

Eliminación de MCPA presente en aguas residuales mediante hidrodecloración catalítica: Evaluación de la actividad y estabilidad de catalizadores de paladio.

E. Díaz*, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049 – Madrid, Madrid.

(*) elena.diaz@uam.es

Resumen (200 palabras)

El tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes organoclorados mediante hidrodecloración catalítica (HDC) se basa en la transformación de estos compuestos en otros de menor toxicidad, lo que posibilita la combinación de este proceso con tecnologías convencionales de tratamiento de aguas que completen el tratamiento. La HDC del ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) se realizó en un reactor agitado tipo cesta que operó en continuo (30 °C, 1 atm, 50 mLNH₂/min, 2,2 kg_{cat}·h/mol, 100 h) utilizando catalizadores de Pd soportados en carbón activo (CA). El catalizador de Pd/CA perdió actividad con el tiempo de uso hasta su total desactivación, relacionada con la adsorción de compuestos de reacción sobre la superficie catalítica. El empleo de catalizadores bimetálicos de Pd-Rh/CA preparados a partir de carbón activo comercial y tras ser sometido a un tratamiento oxidante (Pd-Rh/CA y Pd-Rh/CA_o) mejoró la estabilidad de los mismos, especialmente el catalizador Pd-Rh/CA_o, debido a que la presencia de grupos oxigenados en la superficie del catalizador limitó el ensuciamiento del catalizador. Finalmente, se analizó la actividad exhibida por un catalizador de Pd/Al₂O₃. Las características del soporte influyeron en la disminución del efecto del ensuciamiento sobre la actividad catalítica, obteniendo con éste catalizador los resultados de actividad más prometedores.

Abstract (200 palabras)

Catalytic hydrodechlorination (HDC) appears as a simple, safe and effective technology to detoxify wastewaters which contain toxic organochlorinated compounds. The hydrodechlorination of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) with hydrogen in aqueous phase was studied in a continuous basket stirred tank reactor (30 °C, 1 atm, 50 mLNH₂/min, 2.2 kg_{cat}·h/mol, 100 h). The Pd/CA catalyst showed a progressive deactivation of the catalyst upon time on stream associated with the accumulation of organic species on the catalyst surface. The activity of bimetallic catalysts supported on original activated carbon (Pd-Rh/CA) and on the same activated carbon subjected to oxidation treatment (Pd-Rh/CA_o) provoked an improvement of the catalytic activity, which was more significant in the last case. The increase of surface oxygen groups led to diminish the fouling of the catalyst. Finally, the activity of a Pd/Al₂O₃ catalyst was also studied. The properties of catalytic support had a positive influence on the catalytic activity and this catalyst exhibited the most promising results in terms of activity and stability.

1. Introducción.

El tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes organoclorados mediante hidrodecloración catalítica (HDC) se basa en la transformación de estos compuestos en otros de menor toxicidad, lo que posibilita la combinación de este proceso con tecnologías convencionales de tratamiento de aguas que completen el tratamiento. La reacción de HDC se ha llevado a cabo con éxito en condiciones ambientales a escala de laboratorio, empleando catalizadores constituidos por metales preciosos como fase activa (Keane, 2011). De todos ellos, el Pd es considerado como el más activo. Respecto al soporte, la alúmina y el carbón activo aparecen como los más utilizados debido a su elevada estabilidad y resistencia mecánica (Díaz et al., 2009).

La aplicación de esta técnica presenta algunas limitaciones como son el alto coste de los catalizadores y su pérdida de actividad a lo largo de la reacción. Generalmente, la desactivación se atribuye a la formación de depósitos carbonosos, a la sinterización o lixiviación de la fase activa, o al envenenamiento del catalizador por especies presentes en el medio de reacción (Ordoñez et al., 2010; de Pedro et al., 2011; Díaz et al., 2014).

En este trabajo se analiza la actividad y estabilidad de un catalizador de Pd/CA en la HDC de MCPA, herbicida clorado ampliamente utilizado en agricultura y considerado contaminante prioritario por la EPA, con el fin de determinar las causas de su desactivación y su posibilidad de regeneración. Asimismo, se evalúa la actividad y estabilidad de catalizadores bimetálicos de Pd-Rh soportados sobre carbón activo y carbón activo modificado y de un catalizador de Pd/Al₂O₃, con el objetivo de establecer los aspectos más relevantes para el diseño de un catalizador con elevada actividad y resistencia a la desactivación de cara a su empleo en la HDC de contaminantes clorados.

2. Materiales y métodos.

La HDC de ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) se realizó en un reactor agitado tipo cesta (30 °C, 1 atm, 2,2 kg_{cat}·h/mol, 100 h), que operó en continuo tanto para la fase gas (Q(H₂): 50 mLN/min) como para la fase líquida. Se emplearon catalizadores preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente soportados sobre carbón activo (CA) constituidos por Pd y Pd-Rh como fases activas (Pd/CA, Pd-Rh/CA). El contenido en fase activa fue en todos los casos del 0,5 % en peso. Tras la impregnación el catalizador se sometió a un proceso de secado, calcinación (200 °C, atmósfera de aire) y reducción (150 °C, atmósfera H₂/N₂). El carbón activo utilizado para la síntesis de los catalizadores preparados se trató con HNO₃, previamente a la incorporación de la fase activa (Pd-Rh/CA₀). Además, se empleó un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃ (0,5 % en peso) suministrado por BASF.

La regeneración del catalizador de Pd/CA utilizado durante 48 h en la reacción de HDC de MCPA se llevó a cabo mediante la aplicación de tratamientos térmicos y tratamientos químicos. Los tratamientos térmicos se basaron en el secado (120 °C, 1 h, atmósfera de aire) y reducción del catalizador (150 °C, 2 h, Q(H₂): 50 mLN/min), y en el secado, oxidación (200 °C, 3 h, atmósfera de aire) y posterior reducción. Los tratamientos químicos consistieron en el lavado del catalizador durante 8 h con un caudal de 5 mL/min de agua o de una disolución acuosa de NaOH (0,0015 M). Posteriormente, el catalizador se utilizó de nuevo en la reacción de HDC de MCPA durante 48 h.

La concentración de los compuestos de reacción se cuantificó empleando cromatografía líquida con detector UV a 280 nm (HPLC, Varian Prostar 325). Se utilizó como fase estacionaria una columna C-18 (Valco Microsorb-MW 100-5 C18) y como fase móvil una mezcla de una disolución acuosa de ácido acético y acetonitrilo, con un caudal de 0,5 mL/min. La concentración de cloruros en el medio de reacción se determinó mediante cromatografía iónica (Metrohm 790 Personal IC), empleando una columna Metosep A Supp 5 y una disolución tampón NaHCO₃/Na₂CO₃ como fase móvil (0,7 mL/min). El pH del medio de reacción se midió con un pH-metro (CRISON). Las propiedades físico-químicas de los catalizadores, frescos y usados, se determinaron tras el análisis de los mismos por medio de las siguientes técnicas: espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, análisis elemental, quimisorción de CO, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

3. Resultados y discusión.

La HDC de MCPA dio lugar a la formación del ácido 2-metilfenoxiacético (MPA) y HCl como productos de reacción. En los casos en los que la reacción de HDC se llevó a cabo con catalizadores soportados en carbón activo, el balance de carbono comenzó a cumplirse por encima del 92 % a partir de las 20 h de reacción, momento en el que se alcanza un estado pseudo-estacionario, mientras que en la reacción realizada empleando el catalizador de Pd/Al₂O₃, el balance de carbono se cumplió por encima del 95 % desde las primeras horas de reacción.

En la Fig. 1 se representa la evolución de la conversión de MCPA con el tiempo para cada uno de los catalizadores empleados. La conversión de MCPA empleando el catalizador de Pd/CA, una vez alcanzado el estado pseudo-estacionario, se situó en torno al 57 %. La disminución progresiva de la conversión de MCPA durante el experimento indicó que el catalizador se desactivaba a lo largo del mismo. Con el fin de determinar las posibles causas de desactivación del catalizador se realizó la caracterización de los catalizadores frescos y usados en reacción. El empleo de los catalizadores en reacción ocasionó una disminución de la superficie específica, atribuida principalmente a un taponamiento de la estructura microporosa, del contenido en carbono, de la concentración de grupos oxigenados superficiales y de la dispersión metálica, así como un aumento en la concentración de Cl superficial. Los catalizadores se sometieron a distintos ensayos de regeneración para comprobar si la pérdida de actividad era reversible o irreversible. A pesar de que los tratamientos térmicos y el lavado con agua del catalizador no originaron ningún efecto positivo en la actividad catalítica, el lavado del catalizador de Pd/CA usado con la disolución de NaOH dio lugar a una recuperación parcial de su actividad, atribuida a la desorción de especies orgánicas, principalmente organocloradas, de la superficie del mismo. Sin embargo, la actividad del catalizador regenerado disminuyó progresivamente con uso en reacción como consecuencia de un re-ensuciamiento del catalizador.

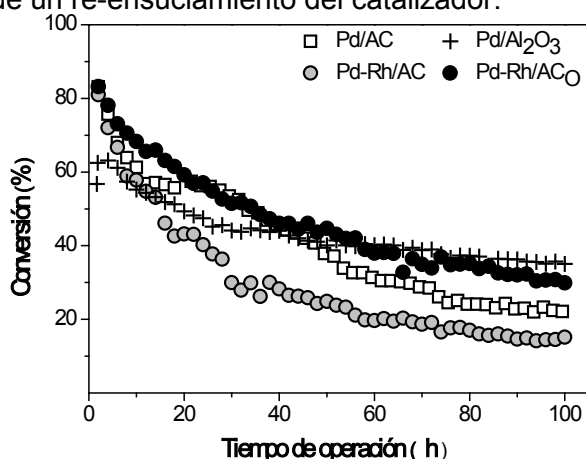


Figura 1. Evolución de la conversión de MCPA con el tiempo de operación.

Los catalizadores bimetálicos (Pd-Rh/AC y Pd-Rh/AC₀) sufrieron una pérdida de actividad con el uso, siendo ésta más pronunciada para el catalizador de Pd-Rh/AC, que además es el que exhibe menor actividad. La mayor actividad y estabilidad del catalizador Pd-Rh/AC₀ no sólo frente al catalizador de Pd-Rh/AC sino en comparación con el catalizador de Pd/AC, que contiene un mayor contenido en Pd, se relacionó con su elevada dispersión metálica y con la disminución de la capacidad de adsorción de este catalizador debido al aumento de grupos oxigenados superficiales originados durante tratamiento del CA con HNO₃.

Una vez establecida la importancia del soporte en la desactivación catalítica de los catalizadores soportados sobre carbón activo empleados en la HDC de MCPA, se

realizó el estudio de la actividad y estabilidad de un catalizador de Pd/Al₂O₃. El catalizador mostró pérdida de actividad, inferior al 25 %, durante las primeras 25 h, lo que puede relacionarse con la adsorción del cloruro formado en reacción sobre la fase activa del catalizador y la consecuente disminución de centros activos disponibles. A pesar de que la actividad inicial exhibida por este catalizador resultó inferior a la mostrada por el catalizador de Pd/AC (50 % frente al 57 % a las 20 h de operación), la mayor estabilidad del catalizador de Pd/Al₂O₃ conllevó que éste exhibiera una mayor conversión a las 100 h de reacción (35 % frente al 22 %). Los resultados de caracterización del catalizador fresco y usado, no revelaron cambios sustanciales en la estructura porosa del catalizador ni se observaron variaciones importantes en la proporción de carbono, lo indicó que en este caso el ensuciamiento del catalizador fue poco significativo.

4. Conclusiones.

Los catalizadores de Pd/AC, Pd-Rh/AC, Pd-Rh/AC_O y Pd/Al₂O₃ presentaron actividad en la HDC de MCPA en fase acuosa (30 °C, 1 atm). El catalizador de Pd/AC exhibió una pérdida progresiva de actividad con el uso atribuida a la acumulación de especies orgánicas sobre su superficie. Aunque, ésta pérdida de actividad resultó parcialmente reversible, el catalizador regenerado volvió a exhibir el mismo patrón de desactivación que el catalizador fresco en la reacción de HDC.

Los catalizadores bimetalicos mostraron mayor estabilidad que el catalizador monometalico a lo largo de la reacción. El catalizador Pd-Rh/AC_O exhibió, además, mayor actividad. La concentración de grupos oxigenados en la superficie del catalizador minimizó el grado de pérdida de actividad por ensuciamiento. De la misma manera, el catalizador de Pd/Al₂O₃ presentó gran resistencia a la desactivación, mostrando elevada actividad y estabilidad en la reacción de HDC de MCPA.

5. Agradecimientos.

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Consejería de Educación de la CM y del MICINN a través de los proyectos REMTAVARES (S-2009/AMB-1588) y CTQ 2010/14807, respectivamente, y a I.F. Mena y D. Moreno su participación en el trabajo durante la realización de sus trabajos fin de grado.

6. Bibliografía.

- de Pedro, Z.M., Diaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. (2011). Compared activity and stability of Pd/Al₂O₃ and Pd/AC catalysts in 4-chlorophenol hydrodechlorination in different pH media. *Appl. Catal. B-Environ.* 103, 128-135.
- Diaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. (2009). Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3351-3358.
- Diaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. (2014). Deactivation of a Pd/AC catalyst in the hydrodechlorination of chlorinated herbicides. *Catal. Today*, 10.1016/j.cattod.2014.03.052.
- Keane, M.A. (2011). Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions. *ChemCatChem.* 3, 800-821.
- Ordoñez, S., Vivas, B.P., Diez, F.V. (2010). Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters. *Appl. Catal. B-Environ.* 95, 288-296.