperatura: 400 °C
- Concentración de DCM: 1000 ppmv
- Caudal total: 100 mL/min
- Relación H₂/DCM: 10/1
- Tiempo espacial: 0,8 kg·h·mol⁻¹

5.3.1 Zeolita K-LTL/Pd 1% H₂/DCM: 10/1

Por último, se estudió la estabilidad de K-LTL/Pd 1% por un periodo de 48h.

Como muestra la Figura 5.14, la conversión se mantiene constante en el 80% durante todo el estudio. Por lo tanto, se puede considerar estable con el tiempo.

En relación con la selectividad, se puede ver cómo la selectividad hacia etileno desciende durante este periodo de tiempo de 50% a 40%, así como la del resto de C2+'s, en favor del metano principalmente, el cual llega a 30%, y del MCM, que llega a 10%. Para analizar las causas de este fenómeno sería necesario caracterizar los catalizadores tras la reacción.



Figura 5.14 Efecto del tiempo en la conversión y selectividad del DCM usando K-LTL/Pd 1%

6. CONCLUSIONES

- Los catalizadores soportados en Na-FAU, H-FAU, y H-MOR presentan una mayor área superficial que los K-LTL, H-LTL, si bien este parámetro no parece ser determinante en las propiedades metálicas y la reactividad de los catalizadores
- Todos los catalizadores presentan una buena dispersión con valores de tamaño de partícula de Pd comprendidos entre 1,4 y 6,3 nm. Aquellos catalizadores no sustituidos (Na-FAU y K-LTL), tienen un mayor tamaño de partícula que aquellos sustituidos.
- La especie predominante en la superficie de estos catalizadores (1% Pd) es la de paladio cero-valente (Pd⁰). Sin embargo, esta proporción es superior al 90% en todos los catalizadores a excepción del K-LTL 1%Pd que contiene un 40% de Pd electrodeficiente en su superficie.
- La temperatura influye favorablemente en la actividad de los catalizadores y, por lo tanto, en la conversión de DCM y en la selectividad hacia compuestos declorados más pesados que el metano
- La disminución del contenido de Pd disminuye ligeramente la conversión, pero la selectividad a C₂₊'s se ve afectada favorablemente, lo que hace que los cambios en el rendimiento global no sean muy significativos, dependiendo la influencia del catalizador empleado.
- El empleo de un menor contenido de Pd resulta en un mayor rendimiento a C₂₊'s por mol de Pd lo que resulta beneficioso desde el punto de vista práctico.
- Las zeolitas no sustituidas son más selectivas a C₂₊'s, que aquellas que sí lo están.
- El catalizador Na-FAU/Pd es más selectivo a parafinas, mientas que el K-LTL/Pd es más a olefinas.
- La disminución de la proporción de hidrógeno resulta en una menor conversión de DCM.
- La selectividad a C₂₊'s se ve influenciada favorablemente por la disminución de la proporción de hidrógeno.
- Dentro le el rango estudiado, un aumento del tiempo espacial repercute ligeramente favorable en la conversión de DCM, sin embargo, apenas tiene influencia en la selectividad.
- El catalizador K-LTL/Pd 1% con una proporción de hidrógeno de 10/1 es altamente estable, aunque aumenta ligeramente la selectividad hacia metano con el tiempo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1. Ciccioli, P. VOCs and air pollution. En H.J.Th. Bloemen, J.Burn (Eds.), Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment, 1993. (pp.92-174). Glasgow: Blackie.
- Jech, C. Anthropogenic damage of the ozone-layer. Chemistry Listy. 1995. 89-2, 73-80.
- 3. Goldberg, E.D. Halogenated hydrocarbons: Past, present and near-future problems. Science of the Total Environment. 1991. 100, 17-28.
- 4. U.S. Environmental Protection Agency. Needs for Eleven TRI Organic Chemical Groups. Pollution Prevention Research. Washington DC.
- 5. U.S. Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- U.S. Environmental Protection Agency. Health Effects Assessment Summary Tables. FY 1997 Update. Solid Waste and Emergency Response, Office of Emergency and Remedial Response, Cincinnati, OH. EPA/540/R-97-036. 1997.
- 7. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU
- 8. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MOR
- 9. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTL
- Urbano FJ, Marinas JM. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. 173, 329–345.
- Ordóñez S, Sastre H, Diez FV. Hydrodechlorination of tetrachloroethene over pd/Al2O3: Influence of process conditions on catalyst performance and stability. Applied Catalysis B Environmental. 2003. 40(2):119-130.
- 12. Ordóñez S, Díez E, Sastre H. Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over vanadium-modified pt/Al2O3 catalysts. Catalysis Letters. 2001. 72(3-4):177-182.
- Álvarez-Montero, M.A., Gómez-Sainero, L.M., Mayoral, A., Díaz, I., Baker, R.T. y Rodríguez, J.J. Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst. Journal of Catalysis. 2011. 279, 389–396.
- 14. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Reseña Toxicológica Del Cloroformo. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública (1997).

- 15. Chiang HM, Bozzelli JW. Formation of chlorinated ethylene intermediates in pyrolysis of CH2Cl2 and CH2Cl2/CH4. Combust. Fundam. Appl., Jt. Tech. Meet., Cent. East. States Sect. Combust. Inst. 1994. 208:322-324.
- 16. Ordóñez S, Sastre H, Diez FV. Characterisation and deactivation studies of sulfided red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene. Applied Catalysis B-Environmental. 2001. 29(4):263-273.
- 17. Ordóñez S, Díez FV, Sastre H. Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts. Applied Catalysis B-Environmental. 2001. 31(2):113-122.
- López E, Ordóñez S, Díez F. Deactivation of a pd/Al2O3 catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride. Appl Catal B-Environ. 2006. 62(1-2):57-65.
- Martín-Martínez M., Gómez-Sainero L.M., Álvarez-Montero M.A., Bedia J., Rodríguez J.J. Comparison of different precious metals in activated carbonsupported catalysts for the gas-phase hydrodechlorination of chloromethanes. Applied Catalysis B: Environmental. 2013. 132–133, 256–265
- 20. Arévalo-Bastante A., Álvarez-Montero M.A., Bedia J., Gómez-Sainero L.M., Rodríguez J.J. Gas-phase hydrodechlorination of mixtures of chloromethanes with activated carbon-supported platinum catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. 2015. 179, 551-559
- 21. Amorim, C. y Keane, M.A. Effect of surface acid groups associated with amorphous and structured carbon on the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzenes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2008. 83 (5), 662-672.
- Bedia J., Gómez-Sainero L.M., Grau J.M., Busto M., Martín-Martínez M., Rodríguez J.J. Hydrodechlorination of dichloromethane with mono- and bimetallic Pd–Pt on sulfated and tungstated zirconia catalysts. Journal of Catalysis. 2012. 294, 207–215.
- González C.A., Maya C.O., Montes-De Correa C. Catalytic hydrodechlorination of dichloromethane in the presence of traces of chloroform and tetrachloroethylene. Catalysis Today. 2008. 133-135:520-525.
- 24. www.americanchemistry.com/olefinspanel
- 25. Olsbye, U., Saure, O.V., Muddada, N.B., Bordiga, S., Lamberti, C., Nilsen, M.H., Lillerud, K.P., Svelle, S. Methane conversion to light olefins-How does the methyl

halide route differ from the methanol to olefins (MTO) route. Catalysis Today. 2011. 171-1, 211-220.

- 26. Svelle, S., Aravinthan, S., Bjorgen, M., Lillerud, K.P. The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34. Journal of Catalysis. 2006. 241-2, 243-254.
- 27. Gómez-Sainero, L.M., Palomar, J., Omar, S., Fernández, C., Bedia, J., Álvarez-Montero, A., Rodríguez, J.J. Valorization of chloromethanes by hydrodechlorination with metallic catalysts. Catalysis Today. 2017. Article in press.
- 28. Corma, A. Catalysis with zeolites: From the lab to your industrial application. Arbor. 2011. 187, 83-102.
- 29. Jablonska, M., Krol, A., Kukulska-Zajac, E., Tarach, K., Chmielarz, L., Gora-Marek, K. Zeolite Y modified with palladium as effective catalyst for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. Journal of Catalysis. 2014. 316, 36-46.
- 30. Nassar, M.Y., Abdelrahman, E.A., Aly, A.A., Mohamed, T.Y. A facile synthesis of mordenite zeolite nanostructures for efficient bleaching of crude soybean oil and removal of methylene blue dye from aqueous media. Journal of Molecular Liquids. 2017. 248, 302-313.
- 31. Patdhanagul, N., Rangsriwatananon, K., Siriwong, K., Hengrasmee, S. Combined modification of zeolite NaY by phenyl trimethyl ammonium bromide and potassium for ethylene gas adsorption. Microporous and Mesoporous Materials. 2012. 153, 30-34.
- Hassani, S.S., Salehirad, F., Aghabozorg, H.R., Sobat, Z. Synthesis and morphology of nanosized zeolite L. Crystal Research and Technology. 2010. 45-2,183-187.
- 33. Adam, F., Wong, J.T., Ng, E.P. Fast catalytic oxidation of phenol over iron modified zeolite L nanocrystals. Chemical Engineering Journal. 2013. 214, 63-67.
- 34. Cano, M., Guarín, F., Aristizábal, B., Villa A.L., González, L.M. Catalytic activity and stability of Pd/Co catalysts in simultaneous selective catalytic reduction of NOx with methane and oxidation of odichlorobenzene. Catalysis Today. 2017. 296, 105-117.

8. <u>ANEXO</u>

A run

8.1 Figuras de la Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Figura 8.1 Imagen obtenida por TEM de Na-FAU/Pd 1%



Figura 8.2 Imagen obtenida por TEM de H-FAU/Pd 1%



Figura 8.3 Imagen obtenida por TEM de K-LTL//Pd 1%



Figura 8.4 Imagen obtenida por TEM de H-LTL/Pd 1%



Figura 8.5 Imagen obtenida por TEM de H-MOR/Pd 1%



8.2 Figuras de la conversión y selectividad en la HDC de DCM

Figura 8.6 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando Na-FAU/Pd 1%



Figura 8.7 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando Na-FAU/Pd 0,5%



Figura 8.8 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando H-FAU/Pd 1%



Figura 8.9 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando H-FAU/Pd 0,5%



Figura 8.10 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando K-LTL/Pd 1%



Figura 8.11 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando K-LTL/Pd0,5%



Figura 8.12 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando H-LTL/Pd 1%



Figura 8.13 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando H-LTL/Pd 0,5%



Figura 8.14 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando H-MOR/Pd 1%



Figura 8.15 Conversión y selectividades en la HDC de DCM usando H-MOR/Pd 0,5%