

AGRADECIMIENTOS

Han sido muchas las personas que, de manera más o menos directa, han hecho posible la realización de esta tesis. Es inevitable que siempre quede alguien a quien no se le cite explícitamente, mis disculpas por anticipado.

En primer lugar, y como no podía ser de otra manera, a mi director principal, el Prof. Francisco Medina (Paco), por confiar en mi para la realización del trabajo y por las discusiones, más o menos constructivas y educadas, que hemos mantenido durante este tiempo.

En segundo lugar, a la Dra. Yolanda Cesteros (Mari Yoli), co-directora de este trabajo y que me ayudó con la elaboración del manuscrito. Muchas gracias por su paciencia.

También quisiera agradecer a la Prof. Pilar Salagre y al Prof. Sueiras por su ayuda y explicaciones para el entendimiento de la química.

A los doctores Bernard Coq, Didier Tichit y Louis Charles de Menorval, del CNRS de Montpellier, por el tiempo dedicado durante mis estancias en su laboratorio.

Por supuesto, no puedo olvidarme de mis primeros compañeros de despacho, muchos de ellos ya doctores, que me hicieron la vida un poco más fácil: Dr. Jordi Reguant, Dra. Mari Nieves Inglés, Dr. Robert Coll, Dr. Maximiliano Marquovich, Dr. y Maestro Anton Dafinov, Dra. Ingrid Martorell y Dr. Marco Argudo, y la proto-doctora Mari Moni Campàs.

A los colegas de fatigas, especialmente a Albert Manyes, Marc Serra y Xavi Rodríguez, por las horas pasadas en el laboratorio haciendo todo tipo de chapucillas, y a los compañeros de doctorado del DEQ con los que he tenido una relación más cercana: Athanasios Eftaxias, Silvia 10, Valeri Pavlov, Gokhan Sahin, Roger Guimerá, Magda Paradowska, Montse Meneses, Josep Maria Gastó, Susana Figueroa....(este apartado queda abierto a la inteligencia de cada uno)

Aún dentro del entorno universitario, no puedo olvidarme del personal de administración y servicios de DEQ: Maricel, Carles, Merche, Dolors y Sam de la secretaría, que han soportado los problemas planteados, y Pilar y Josep Maria por la paciencia y ayuda prestada en este tiempo.

Merecen un apartado especial todas las señoras que han mantenido limpios mis sitios de trabajo, y su colaboración me han permitido demostrar experimentalmente el segundo principio de la termodinámica.

Gracias también a los informáticos, gracias a los cuales aprendí todo lo que sé de “esos malditos cacharros”, especialmente a Oriol, Joan Carles y Giri.

Ya en los extramuros, tampoco puedo olvidarme de la “colla de les valencianetes” ni, por supuesto, de la Comisión Permanente de El Candil por los ratos de ocios y esparcimiento compartidos en la noche tarragonina.

Gracias también a los inventores del formato .mp3, gracias a los cuales pude revivir mis tiempos mozos cuando me asaltaba la nostalgia.

Finalmente, agradecer a mi familia, y sobre todo a mi madre, que me dejaran estar lejos de casa y continuaran enviándome los alimentos para el cuerpo que más echaba de menos.

Y, por descontado, a Gabriela, la estrella que alumbró mi camino en la última fase de este trabajo y que espero siga iluminándome.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA QUÍMICA
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA

*Preparación y caracterización de
nuevos catalizadores activos en la
hidrodecloración selectiva de CFCs
y HCFCs*

*Memoria presentada por Álvaro Morato Campos
para optar al grado de Doctor en Ingeniería
Química por la Universidad Rovira y Virgili.
Octubre, 2002*

INTRODUCCIÓN

Los CFCs (clorofluorocarbonos) se sintetizaron por primera vez en Bélgica en 1892. En 1928, los químicos de la General Motors descubrieron las excelentes propiedades como refrigerantes del CClF_3 (CFC-11) y CCl_2F_2 (CFC-12). Rápidamente sustituyeron al SO_2 y al CH_3Cl (altamente tóxicos) en los usos de refrigeración. Sus peculiares propiedades físico-químicas (gran estabilidad química, nula toxicidad para los seres vivos, baja inflamabilidad, no corrosivos) hicieron que en aquel momento se sintetizaran nuevos compuestos y se desarrollaran otras aplicaciones: agentes de limpieza, espumantes, propelentes, agentes de extinción, disolventes y aplicaciones médicas (Tabla 1). Hasta principios de los años 70 la producción de estos compuestos prácticamente se duplicó cada 5 años.

Tabla 1: Aplicaciones de los CFCs y HCFCs

Aplicación	CFC utilizado
Refrigeración	CCl_2F_2
	CCl_3F
	HCFCl_2
Agentes espumantes	CFCl_3
	CCl_3F
Agentes de limpieza	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$
	CH_3CCl_3
Disolventes	CH_3CCl_3
Inhaladores	CCl_2F_2
Aerosoles	HCFCl_2
Agentes de extinción	CF_3Br
	CClF_2Br

La nomenclatura de los clorofluorocarbonos.

En general, un compuesto de tipo clorofluorocarbono tiene la fórmula general $C_mH_nCl_pF_q$. Para simplificar la nomenclatura de todos estos compuestos se ideó un sistema más sencillo, consistente en una abreviatura seguida de un código numérico, de la forma general ABC-XYZ.

Para el código de letras ABC, la nomenclatura varía según al fabricante o el uso específico de ese compuesto. En este trabajo se seguirá el convenio de nombrarlos según el tipo de compuesto: CFC para clorofluorocarbonos, HCFC para hidrogenoclorofluorocarbonos (esto es, que tienen algún átomo de hidrógeno) y HFC para hidrogenofluorocarbonos (los que solo contienen flúor e hidrógeno).

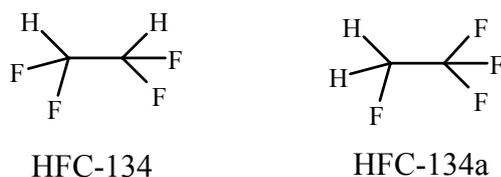
El código de tres cifras XYZ se obtiene de la siguiente manera:

X = m-1 (número de átomos de carbono, se omite si X = 0).

Y = n+1 (número de átomos de hidrógeno)

Z = q (numero de átomos de flúor)

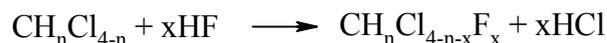
Cuando existen isómeros, se añade una letra a, b, c, etc. La forma simétrica no tiene sufijo, y en los compuestos asimétricos la letra va a aumentando a medida que se aleja de la forma simétrica.



Para las mezclas, se utiliza la nomenclatura 400 o 500 dependiendo si la mezcla es azeotrópica (R-500) o no azeotrópica (R-400).

Síntesis de los CFCs y HCFCs

La síntesis de CFCs se realiza, generalmente, mediante la fluoración de compuestos organoclorados, obtenidos por cloración del hidrocarburo correspondiente, según las siguientes reacciones:



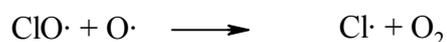
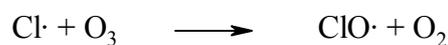
La reacción de síntesis de haluros puede realizarse también a partir de los correspondientes alcoholes, siendo éste un proceso térmico o fotoquímico. Los procesos de fluoración son generalmente catalíticos, empleándose como catalizadores haluros metálicos de Sb, Cr y Al (generalmente clorofluoruros) e introduciendo a la vez HCl. La selectividad a los distintos productos que pueden obtenerse se consigue variando las condiciones de presión y temperatura.

En todos estos procesos de síntesis se producen grandes cantidades de productos secundarios no aprovechables, como tetracloruro de carbono, percloroetileno y otros compuestos clorados de alta toxicidad para el medio ambiente.

Los CFCs y el problema de la capa de ozono

En 1971, J.E. Lovelock¹ se dio cuenta de que los compuestos orgánicos clorofluorados se acumulaban en la estratosfera. En un principio, este autor proponía el uso de estos compuestos como indicadores de los movimientos del aire y de la actividad industrial, ya que no son producidos por la naturaleza en cantidades apreciables y, debido a su larga vida media en la atmósfera, su concentración no se modifica por reacciones químicas. Además, se afirmaba que la presencia de compuestos clorofluorados en la atmósfera no representaba ningún riesgo. Como indicadores se tomaron el CClF_3 y el hexafluoruro de azufre (SF_6).

Ya eran conocidas desde los años 50 las reacciones de los radicales OH en las capas bajas de la atmósfera. Basándose en esto, Rowland y Molina² publicaron su hipótesis de destrucción del ozono catalizada por el cloro de los CFCs acumulados en las capas altas de la atmósfera. Según un mecanismo cíclico de reacción, el cloro atómico procedente de compuestos clorados, como los clorofluorocarbonos, tiene un papel fundamental, actuando como catalizador en la destrucción del ozono, como se indica en el siguiente esquema de reacción²:



Este cloro es producido por la disociación fotoquímica de las moléculas cloradas por la luz ultravioleta, en el rango de longitudes de onda inferior a 290 nm, que son precisamente las filtradas por el ozono, a una altura de entre 20 y 30 km. Esta hipótesis fue confirmada años

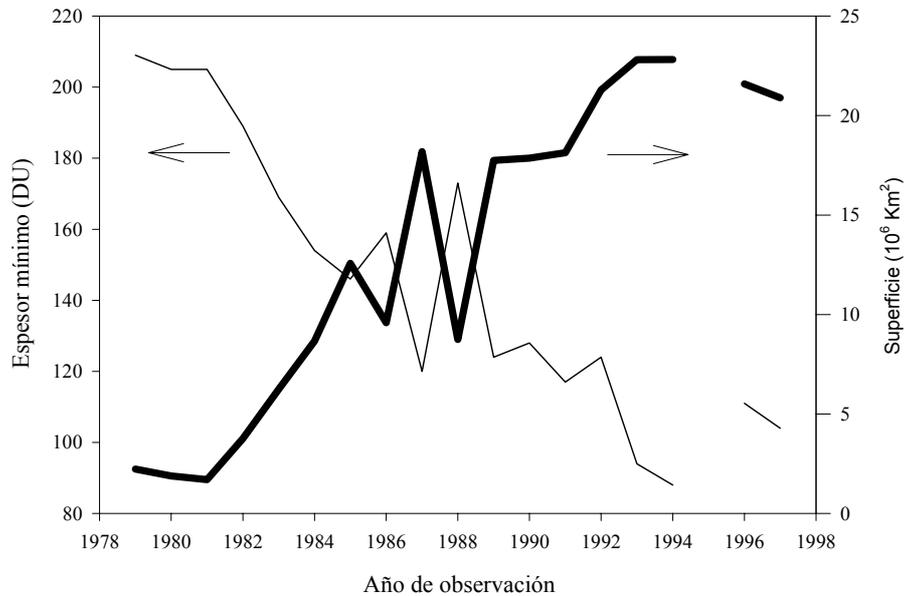
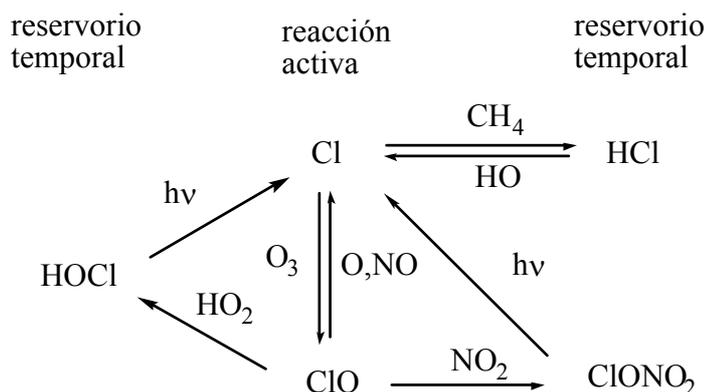


Fig. 1: Evolución del agujero de la capa de ozono sobre la Antártida

después a través de medidas realizadas mediante globos sonda y vía satélite, detectándose sobre el polo sur un “agujero” en la capa de ozono. Esta disminución del ozono estratosférico se produce principalmente al comienzo del verano antártico, en octubre-noviembre, y es un fenómeno natural que ocurre todos los años. Sin embargo, se detectó que la cantidad de ozono estratosférico disminuía drásticamente en años sucesivos, tal y como se muestra en la Fig. 1.

Posteriormente, se investigaron en profundidad todas estas reacciones que tienen lugar en las capas altas de la atmósfera, proponiéndose mecanismos más completos que incluyen el metano y los óxidos de nitrógeno generados por la aviación a elevada altitud^{3,4}. Estos compuestos interactúan con el cloro formando intermedios muy reactivos que aceleran la destrucción del O₃. En el esquema siguiente se muestran los procesos en los que intervienen estos compuestos.



A partir de la confirmación de esta hipótesis algunos países comenzaron, a finales de los años 70 y principios de los 80, a restringir tanto la fabricación como el uso de CFCs. En el año 1985, veintiocho países firman el Convenio de Viena para la protección de la capa de ozono. El proceso culmina con la firma del Protocolo de Montreal en 1987, relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono. Es destacable que el problema de la destrucción de la capa de ozono fue el primer problema global, esto es, que requería una solución internacional a nivel mundial. Obviamente, la mayor parte de las sustancias perjudiciales para la capa de ozono habían sido producidas por los países desarrollados, y tratar de imponer recortes en los países en vías de desarrollo (especificados en el artículo 5 del protocolo) no fue aceptado en un primer momento. Sin embargo, este problema pudo resolverse elaborando dos calendarios distintos de eliminación de CFCs, dejando a los países del artículo 5 un mayor período de aplicación de los acuerdos.

Con el fin de cuantificar el efecto de cada una de las sustancias que potencialmente podrían destruir la capa de ozono, se creó un índice que estimara todos los factores que afectan a su actividad en la estratosfera (vida media, degradación fotoquímica en las capas bajas de la atmósfera, velocidad de fotólisis por radiación UV, etc.). A este índice, llamado ODP (*ozone depleting potential*), le fue asignado un valor de 1.0 para todos los CFCs y HCFCs en la conferencia de Montreal (1987), esperando estudios posteriores que estimaran con más precisión este parámetro, y que han sido corregidos a medida que se desarrollaban las investigaciones. Los valores actualizados se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros medioambientales de algunos CFCs, HCFCs y HFCs

Compuestos	Vida media ^a (a)	ODP ^b	GWP ^c (100a)	Control ^d
CFC-11 (CCl ₃ F)	50	1.0	3800	M
CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	102	0.82	8100	M
HCFC-22 (CHF ₂ Cl)	12.1	0.04	1500	M
HFC-23 (CHF ₃)	264	<4x10 ⁻⁴	11700	K
HFC-32 (CH ₂ F ₂)	5.6	-	650	K
CFC-114 (CClF ₂ CClF ₂)	300	0.85	9200	M
CFC-115 (CClF ₂ CF ₃)	1700	0.4	9300	M
HCFC-124 (CHClF ₂ CF ₃)	6.1	0.03	470	M
HFC-125 (CHF ₂ CF ₃)	32.6	<3x10 ⁻⁵	2800	K
HFC-134a (CF ₃ CH ₂ F)	14.6	<1.5x10 ⁻⁵	1300	K
HCFC-142b (CH ₃ CF ₂ Cl)	18.4	0.05	1800	M
HCFC-143a (CH ₃ CF ₃)	48.3	-	3800	K
HFC-152a (CH ₃ CHF ₂)	1.5	-	450	
HFC-227ea (CF ₃ CHFCF ₃)	36.5	0	2900	K

^a basado en la reacción con OH en la troposfera; ^b relativo a ODP de CFC-11 = 1.0; ^c relativo a CO₂ = 1.0; ^d protocolo que regula el control (M= Montreal, K= Kyoto). Fuente: UNEP 1999

Los CFCs y el efecto invernadero

Además de los problemas que presentan los CFCs en relación a la capa de ozono, existen también estudios que demuestran la influencia de estos compuestos, así como de los HCFCs y HFCs, en el efecto invernadero y el calentamiento global. Este problema ya quedó recogido también en el protocolo de Montreal. En la conferencia mundial del clima de Kyoto (1997) sobre el cambio climático se acordó establecer controles sobre otras sustancias con efecto invernadero no recogidas en acuerdos anteriores.

Se han establecido también parámetros para cuantificar o estimar el potencial de efecto invernadero de las sustancias que son potencialmente peligrosas, entre ellos los CFCs, HCFCs y HFCs (Tabla 2). El índice más significativo es el GWP (*Global Warming Potential*), que trata de cuantificar el efecto invernadero en función de dos factores: la vida media en la atmósfera y las propiedades de absorción de energía infrarroja del gas. El hecho de que en estas sustancias siempre hay enlaces C-F, que absorben gran cantidad de energía en la región de IR, hace que tengan gran contribución al efecto invernadero aún en pequeñas cantidades.

Es necesario constatar que no solamente se debe evaluar el impacto directo de estos compuestos emitidos a la atmósfera, sino que es necesario considerar el coste medioambiental producido en la manufactura a partir de sus compuestos elementales y su eficacia energética en los procesos en los que se utilizan. Así obtenemos un nuevo índice, denominado TEWI (*Total Equivalent Warming Impact*), que engloba las emisiones directas (químicas) e indirectas (energéticas) al medio ambiente. En recientes publicaciones se han propuesto modelos de evaluación en los que queda patente que el efecto invernadero provocado por la emisión directa de fluorocarbonos es muy inferior a la energía utilizada (suponiendo combustibles fósiles) durante su vida útil⁵. Hay que destacar que aunque los HCFCs y HFCs tienen altos índices GWP, en el caso de las aplicaciones de refrigeración se consigue una mayor eficiencia energética que con otros posibles sustitutos (NH₃, isobutano, etc.).

Alternativas a los CFCs

En el Protocolo de Montreal y enmiendas posteriores se fueron estableciendo criterios de sustitución y fechas de desaparición para los ya considerados altamente peligrosos CFCs. Debido a su gran número de aplicaciones y de procesos industriales en los que se utilizan, encontrar posibles sustitutos no es tarea fácil. Su sustitución requiere en algunas ocasiones

cambios tecnológicos que pueden suponer elevadas inversiones, sobre todo en los equipos de refrigeración, así como la reconversión de los procesos de producción. Tenemos por lo tanto dos problemas a resolver: la sustitución de los CFCs y la destrucción de los stocks procedentes de la retirada de estos productos.

Tabla 3: Calendario de sustitución-eliminación de CFCs y HCFCs

Fecha	Países desarrollados	Fecha	Países en vías de desarrollo
1 Julio 1989	Cese de producción CFCs Anexo A	1 Julio 1999	Cese de producción CFCs Anexo A
1 Enero 1993	Reducción 20% CFCs Anexo B	1 Enero 2003	Reducción 20% CFCs Anexo B
1 Enero 1994	Reducción 75% CFCs Anexo A y B	1 Enero 2005	Reducción 50% CFCs Anexo A
1 Enero 1996	Retirada progresiva CFCs Producción de HCFCs a niveles de 1989	1 Enero 2007	Reducción 85% CFCs Anexo A y B
1 enero 2004	Reducción 35% de HCFCs	1 Enero 2010	Retirada progresiva CFCs
1 Enero 2010	Reducción 65% HCFCs	1 Enero 2016	Cese de producción CFCs Anexo A
1 Enero 2015	Reducción 90% HCFCs	1 Enero 2040	Retirada progresiva HCFCs
1 Enero 2020	Eliminación HCFCs		

Fuente: United Nations Environmental Programme (UNEP), 2000

Para el primero, tal y como se ha comentado anteriormente, el Protocolo fija un calendario de eliminación, en los que se fijan las fechas límite para la fabricación y para el uso. Se aprueban en este caso dos calendarios distintos, según la revisión del Protocolo de la Cuarta Reunión de las Partes (Copenhague, 1992). Obviamente, se siguen diferenciando los dos grupos de países (Tabla 3). Por otro lado, los problemas técnicos impedían hacer una sustitución inmediata, por

lo que se implementaron sustitutos transitorios, generalmente basados en los HCFCs. Así, por ejemplo, el CFC-12 (CCl_2F_2) fue sustituido casi de manera instantánea por CFC-22 (CHClF_2) en aplicaciones de refrigeración.

Esta medida de urgencia de sustitución es transitoria, ya que los compuestos de sustitución incluidos tienen también un elevado impacto sobre el ozono (Tabla 2). Sin embargo, sus vidas medias son inferiores a las de los CFCs, por lo que su concentración en la atmósfera disminuye más rápidamente y se evita en gran medida su evolución hasta la estratosfera.

A partir del Protocolo de Montreal, las grandes compañías productoras de CFCs desarrollaron programas de estudio para encontrar alternativas a los CFCs que cumplieran con los requisitos establecidos por los acuerdos internacionales. Con este fin se desarrollaron los programas AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) y PAFT (Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing), en los que se investigaron posibles sustitutos para los CFCs. Las conclusiones de estas investigaciones se recogen en la Tabla 4. En un primer grupo se recogen los sustituyentes transitorios, todos HCFCs.

Tabla 4: Alternativas a los CFCs según el consorcio PAFT

HCFCs (transitorios)		HFCs (sustitutos definitivos)	
HCFC-22	CHClF_2	HFC-32	CH_2F_2
HCFC-123	CHCl_2CF_3	HFC-125	CHF_2CF_3
HCFC-124	CHClFCF_3	HFC-134a	CH_2FCF_3
HCFC-141b	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	HFC-143a	CH_3CF_3
HCFC-142b	CH_3CClF_2	HFC-152a	CH_3CHF_2

Para la resolución del segundo problema, la eliminación de los restos de CFCs, en el anexo VI de la Cuarta Reunión de las Partes del Protocolo de Montreal (Copenhague, 1992), se recomiendan tecnologías para la destrucción de los CFCs. La destrucción se basa, principalmente, en procesos de oxidación o de incineración en incineradoras convencionales,

y se establecen unos mínimos ambientales de emisiones en estos procesos. Por otro lado, se insta al empleo de nuevas tecnologías que presenten ventajas económicas y regionales.

Durante la década de los 90 se investigaron, en el ámbito de los CFCs, nuevos métodos de destrucción y/o transformación de CFCs alternativos a la incineración, única vía operativa a escala industrial en aquel momento. Una de las alternativas, y quizá la más evidente, es la incineración catalítica, esto es, la oxidación de CFCs a baja temperatura, que evita la formación de compuestos secundarios tales como PCB (*polychlorinated byphenyls*) y PCDD/PDCF (*polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans*).

Sin embargo, también se inició una importante actividad investigadora basada en la hidrogenación catalítica de CFCs, que mediante este método pueden ser transformados en HFCs. Así, por ejemplo, el CFC-12 (CCl_2F_2) puede ser transformado en HFC-32 (CH_2F_2) y el CFC-114a (CF_3CFCl_2) en HFC-134a (CF_3CFH_2). Desde el punto de vista económico es más rentable la transformación de estos CFCs y HCFCs en sustancias no dañinas para el medio ambiente y con un alto valor añadido.

En el momento actual, la práctica totalidad de los CFCs han sido sustituidos por alternativas más benignas para el medio ambiente (Tablas 3 y 4). No obstante, queda aún por resolver el problema de los HCFCs, que fueron empleados como sustitutos transitorios y que se comenzarán a retirar en los próximos años.

FUNDAMENTOS

Con la ratificación del Protocolo de Montreal por la mayoría de los países, se iniciaron todo tipo de investigaciones para la eliminación de los stocks que se encontraban en las instalaciones que utilizaban estos productos. Hay que tener en cuenta que aunque la cantidad era grande (varios millones de toneladas), éstas se encontraban muy dispersas en plantas de refrigeración/congelación, en sistemas de destilado a baja temperatura, plantas de producción, etc. La recogida de estos compuestos se convirtió en el problema más acuciante, ya que se incrementaba sustancialmente el coste de la eliminación. Por otro lado, la sustitución de estos compuestos no es tarea nada fácil, ya que esta sustitución no ha sido inducida por el desarrollo tecnológico, sino por un acuerdo político internacional. Por este motivo la industria no estaba preparada para asumir los cambios, por lo que se hubo de realizar un gran esfuerzo financiero y de investigación. Además la situación se complicó ya que fue necesario endurecer los criterios del protocolo tras posteriores investigaciones sobre el agotamiento de la capa de ozono y los CFCs. Esto hizo que se intensificaran las inversiones hasta tal punto que se consiguió una anticipación sobre los calendarios previstos.

Destrucción de los CFCs

Como se ha comentado anteriormente, la primera opción fue la incineración de los CFCs para transformarlos en CO₂ y óxidos de cloro y flúor. La principal ventaja de este método es que para ello podían utilizarse instalaciones ya existentes (Anexo VI de la Cuarta Reunión de las Partes, Copenhague, 1992), y que además estaban diseminadas por toda la geografía mundial. Aunque es un método rápido tiene serios inconvenientes medioambientales y de salud pública. En primer lugar, se generarían cantidades importantes de derivados clorados y fluorados (principalmente óxidos de Cl y F) emitidos directamente a la atmósfera, o que serían recogidos como residuos, en algunos casos de mayor peligrosidad. En segundo lugar, al tratarse de sustancias de alto contenido en cloro la generación de dioxinas en la combustión sería un gran riesgo.

Se desarrollaron además otros métodos de destrucción rápida: pirólisis, degradación biológica, oxidación, etc. Hoechst desarrolló un proceso de destrucción a alta temperatura mediante llama controlada de hidrógeno y aire. Aunque presenta la ventaja frente a la incineración de producir menos emisiones, el coste es mucho mayor.

El paso siguiente fue la destrucción catalítica de los CFCs mediante la oxidación. La idea es realizar una combustión controlada que evite los problemas de la incineración a alta temperatura. La reacción general se detalla a continuación:



La mayoría de los procesos de oxidación están basados en la utilización de óxidos metálicos como catalizadores. El principal problema que presenta este tipo de reacción es la rápida desactivación del catalizador, debida principalmente a una fluoración de los materiales por el HF producido durante la reacción.

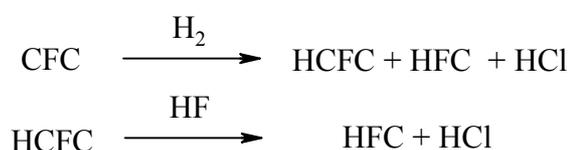
Imamura et al.⁶ observaron que la adición de vapor de agua en la corriente de alimentación aumentaba la duración del catalizador, por lo que se comenzó a investigar la adición de agua para este proceso.

Como conclusiones finales de estos trabajos, los catalizadores empleados para la oxidación han de ser ácidos, ya que los sitios activos para esta reacción son los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo no se consigue evitar la desactivación de los catalizadores en períodos relativamente cortos.

En general cualquiera de los CFCs puede ser tratado con estos métodos, aunque en algún caso se producen reacciones paralelas de condensación, obteniéndose productos clorados no deseados. Los ácidos producidos pueden neutralizarse fácilmente con disoluciones alcalinas, e incluso recuperarlos para su posterior comercialización.

Otra alternativa, quizá la mas atractiva, es la conversión de CFCs y HCFCs en derivados utilizables, tales como los HFCs. Esta transformación puede hacerse bien por fluoración o bien por hidrogenación. Ambos procesos se diferencian fundamentalmente en dos aspectos. El primer aspecto a considerar es la diferencia de reactividad. Mientras que la fluoración sustituye un átomo de cloro por un flúor, la hidrogenación sustituye el cloro (y, en algunos casos, también el flúor) por hidrógeno.

La segunda diferencia a considerar es el rango de aplicabilidad de cada uno de los procesos. Mientras que la hidrogenación puede aplicarse a cualquier compuesto clorofluorocarbonado, la fluoración sólo es aplicable a unos pocos compuestos de tipo HCFC, ya que la fluoración de CFCs produce fluorocarbonos, que no tienen aplicación a gran escala. Las reacciones generales pueden representarse por las siguientes ecuaciones:

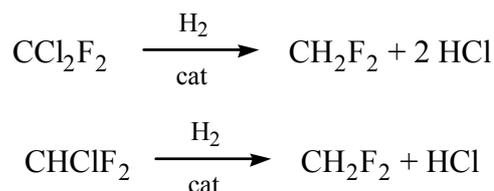


La principal ventaja de la reacción de hidrogenación es que se pueden transformar los CFCs en HFCs, que han sido propuestos como sus sustitutos (Tabla 4), y de esta manera transformar un residuo en un producto de alto valor añadido. Desde el punto de vista de la catálisis heterogénea es una reacción sumamente atractiva, ya que la hidrodechloración selectiva de compuestos polihalogenados presenta características únicas para el estudio general de los procesos catalíticos.

La hidrodechloración de los CFCs

Existen patentes de los años 50 que ya se dedican al estudio de las reacciones de hidrodechloración de CFCs. A finales de los 80 y principios de los 90 se retomó la actividad investigadora en este campo, apareciendo a lo largo de la última década cerca de un centenar de artículos y patentes relativos a las reacciones de hidrodechloración de compuestos clorofluorocarbonados.

La reacción ideal puede representarse por las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, en la práctica se obtienen productos secundarios, tales como los productos de la hidrogenación parcial y metano (hidrogenación total). Además de los productos de hidrogenación, pueden producirse otros productos secundarios procedentes de reacciones de intercambio cloro/flúor. Es de esperar que se formen también productos de acoplamiento o dimerización como etano y propano o derivados clorados y fluorados del etano. Entre estos últimos es posible que se formen, entre otros, el CF_3CFH_2 y el CF_2HCH_3 . Algunos de estos productos secundarios son aprovechables en aplicaciones de refrigeración (i.e. CHF_3 , CH_3F y CF_3CFH_2).

La termodinámica de la reacción de hidrodechloración y de las reacciones de intercambio Cl/F

En las consideraciones termodinámicas se han considerado las reacciones de hidrodechloración del CCl_2F_2 y del CHClF_2 , teniendo en cuenta la hidrogenación y la fluoración, tanto de los productos intermedios como de los reactivos. En todos los casos se han calculado las entalpías de reacción y las energías libres en condiciones estándar (101.325 kPa y 298 K), utilizando los datos termodinámicos de Chase⁷. En la Tabla 5 se recogen las reacciones consideradas con sus valores de entalpía y energía libre de reacción.

Tabla 5: Entalpías y energías libres de reacción a 298 K

Reacción	ΔH_r° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG_r° (kJ·mol ⁻¹)
$2 \text{ CCl}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{CClF}_3 + \text{CCl}_3\text{F}$	-8.9	-6.2
$2 \text{ CClF}_3 \longrightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{CF}_4$	-13.4	-11.6
$2 \text{ CCl}_3\text{F} \longrightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{CCl}_4$	-10.2	-7.2
$2 \text{ CHClF}_2 \longrightarrow \text{CHCl}_2\text{F} + \text{CHF}_3$	-17.1	-14.5
$2 \text{ CHCl}_2\text{F} \longrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CHClF}_2$	-18.3	-15.3
$\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CHClF}_2 + \text{HCl}$	-82.3	-93.1
$\text{CCl}_2\text{F}_2 + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 + 2 \text{ HCl}$	-143.6	-161.0
$\text{CCl}_2\text{F}_2 + 3 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{F} + 2 \text{ HCl} + \text{HF}$	-199.8	-222.9
$\text{CCl}_2\text{F}_2 + 4 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ HCl} + 2 \text{ HF}$	-312.9	-286.2
$\text{CHClF}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 + \text{HCl}$	-61.4	-67.9
$\text{CHClF}_2 + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{HCl} + \text{HF}$	-117.6	-129.8
$\text{CHClF}_2 + 3 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HCl} + 2 \text{ HF}$	-230.7	-228.3
$\text{CHClF}_2 + \text{HF} \longrightarrow \text{CHF}_3 + \text{HCl}$	-35.2	-32.8
$\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{HF} \longrightarrow \text{CClF}_3 + \text{HCl}$	383.1	376.5

Las entalpías de reacción se calcularon mediante la ecuación

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

y las energías libres de reacción se calcularon mediante la ecuación

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

Todas las reacciones de hidrogenación son exotérmicas e irreversibles, y además la formación de metano está favorecida termodinámicamente, por lo que la hidrogenación de los derivados clorofluorocarbonados C_1 ha de ser controlada cinéticamente.

En principio, es posible prever una conversión selectiva a fluorocarbonos, ya que el enlace C-F es mucho más fuerte que el enlace C-Cl, y en consecuencia permitirá el control cinético de la hidrodehalogenación. Las energías de enlace medias para estos enlaces se recogen en la Tabla 6. En la Tabla 7 se muestran además las energías de enlace experimentales para varios CFCs, HCFCs y HFCs⁸.

Tabla 6: Energías de enlace C-X y C-H

Enlace	E disociación (KJ/mol)	Enlace	E promedio (KJ/mol)
CH ₃ -F	472	C-F	485
CH ₃ -H	439	C-H	414
CH ₃ -Cl	350	C-Cl	339

Tabla 7: Energías de disociación de enlaces carbono-halógeno

Reactivo	energía de disociación (a 298 K, kJ/mol)	
	C-Cl	C-F
CCl ₄	306	
CHCl ₃	338	
CH ₂ Cl ₂	350	
CH ₃ Cl	363	
CCl ₂ F ₂	346	462
CHClF ₂	354	465
CH ₂ F ₂		500
CH ₃ F		472

Antecedentes en la hidrodechloración de CFCs y HCFCs

En la bibliografía consultada, únicamente dos patentes se dedican a la hidrodechloración del CHClF_2 . Prácticamente la totalidad de los trabajos están dedicados al estudio de la hidrodechloración de los CFCs, principalmente CF_3CFCl_2 (como representativo de los derivados C_2) y CCl_2F_2 (como modelo de los derivados del metano). Seguidamente, se tratará de sistematizar los resultados obtenidos en la hidrodechloración de estos compuestos modelo, haciendo hincapié en los factores que más influyen en las reacciones catalíticas: metal activo, sensibilidad a la estructura, efecto de los sustituyentes y efecto del soporte. También se comentarán los mecanismos propuestos para estas reacciones de hidrodechloración, sobre todo lo que puedan tener mayor relevancia en la hidrodechloración de CHClF_2 .

Es bien conocido que los metales del grupo VIII catalizan las reacciones de hidrogenación sobre todo por su capacidad de adsorber disociativamente el H_2 . En la literatura pueden encontrarse ejemplos de hidrodechloración aplicados a la transformación de compuestos cloroaromáticos, cloroalcanos y clorofluorocarbonos.

Varios artículos se dedican al estudio de distintos metales en las reacciones de hidrodechloración de compuestos orgánicos. El trabajo pionero de Campbell⁹ (1961), está dedicado a la hidrodechloración de cloroetano, principalmente en Pt, Pd y Ni. El Pt produce fácilmente la reacción de sustitución de Cl por H, sin embargo utilizando Pd y Ni se produce también la eliminación para obtener etileno.

Durante la década de los 90, y aplicados a la hidrodechloración de CCl_2F_2 , aparecieron los trabajos de Makkee et al.¹⁰ y d'Itri et al.¹¹. En el primero, el Pd es el que presenta un mejor actividad y selectividad a CH_2F_2 , con selectividades superiores al 70% para una elevada conversión (en torno al 80%, $T = 500\text{K}$, relación $\text{H}_2/\text{CFC} = 3$, soportado en carbón RB1, 1% de metal activo). En el segundo, y en unas condiciones similares ($T = 523\text{K}$, relación $\text{H}_2/\text{CFC} = 5$, 0.5% Pd/carbón activo BPL F3), para el Pd se obtiene una mayor selectividad a los productos de dimerización (etano, etileno, C_2F_4). Estos diferentes comportamientos para el Pd pueden ser atribuidos a una diferente interacción con el soporte, que hace que se modifique la adsorción de Cl y F y, a su vez, éstos modifiquen las propiedades de la fase activa, cambiando de este modo sus propiedades catalíticas.

Coq et al.¹² estudiaron catalizadores bimetálicos de Pd(Fe, Co, Ag y K) soportados en grafito de alta área, resultando en una disminución de la selectividad a CH_2F_2 . Para el caso de los catalizadores bimetálicos PdFe y PdCo, es necesario resaltar que la selectividad a metano aumenta con la temperatura. Estos comportamientos no se observan en otros bimetálicos o en Pd no dopado. Además, a alta presión parcial de CCl_2F_2 se observa una gran producción de

C_2F_4 , hecho atribuido a la presencia de una gran cantidad de la especie intermedia CF_2^{**} en superficie.

Karpinski et al.^{13,14} observan un aumento de la selectividad a CH_2F_2 durante la hidrodecloración de CCl_2F_2 cuando el Pd soportado en SiO_2 o MgF_2 está dopado con Au. Este aumento es atribuido a una interacción diferente según los sitios activos sean Pd-Pd o Pd-Au, presentado los sitios influenciados por Au una mayor facilidad para la desorción de CF_2^{**} en presencia de H_2 . La utilización de bimetálicos Pd-Re no introduce mejoras en la selectividad y provoca una desactivación rápida del catalizador¹⁵.

El Ni hasta el momento no había sido ensayado en reacciones de hidrodecloración de clorofluorocarbonos, aunque había sido utilizado en la hidrodecloración de hidrocarburos aromáticos clorados por varios autores^{16,17}. Aunque la capacidad de hidrogenación del Ni es menor que la de los metales nobles, su coste notablemente inferior lo convierten en una alternativa atractiva para este tipo de reacciones. Por otro lado, esta menor capacidad de hidrogenación podría permitir un mejor control de la selectividad a los productos deseados. Aplicado a la hidrodecloración de CFCs, el Ni ha sido estudiado por Kutnetsova et al.¹⁸, aplicado a la decloración de CFC-113 para transformarlo en trifluorocloroetileno.

Un aspecto importante a considerar, en las reacciones de hidrogenación en general, es la dependencia respecto a la estructura, entendiéndose como tal la diferente reactividad que puede tener lugar según la disposición de los átomos metálicos en superficie¹⁹. Esta estructura superficial está relacionada con la dispersión y el tamaño de partícula del metal cuando éste es soportado²⁰. Campbell et al.⁹ llegaron a la conclusión de que no hay dependencia de la estructura para la hidrodecloración de cloroetano. Fung y Sinfelt²¹, basándose en que no hay diferencia entre velocidades de reacción para la hidrodecloración de cloruro de metilo a lo largo de los períodos del grupo VIII de la tabla periódica, llegaron a la misma conclusión.

La dependencia de la estructura para la hidrodecloración de CFCs fue estudiada detalladamente por Ribeiro et al.^{22,23} para el CF_3CFCl_2 sobre Pd monocristalino con estructuras Pd(100), Pd(111) y Pd policristalino. Estos autores llegaron a la conclusión de que esta reacción de hidrodecloración no es dependiente de la estructura, o al menos experimentalmente no encontraron diferencia comparando el TOF y las energías de activación para los tres tipos de catalizadores estudiados. A partir de aquí proponen que en la reacción de hidrodecloración interviene únicamente un átomo de Pd en la etapa que determina la velocidad de reacción.

El mecanismo de reacción de estas reacciones de hidrodecloración ha sido investigado por varios autores para el CF_3CFCl_2 y para el CCl_2F_2 . Como estos compuestos son “isoestructurales”, se puede suponer que el comportamiento de ambos compuestos debe ser

muy similar en la hidrogenación catalítica. Como se ha comentado anteriormente, la independencia de la estructura puede ser aplicada para el CCl_2F_2 . De hecho, ninguno de los mecanismos propuestos tiene en cuenta la influencia de la morfología del metal activo.

Teniendo en cuenta que la energía de los enlaces C-Cl es menor que la de los enlaces C-F (Tablas 6 y 7), se puede suponer que la reacción transcurre a través de un mecanismo consecutivo, según la siguiente secuencia:



Campbell et al.⁹, para la reacción de hidrogenación de cloroetano, aplican una cinética de tipo Langmuir, asumiendo una gran interacción entre el HCl generado durante la reacción y la fase metálica. Mediante el ajuste de los datos experimentales, llegan a la conclusión de que la velocidad de reacción está determinada por la etapa de adsorción no disociativa del cloroalcano.

Weiss et al.²⁴ proponen la ruptura homolítica del enlace C-Cl en la hidrogenación del CCl_4 , utilizando Pt soportado en Al_2O_3 , como la etapa limitante. Posteriormente, el radical $\cdot\text{CCl}_3$ reacciona en fase gas, según se indica en la Fig. 2(1). La obtención de metano como producto secundario, sin variación de la selectividad con la conversión, hace pensar en un mecanismo de reacciones paralelas, en las que el HCCl_3 y el CH_4 se obtienen por vías distintas. Para la obtención de metano se propone un proceso consecutivo en superficie según la Fig. 2(2), que además explica la formación de dímeros C_2Cl_6 y C_2H_6 observados a altas presiones parciales de CCl_4 .

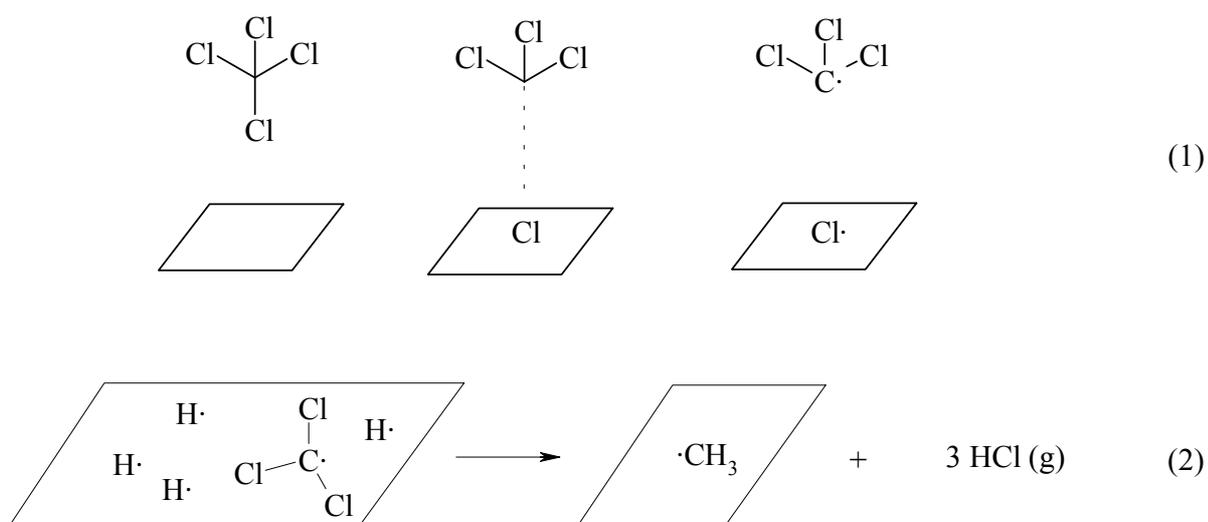


Fig. 2: Mecanismo de hidrodechloración de CCl_4 , Weiss et al., *J. Catal.*, **22** (1971) 245

El primer mecanismo para la hidrodechloración de CFCs fue propuesto por Coq et al.²⁵ para la hidrodechloración de CCl_2F_2 con Pd en Al_2O_3 (Fig. 3). Se proponen dos posibles mecanismos de reacción, uno basado en el modelo clásico Langmuir-Hinselwood (1a-1c) y otro en una secuencia de halogenación/dehalogenación (2a-2b). No existen diferencias apreciables entre los dos posibles mecanismos, por lo que se opta por la halogenación/dehalogenación de la superficie, siendo ésta la etapa que controla la velocidad de reacción. En ambos casos se asume fisorción del CFC en la superficie.

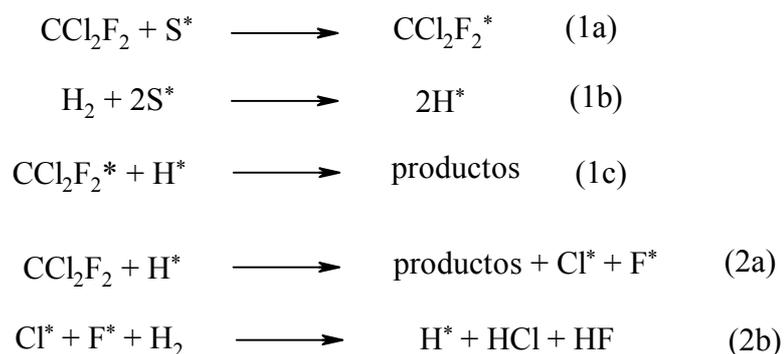


Fig. 3: Modelo propuesto por Coq et al., *J. Catal.* **22** (1993) 21

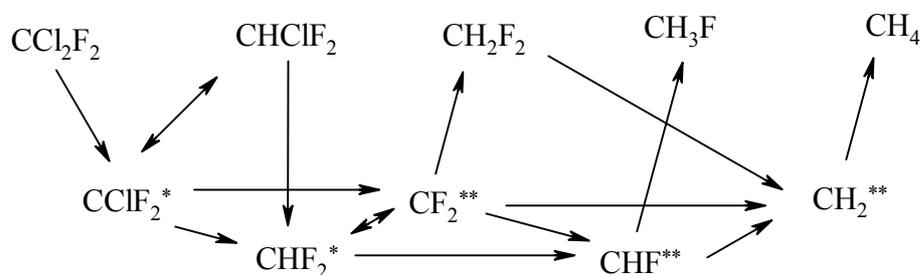


Fig. 4: Mecanismo propuesto por Coq et al., *J. Catal.* **22** (1993) 21

Ahn et al.²⁶ proponen un mecanismo ligeramente diferente al de Coq et al., utilizando Pd soportado en AlF_3 . Estos autores asumen una adsorción disociativa del CFC en la superficie, produciéndose la especie intermedia CClF_2^* , que evoluciona rápidamente a CF_2^{**} , que se hidrogena directamente para producir CH_4 y que hace descartable un esquema de reacción consecutiva.

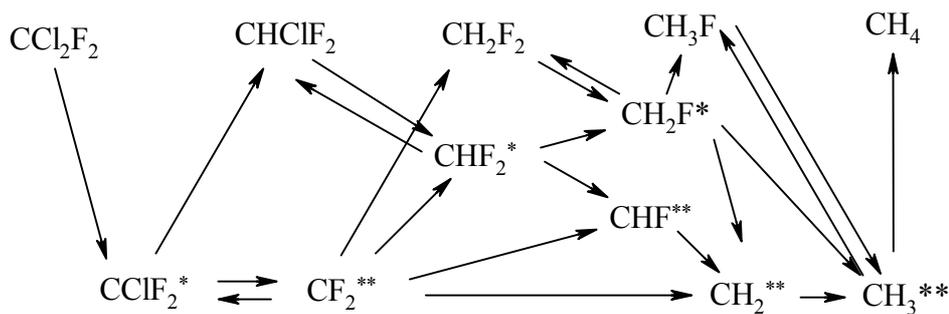


Fig. 5: Mecanismo propuesto por Ahn et al., *J. Mol. Catal. A*, **106** (1996) 83

Makkee et al.²⁷ proponen mecanismos en serie y en paralelo para la hidrodecloración de CCl_2F_2 con Pd soportado en carbón activo. La selectividad está muy poco influenciada por la conversión del CFC, por lo que rechazan un mecanismo en serie, aunque proponen el expuesto en la Fig. 6a como simplificación del propuesto por Coq et al (Fig. 4). En experimentos realizados para comprobar la reactividad de los intermedios se observó que el HCClF_2 presenta una reactividad 50 veces menor que el CCl_2F_2 , por lo que se descarta la formación del CH_2F_2 vía HCClF_2 , y la formación de CH_4 vía CH_2F_2 como intermedios, sugiriéndose un mecanismo paralelo²⁸ (Fig. 6b). También proponen la formación de una especie carbeno de tipo CF_2^{**} , de rápida formación, que es la más estable en superficie y que puede reaccionar con 2H^* o con HCl adsorbido para producir HCClF_2 . Esta última reacción se deduce de la adición de HCl en la corriente de alimentación, observándose un aumento de la selectividad a HCClF_2 . Sin embargo, estos autores no dejan claro un mecanismo, sino que sugieren que la formación de CH_4 puede tener lugar por las dos vías.

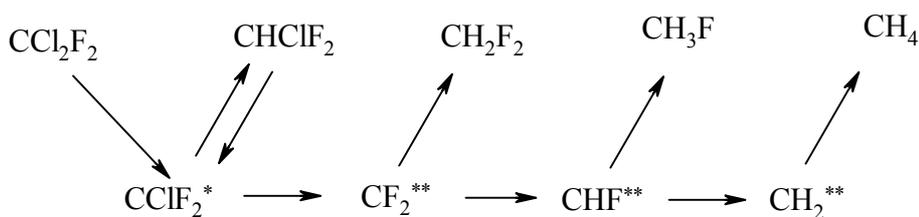


Fig. 6a: Mecanismo propuesto por Makkee et al., *Cat. Today* **27** (1996) 257

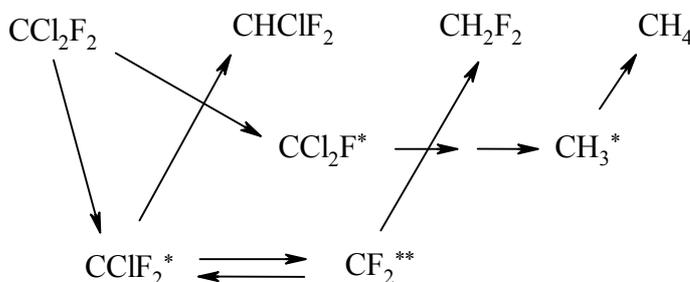


Fig. 6b: Mecanismo propuesto por Makkee et al., *Recl. Trav.Pays-Bas* **115** (1996) 505

Makkee et al. proponen como etapa determinante de la velocidad de reacción la adsorción disociativa del CCl_2F_2 para formar el intermedio CClF_2^* , que evoluciona rápidamente a CF_2^{**} . La selectividad está gobernada únicamente por las reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador. La baja reactividad observada para el HCClF_2 puede ser explicada por las diferentes energías de disociación de los enlaces C-Cl y C-H. Este hecho además confirmaría que la especie dirradical CF_2^{**} sea el intermedio de reacción, en el sentido que la rotura de un enlace C-H es más energética que la del C-Cl.

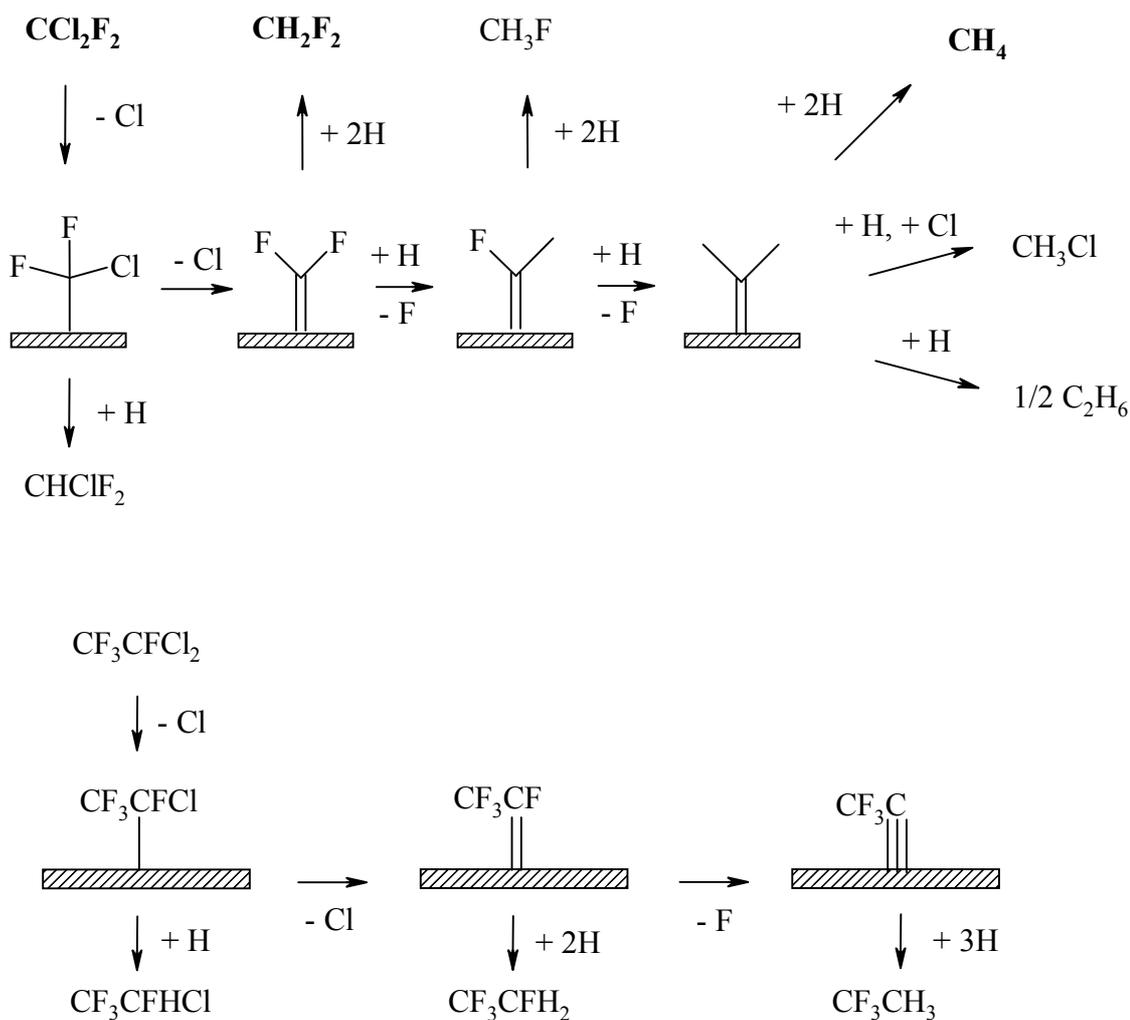


Fig. 7: Mecanismo propuesto por d'Itri et al., *Cat. Today*. **40** (1998) 377

La hidrogenación de CF_3CFCl_2 fue investigada por d'Itri et al.²⁹ utilizando Pd soportado en Al_2O_3 . El producto principal de la hidrogenación es el HFC-134a, correspondiente a la hidrogenación de los dos átomos de Cl presentes en la molécula, postulándose la formación de un intermedio de tipo carbeno $\text{Pd}=\text{C}$ (Fig. 7). Utilizando Pd soportado en AlF_3 en la reacción de hidrogenación de CCl_2F_2 , en experimentos en régimen transitorio y utilizando etileno en como "trapping agent", estos autores³⁰ consiguieron demostrar la existencia de especies CH_2^{**} en superficie. No consiguieron, sin embargo, detectar productos C_{2+} con contenido en F, por

lo que la existencia de especies CF_2^{**} en superficie no queda clara. Debido a la alta selectividad a CH_2F_2 , concluyen que la hidrogenación/desorción de los intermedios fluorados es más rápida que la de los hidrogenados, por lo que no se detectan los productos de condensación con etileno.

La determinación de la etapa que controla la velocidad de reacción ha sido estudiada en profundidad por Ribeiro et al.³¹ y por Gellman et al.^{32,33,34} para la hidrodechloración del CF_3CFCl_2 . En ambos casos utilizan derivados clorofluorocarbonados del etano para investigar la influencia de la estructura de los reactivos. Sin embargo, el enfoque es diferente.

Ribeiro et al. correlacionan las energías de enlace de varios clorofluoroetanos, llegando a la conclusión que las velocidades de reacción están relacionadas con la energía del enlace C-Cl. Por esta razón, en la etapa determinante de la velocidad de reacción está implicada la reacción de rotura del enlace. Se propone además un mecanismo secuencial de reacciones en superficie, no por readsorción de los intermedios. Sugieren que, debido a que la reacción no depende de la morfología de la superficie metálica, únicamente un átomo de Pd está implicado en la etapa determinante, posiblemente mediante una adición oxidativa.

Gellman et al. enfocan el problema desde el punto de vista del estado de transición, utilizando clorofluoroetanos con distintos grados de sustitución. En condiciones de reacción, debido a las bajas temperaturas de desorción de estos CFCs (inferiores a 200 K), solamente una mínima proporción del reactivo está adsorbido en superficie. Midiendo las energías de desorción y las energías de activación aparentes se puede calcular la energía de ruptura del enlace C-Cl. Mediante los distintos sustituyentes, y aplicando las teorías del estado de transición de la química-física orgánica, se puede encontrar si el estado de transición es iónico o neutro, y ver la influencia de dichos sustituyentes en la estabilización del estado de transición. Para este caso se demuestra que el estado de transición es no iónico y, además, es temprano, esto es, más parecido al estado inicial que al estado final. Se llega a la conclusión que la etapa limitante en la velocidad es la ruptura homolítica del enlace C-Cl, aunque no se descarta que reacciones posteriores en superficie tengan también influencia en la velocidad global.

En lo que respecta a los sustituyentes presentes en el carbono que contiene el enlace C-Cl que se rompe, la reacción es más rápida si hay dos átomos de cloro. Si se introduce flúor en la molécula, bien en el centro reactivo o bien en C_α , la velocidad disminuye. Una ruptura homolítica del enlace carbono-halógeno implica que el estado de transición es muy similar al estado inicial, esto es, es temprano en la coordenada de reacción. Una consecuencia de esto es que la naturaleza de la superficie catalítica no tiene influencia en la energía de activación ya que afecta a la energía de adsorción en sentido contrario.

Para el caso de los clorometanos, la velocidad de reacción aumenta al aumentar el número de átomos de Cl presentes (de CH_3Cl a CCl_4)²⁴, utilizando Pt sobre alúmina.

Diversos soportes han sido utilizados en la reacción de hidrodecloración de CFCs utilizando Pd como fase activa.

El estudio más detallado del efecto del soporte fue realizado por Coq et al.³⁵, para investigar las posibles interacciones metal-soporte y la relación de éste con la velocidad y la selectividad. La selectividad en la hidrodecloración de CCl_2F_2 sobre paladio es muy dependiente del soporte. Cuando se utiliza alúmina como soporte, se observa una mejora en actividad y selectividad. Este comportamiento es atribuido a la formación de especies fluoradas AlF_x en superficie, especialmente en la vecindad de las partículas de Pd, modificando sus propiedades catalíticas²⁵. Esto también fue observado por Karpinski et al.³⁶: una mayor temperatura de reducción mejora la selectividad. Este se atribuye a la formación de especies bimetálicas PdAl, más fáciles de fluorar para formar AlF_x .

El uso de soportes fluorados incrementa la selectividad a CH_2F_2 por encima del 90 %, mientras que sobre grafito la selectividad desciende al 56 %. Mediante técnicas de IR, utilizando como molécula sonda CO, se observa una disminución de la densidad electrónica del Pd cuando se utiliza como soporte AlF_3 , de mayor acidez de Lewis que la alúmina³⁵.

Cuando se utilizan óxidos como soportes, en las condiciones de reacción se genera HF, que fluye parcialmente el soporte, formando mezclas de fluoruros y oxifluoruros que son más selectivos. Estos fluoruros/oxifluoruros pueden aumentar la acidez del soporte, haciendo disminuir la densidad electrónica del metal, y así favorecer la desorción del intermedio carbeno CF_2^{**} . Si ésta es la especie intermedia más abundante en superficie, su fácil desorción en presencia de H^* hace aumentar la selectividad a CH_2F_2 .

Otro factor a considerar es el papel que desempeñan los halógenos generados en la reacción, especialmente el Cl. El efecto del F en general no ha sido considerado, excepto como reactivo en la transformación de los soportes cuando éstos son óxidos. Se sabe que el Cl adsorbido en la fase metálica generalmente inhibe la actividad de los catalizadores. Este hecho es atribuido a la competencia con el H por los sitios activos. Asimismo, la presencia de Cl puede modificar las fases metálicas por sinterización o por disgregación.

Foeger y Jaeger³⁷ demostraron que el tratamiento con Cl_2 a un catalizador de Pt soportado en Al_2O_3 y en SiO_2 induce la redispersión de la fase metálica. Esta disgregación se produce por la formación de complejos volátiles MCl_x , que migrarían a otras posiciones y quedan más fuertemente anclados. Recientemente, Borgna et al.³⁸ han demostrado que el tratamiento con O_2 de Pt/ Al_2O_3 en presencia de Cl induce una sinterización de la fase metálica.

A la hora de calcular los parámetros cinéticos, Ribeiro et al.²³ consideran el Cl adsorbido, obteniendo resultados diferentes a los obtenidos por d'Itri para la misma reacción²⁹. De hecho, casi todos los mecanismos propuestos consideran importante la presencia de HCl, bien en la fase gas o bien como especies adsorbidas en superficie.

Se ha sugerido que la fase activa para estas reacciones no es la fase metálica, sino una fase Pd-C_x que se forma durante la reacción. Para la obtención de estos carburos se suelen emplear alcanos y alquenos (metano, etano, eteno, etc.) a alta temperatura. Ziemecki et al.³⁹ describen la expansión de la fase metálica por la inserción de C en la red de Pd para formar una solución sólida. Asimismo, se demuestra que esta fase no se transforma en β-Pd-H en presencia de H₂.

Esta fase Pd-C_x fue detectada en la hidrogenación del CCl₂F₂ por Makkee et al.²⁷ utilizando Pd/C, aunque estos autores no consideran que tenga influencia en la selectividad, atribuyendo en un principio el aumento de la selectividad a una menor cantidad de impurezas presentes en el soporte. Karpinski et al.³⁶ observaron la formación de una fase Pd-C_x cuando utilizaban Pd/Al₂O₃, pudiendo relacionar la actividad con la formación de esta fase. Determinaron además que cuando existe una menor dispersión de la fase metálica (mayor tamaño de partícula) aumenta la velocidad de reacción expresada como TOF²⁹. Explican este hecho considerando una transformación más fácil de la fase metálica a Pd-C_x para partículas grandes, provocando una disminución en la energía de adsorción del freón, y por tanto aumentando la selectividad a CH₂F₂.

Ahn et al.⁴⁰ activaron un catalizador de Pd/Al₂O₃ para la hidrodechloración de CCl₂F₂ con CHClF₂, observando una mejor actividad y selectividad, así como una mayor vida del catalizador. Relacionan esta mejora en la selectividad con la formación de una fase Pd-C_x. Observan por TEM una mayor dispersión durante el pretratamiento, posiblemente debido al Cl generado, aunque no queda claro el efecto del F procedente de la descomposición de la especie carbonada. Sin embargo, la dispersión obtenida por quimisorción con CO es contradictoria con el TEM, posiblemente debido a esta fase Pd-C_x.

Delannoy et al.⁴¹ realizaron la hidrodechloración de CF₃CF₂Cl utilizando carburo de wolframio (WC), en distintas proporciones de carburización. Un mayor grado de carburización aumenta la actividad y la selectividad a CF₃CF₂H. En experimentos de reacción a temperatura programada se observa una convergencia para todos los catalizadores a partir de 350 °C. Este hecho se atribuye a la progresiva carburización del metal en las condiciones de reacción. Estos mismos autores⁴² también realizan la hidrodechloración de CCl₄ a cloroformo sobre carburo de wolframio de estequiometría WC, obteniendo incluso mejores resultados que con Pt para esta reacción.

La hidrodechloración de CFCs monoclorados ha sido muy poco estudiada, ya que la utilización de estos compuestos no estaba tan extendida como la de los policlorados. Únicamente se dan referencias puntuales con el fin de determinar la reactividad de compuestos intermedios. Así, Coq et al.²⁶ obtienen una velocidad tres veces menor para la hidrodechloración de CHClF_2 que para CCl_2F_2 , utilizando Pd/AlF_3 . Makkee et al.²⁸, con Pd/C obtienen una velocidad 50 veces menor para el mismo proceso. Finalmente, Ribeiro et al.²² encuentran que la velocidad de reacción disminuye un factor de 250 veces para el HCFC-124 respecto al CF_3CFCl_2 . En general, las velocidades de reacción disminuyen entre 10 y 250 veces respecto al homólogo diclorado que posee dos átomos de Cl sobre el mismo carbono.

Existen dos patentes^{43,44} sobre la reacción de hidrodechloración de CHClF_2 selectiva a CH_2F_2 . La primera, utilizando Pd soportado en carbón activo. La segunda, utiliza como soporte fluoroaluminatos de tipo criolita M_3AlF_6 (M = catión alcalino) obtenidos por fluoración de óxidos mixtos $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En ambos casos la carga de Pd está en torno a un 10%, lo que hace que el proceso sea económicamente inviable a escala industrial

Es por ello necesario investigar y desarrollar nuevos materiales catalíticos para este proceso, que permitan la hidrodechloración selectiva de compuestos monoclorados y que sean viables a escala industrial. Este tipo de procesos no sería aplicable únicamente a la hidrodechloración de CFCs y HCFCs procedentes de los stocks de eliminación. En multitud de procesos industriales (i.e., la obtención de HFCs) se generan residuos organoclorados. La hidrogenación de estos productos residuales para obtener compuestos de alto valor añadido es la vía más interesante para solucionar los problemas medioambientales que generan.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las reacciones de hidrodecloración de CHClF_2 (CFC-22) y CCl_2F_2 (CFC-12) para su transformación selectiva en CH_2F_2 (HFC-32), un producto de alto valor añadido, y utilizable en múltiples aplicaciones como sustituto de los productos de partida. Se trata, por tanto, de encontrar un catalizador selectivo en la ruptura del enlace C-Cl y que además tenga una vida larga para su uso a escala industrial.

Para alcanzar esta meta, será necesario completar los siguientes objetivos, más específicos pero no por ello menos importantes:

- Preparación de materiales catalíticos, bien por modificación de catalizadores conocidos o bien mediante el desarrollo de nuevos métodos de síntesis.
- Caracterización de los materiales mediante técnicas analíticas y físico-químicas, y relación de los resultados obtenidos con los experimentos de actividad catalítica.
- Estudio de la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de hidrodecloración de CHClF_2 (CFC-22) y CCl_2F_2 (CFC-12) en diversas condiciones experimentales para determinar la influencia de las variables que intervienen en la reacción.
- Propuesta de un mecanismo de reacción basado en los resultados de actividad catalítica y de caracterización de los materiales, que permita la comprensión de las transformaciones químicas que se producen durante la reacción, así como para el diseño del escalado del proceso.

EXPERIMENTAL

Preparación de los precursores y los catalizadores

En cada uno de los capítulos está descrita la preparación de los precursores catalíticos y los correspondientes catalizadores. Usualmente se utilizaron métodos estándar de impregnación y/o coprecipitación, con materiales e instrumental de laboratorio sencillo.

Caracterización de precursores y catalizadores

A lo largo de la realización de esta tesis se han utilizado diversos métodos y técnicas de caracterización, aplicables tanto a los precursores como a los catalizadores antes y después de la reacción. Seguidamente se describen las técnicas y equipos empleados en la caracterización de los materiales que han sido testados en la reacción de hidrodecloración de CFCs y HCFCs.

- Difracción de Rayos-X (*X-ray diffraction, XRD*).

La difracción de rayos-X es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar la especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula.

La identificación de las fases presentes en las muestras se realizó utilizando las bases de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS). El tamaño de partícula se determinó mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del espectro de XRD.

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos\theta}$$

donde B es la anchura del pico, λ es la longitud de onda empleada, D es el diámetro de la partícula, k es un parámetro dependiente de la morfología y $\cos \theta$ es el valor para la difracción de la reflexión hkl considerada. Para estos cálculos se consideró el pico más intenso para cada caso y a k se le asignó un valor de 0.9.

Para el registro de los espectros de Rayos X se utilizó un equipo SIEMENS D5000, con geometría Bragg-Brentano y equipado con un emisor de Cu ($K\alpha_1 = 1.54433$, $K\alpha_2 = 1.54051$) y filtro de Ni. El rango de adquisición se fijó entre 10° y 70° en escala de 2θ , con un intervalo de 0.05° y un tiempo de adquisición de 3s.

Para los cálculos de parámetros de celda los difractogramas se adquirieron, a un paso de 0.02 durante 5s para obtener mayor resolución, y utilizando Si como patrón interno. Para el cálculo se utilizó el método de Rietveld para la simulación y ajuste de patrones de difracción.

- Reducción a temperatura programada (*temperature programmed reduction, TPR*).

Esta técnica es aplicable a todos los materiales que tengan alguna especie química que sea reducible en el rango de temperaturas de 293 a 1500 K. El fundamento de la técnica es el calentamiento a una velocidad determinada (usualmente, entre 1 y 20 K min^{-1}) en atmósfera de hidrógeno, y medir la variación de alguna propiedad que cambie con la temperatura. Para la detección de las temperaturas de reducción se pueden emplear diversas técnicas, dependiendo de la naturaleza y cantidad del material a estudiar. Así, en el presente trabajo se han empleado fundamentalmente dos:

1.- Termogravimetría: microbalanza SETARAM Labsys 2000. Mediante esta técnica se mide la pérdida de peso en función de la temperatura o el tiempo. Calculando la derivada de la curva obtenida se obtienen las temperaturas a las que se realiza la reducción. Es aplicable a muestras con alto contenido en material reducible. Si la corriente de gas se conecta a un masas se pueden determinar los compuestos volátiles que se forman en el proceso de reducción.

2.- Cuantificación de la cantidad de gas consumido en el proceso. Cuando las muestras tienen un bajo contenido en el compuesto reducible, se puede determinar la temperatura de reducción determinando la concentración de H_2 en la corriente de salida. Para ello se introduce el gas reductor diluido en Ar, entre un 1 y un 5 %, y mediante un detector se determina la variación de la concentración de H_2 . Usualmente se utiliza un detector TCD, que al no ser destructivo permite la detección de productos secundarios de reducción (tales como NO_x durante la reducción de nitratos) si se acopla un masas en la corriente de salida. Los TPR presentados en este trabajo obtenidos con este método se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem 2910, utilizando H_2/Ar al 3 % a un flujo de 30 ml min^{-1} y una rampa de calentamiento de 10 K min^{-1} , y equipado con un detector TCD.

- *Desorción a temperatura programada* (temperature programmed desorption, TPD).

Esta técnica permite determinar las máximas temperaturas de desorción para especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores. Usualmente, los materiales se activan *in-situ* bien térmicamente o bien por evacuación a alto vacío. Después de adsorber la especie química, ésta se somete a un calentamiento a velocidad determinada en un flujo de gas inerte (He o Ar) (usualmente, entre 1 y 20 K min⁻¹) y se detectan las especies desorbidas mediante la técnicas ya descritas para el TPD. Los equipos utilizados fueron TPD FISONS QTMD 150 ó FISONS MD800 cuando la detección se realizó por masas, y un equipo Micromeritics AutoChem 2910 cuando la detección se realizó mediante TCD.

- Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en el calentamiento de una muestra en presencia de una corriente de gas, y se registran las variaciones de peso que experimenta en función de la temperatura. Se utiliza habitualmente en el estudio de descomposición y/o calcinación de materiales. Los gases de salida se pueden analizar por espectroscopía de masas.

- Fisisorción de N₂: áreas superficiales y porosidad.

La técnica de fisisorción de N₂ es la más utilizada en la determinación de superficies específicas de materiales porosos. Básicamente, la técnica consiste en la introducción de cantidades conocidas de N₂ sobre la muestra activada y limpia mediante un proceso de alto vacío. El proceso de adsorción se realiza a 77 K, introduciendo la muestra en baño de N₂ líquido. Así, se obtiene una isoterma de adsorción en la que se representa la cantidad de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa de N₂.

La teoría más extendida, y utilizada en este trabajo, es la isoterma BET, en la que según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

se determina el V_m , el volumen de la monocapa, y conocida el área de la molécula sonda (en este caso N₂) se calcula el área superficial.

El equipo utilizado para la determinación de estas áreas superficiales fue un Micromeritics ASAP 2000.

- Quimisorción de H₂: Área metálica

El área metálica es quizá el parámetro más significativo cuando se utilizan como catalizadores fases metálicas. La técnica se basa en la introducción de una molécula sonda que se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos (quimisorción). En este trabajo se ha utilizado hidrógeno como molécula sonda, y dependiendo del material se han podido aplicar dos diferentes formas de determinar las áreas metálicas.

La primera está basada en la cuantificación de la cantidad de molécula sonda adsorbida mediante el mismo procedimiento que la fisisorción de N₂, que podríamos llamar estático. Para el caso del níquel, que presenta una cinética lenta de adsorción de H₂ se empleó esta técnica, realizando la adsorción a 298 K. Para los catalizadores de Pd, cuando se empleó esta técnica la adsorción se realizó a 343 K para evitar la formación de especies PdH_x, que modificarían la cantidad de hidrógeno adsorbida. El instrumento utilizado fue un Micromeritics ASAP 2010.

En el caso de los metales que adsorben rápidamente el H₂ se puede emplear la quimisorción por pulsos, o en dinámico. La técnica consiste en introducir pequeños volúmenes de H₂ en intervalos fijos de tiempo (entre 3 y 10 min.) y medir la cantidad de molécula sonda adsorbida mediante un detector TCD. La activación del material se realiza térmicamente, y además permite el estudio de la cinética de adsorción. El instrumento utilizado fue un Micromeritics Autochem 2910.

- Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopía de infrarrojo se utiliza para estudiar las energías de enlace de cualquier compuesto químico. En este trabajo se utilizó principalmente para el estudio de la superficie de catalizadores metálicos de Pd utilizando CO como molécula sonda. El procedimiento experimental se describe a continuación.

Los materiales puros se prensaron a 7 Kg cm⁻² y se obtuvo una pastilla de 20-30 mg y 2 cm de diámetro. Esta pastilla se introdujo en una celda de alto vacío provista de ventanas de KBr y el material se redujo *in-situ* con hidrógeno puro a un flujo de 1 ml s⁻¹. A la muestra se le aplicó alto vacío ($P < 10^{-6}$ Torr) y alta temperatura para limpiar la superficie. Posteriormente se introdujo una presión de 10 Torr de CO, que fue adsorbido por la muestra en superficie. Se aplicó esta presión para tener un recubrimiento total de la superficie. Posteriormente, se

volvió a realizar vacío a la muestra y se comenzó a calentar, también conectado a vacío, en intervalos de 50 K. A cada temperatura de desorción se realizó el espectro FT-IR en el rango 400-4000 cm^{-1} .

La molécula de CO tiene una vibración normal en fase gas que aparece aproximadamente a 2150 cm^{-1} . Cuando se adsorbe sobre una superficie metálica, éste enlace se debilita, apareciendo nuevas bandas, según la morfología de la superficie, a más baja frecuencia. Estas variaciones son las que aportan información sobre la morfología del catalizador y la interacción metal-soporte.

- Microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy, TEM*) y Microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy, SEM*).

Cuando un haz enfocado de electrones incide sobre una muestra sólida, éste interacciona produciendo emisiones electrónicas y electromagnéticas. La microscopía electrónica aprovecha dos de estos efectos para obtener imágenes de hasta 300000 aumentos.

La técnica TEM se basa en hacer pasar a través de la muestra el haz convenientemente enfocado, y recoger en el lado opuesto los electrones que han conseguido atravesar la muestra. Sólo una pequeña parte de estos electrones consiguen pasar, y además la cantidad que pasa depende del peso atómico, obteniéndose a sí imágenes de contraste en las que los átomos más pesados aparecen más oscuros. Ya que generalmente los catalizadores son metales de transición soportados en compuestos cuyos pesos atómicos son mucho más bajos, se pueden estudiar las distribuciones de tamaños de partículas metálicas, ya que éstos absorben mayor cantidad de electrones. Para el presente trabajo se utilizó un equipo JEOL 100CX.

La técnica SEM se basa en hacer incidir un haz de electrones muy fino sobre una muestra, y de aquí recogen los electrones retrodispersados o secundarios, que son convertidos en imágenes. Este fino haz de electrones va efectuando un barrido por toda la superficie de la muestra, conformando así imágenes tridimensionales que se recogen en placa fotográfica. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico JEOL JSM 6400.

Actividad catalítica

Reacción

El hidrógeno y el Argon utilizado para la reacción fueron suministrados por Carburos Metálicos con una pureza del 99.999 %, y los CFCs (CCl_2F_2 y CHClF_2), con una pureza del 99.99 %, fueron suministrados por Kal y Sol Iberia, S.A. Mediante un sistema de control de flujo con controladores de caudal másico (Bronhorst HI-TEC, F-201C), se regularon los caudales de cada gas, y se mezclaron antes de entrar al reactor.

Las reacciones se realizaron en un reactor diferencial de vidrio pyrex de 1 cm. de diámetro. La carga de catalizador introducida en el reactor fue entre 0.3 y 0.5 g, lo que asegura un régimen diferencial, con lo que únicamente se estudiarán los fenómenos cinéticos y no los procesos de difusión y transmisión de calor. Este reactor se colocó dentro de un horno regulado con un controlador de temperatura (Eurotherm 808) que proporciona una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. El termopar utilizado para el control fue estándar tipo K.

Los catalizadores se obtuvieron *in-situ* en el mismo sistema de reacción por calcinación (cuando ésta es necesaria) y reducción de los precursores catalíticos. Usualmente, la calcinación se realizó en flujo de aire de 1 ml s^{-1} y con una rampa de temperatura de 1 K min^{-1} hasta 623 K, y se mantuvo esta temperatura durante 2 h. La reducción se llevó a cabo en atmósfera de H_2/Ar al 5 %, con un flujo de 1 ml s^{-1} y siguiendo la misma secuencia de temperatura. La relación de reactivos $\text{H}_2/\text{CFC}(\text{HCFC})$ se consiguió aumentando la cantidad de H_2 para relaciones mayores de 1 y aumentando la relación de $\text{CFC}(\text{HCFC})$ para relaciones menores de 1.

Análisis cromatográfico

La mezcla procedente del reactor se analizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A, equipado con sistema automático de control de gases. Como detector se utilizó la ionización de llama (FID), que permite detectar concentraciones del orden de ppm. La columna empleada fue de tipo SilicaPLOT, de Chrompack, diseñada especialmente para el análisis de compuestos clorofluorocarbonos. Como gas portador se utilizó He (99.999 %) y los gases de combustión fueron H_2 (99.999%) y aire seco (99.995%).

Cálculos.

Las conversiones y selectividades de los productos se calcularon según las siguientes ecuaciones:

$$\chi_{CFC} = \frac{C_{CFC_0} - C_{CFC_x}}{C_{CFC_0}} \text{ para la conversión}$$

$$S_i = \frac{C_i}{\sum C_i} \text{ para la selectividad}$$

La selectividades se expresan en tanto por uno a lo largo de este trabajo, excepto para los catalizadores de Ni que están expresadas en %.

La velocidad de reacción se calculó en unidades de tiempo y por gramo de catalizador:

$$r = \frac{\chi_{CFC} \times q(\text{mol/s})}{g.\text{cat}}$$

El número de moléculas transformadas por sitio activo del catalizador (turnover number, TON o turnover frequency, TOF) se calculó según:

$$TOF = \frac{N_A r}{N_S}$$

donde N_S es el número de átomos en superficie por gramo de catalizador y N_A el número de Avogadro.

CATALIZADORES DE NÍQUEL

Para la hidrodechloración de CCl_2F_2 y CHClF_2 , en el presente trabajo se comenzó utilizando catalizadores de níquel soportados en carbón activo. Dentro del grupo de catálisis heterogénea ya se tenía experiencia en las reacciones de hidrodechloración utilizando Ni como metal activo. En trabajos previos se había estudiado la hidrodechloración de compuestos aromáticos con catalizadores máxicos de níquel⁴⁵, níquel soportado en alúmina⁴⁶, espinelas Ni/NiAl₂O₄⁴⁷, takovitas Ni/Al y Ni/Mg/Al⁴⁸ y con níquel soportado en carbón activo⁴⁹. Para el níquel soportado en carbón activo, se observa que estos catalizadores son activos y selectivos en la hidrodechloración de clorobenzenos a benceno, siendo además catalizadores estables en las condiciones de hidrodechloración.

Como se comentó, estas reacciones están muy influenciadas por el soporte, y era por tanto necesario que éste tuviera la mínima influencia sobre el metal activo. Para poder investigar el efecto de un soporte donador de densidad electrónica se utilizó grafito de alta área. También se estudió un níquel máxico y se dopó el níquel soportado en carbón activo con Al, K y Cu.

El precursor del catalizador de níquel máxico (NiO) se obtuvo por calcinación de Ni(NO₃)₂·6H₂O a 623 K durante 4 horas.

El carbón activo (AC) utilizado como soporte fue Norit A de Aldrich con un área BET de 978 m²g⁻¹ y el grafito (Gr) TIMCAL SAG 300 de 297 m²g⁻¹. Los precursores de los catalizadores soportados fueron preparados mediante el método de impregnación a mínimo volumen de los soportes AC y Gr con las cantidades apropiadas de disolución acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O con el fin de obtener un 10% en peso de Ni en el catalizador final.

Los precursores dopados con Al, Cu o K fueron preparados con el mismo método pero añadiendo las cantidades adecuadas de disolución acuosa de Al(NO₃)₃·9H₂O, KNO₃ o Cu(NO₃)₂·2H₂O, respectivamente a la disolución acuosa correspondiente de nitrato de níquel para obtener una relación molar Ni/metal dopante = 15. Las muestras impregnadas se secaron a 373 K durante 16 horas y se calcinaron *in-situ* en corriente de argón (1ml s⁻¹) a 623 K.

Los catalizadores se obtuvieron mediante reducción de los precursores catalíticos con una mezcla H₂/Ar (5 %, 1 ml s⁻¹) y un gradiente de temperatura (1 K min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 623 K y manteniendo esta temperatura durante 2 h. La nomenclatura utilizada es Ni para el níquel másico, NiAC y NiGr para los soportados sobre carbón activo y grafito, respectivamente y NiAlAC, NiCuAC y NiKAC para los catalizadores soportados en carbón activo dopados. En estas condiciones, los catalizadores están totalmente reducidos, o al menos no se detectan fases de Ni no metálicas por XRD. En el difractograma del catalizador NiCuAC se observó además la presencia de Cu metálico.

Tabla 8: Características de los catalizadores de níquel frescos

Catalizador	Tamaño medio de partícula de Ni (nm)	Área metálica (m ² g ⁻¹)
Ni	200-600 (SEM-TEM)	1.2
NiAC	8.7 (XRD)	15.4
NiGr	15.5 (XRD)	6.3
NiAlAC	7.5 (20) * (XRD)	7.4
NiCuAC	6.9 (5.0)** (XRD)	8.2
NiKAC	8.0	5.6

* 20 = tamaño de partícula de Ni₃C después de la reacción.

** 5 = tamaño de la partícula de Cu.

En la Tabla 8 se muestran algunos datos de la caracterización de los catalizadores de níquel presentados en esta sección. El tamaño de partícula se calculó mediante la ecuación de Scherrer y las áreas metálicas por quimisorción de hidrógeno.

Las figuras 8a-8f y la Tabla 9 muestran la actividad catalítica de los catalizadores en función del tiempo, a una temperatura de 523K y una relación molar CHClF₂/H₂ = 1. En el transcurso de la reacción, los productos mayoritarios son CH₂F₂ y CH₄, que representan como mínimo

un 65% del total. Otros productos tales como C_2H_6 y CH_3F también se obtienen en estas condiciones de reacción, así como trazas de $C_2H_2F_4$, $CHCl_2F$ y CH_2ClF .

Tabla 9: Cambio de las propiedades catalíticas con el tiempo para la reacción de hidrodechloración de $CHClF_2$ ^a

Catalizador	tiempo de reacción =15 min		tiempo de reacción = 15 h.	
	TON (h^{-1}) x 10^3	CH_2F_2/CH_4	TON (h^{-1}) x 10^3	CH_2F_2/CH_4
Ni	375	3.5	1177	2.2
NiAC	197	1.9	510	1.8
NiGr	240	3.2	250	2.4
NiAlAC	140	1.6	345	1.8
NiCuAC	276	1.2	90	1.3
NiKAC	188	1.3	102	1.4

^a T = 523 K, $CHClF_2/H_2 = 1$

Durante las primeras horas de reacción se observan diferentes comportamientos., que se comentan a continuación:

a.- Níquel másico (Ni), níquel soportado en carbón activo (NiAC) y níquel soportado en carbón activo dopado con Al (NiAlAC) experimentan un proceso de activación en el tiempo. Para los catalizadores soportados, este tiempo de activación es de unas 15 horas, y para el níquel másico de 1 h. En contraste, los catalizadores soportados en carbón activo y dopados con Cu (NiCuAC) y K (NiKAC) experimentan una fuerte desactivación. El níquel soportado en grafito muestra una actividad prácticamente constante durante este período.

b.- La selectividad a CH_2F_2 se incrementa significativamente durante las primeras horas de reacción para NiCuAC y NiKAC, de un 33 a un 58 %. Después de este período, para el catalizador dopado con Cu la selectividad permanece prácticamente constante, mientras que para el dopado con K ésta comienza a descender progresivamente. Para los demás catalizadores, la selectividad desciende ligeramente durante las primeras horas de reacción, permaneciendo posteriormente prácticamente constante en torno a un 50%.

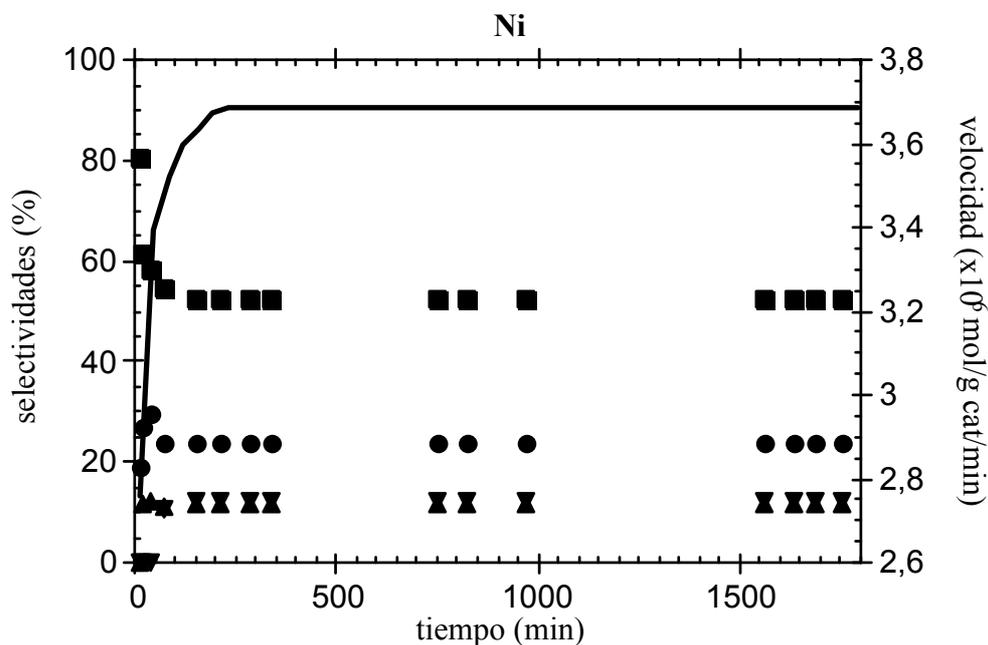


Fig. 8a: Selectividad y actividad de CHClF_2 sobre níquel másico: (-) velocidad, (●) metano, (■) CH_2F_2 , (π) CH_3F , (θ) etano, (○) otros productos.

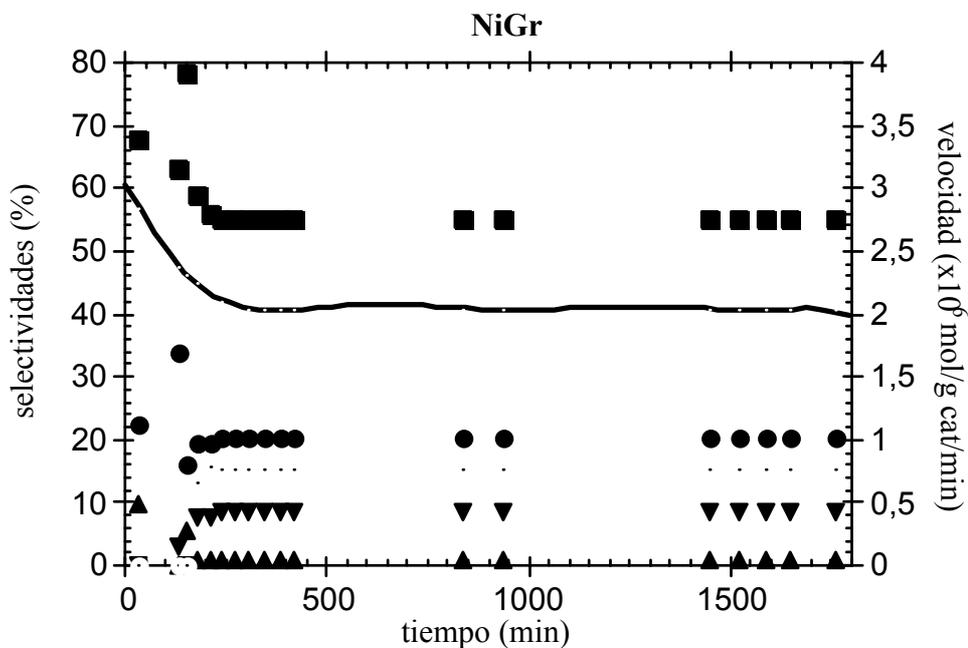


Fig. 8b: Selectividad y actividad de CHClF_2 sobre níquel soportado en grafito: (-) velocidad, (●) metano, (■) CH_2F_2 , (π) CH_3F , (θ) etano, (○) otros productos.

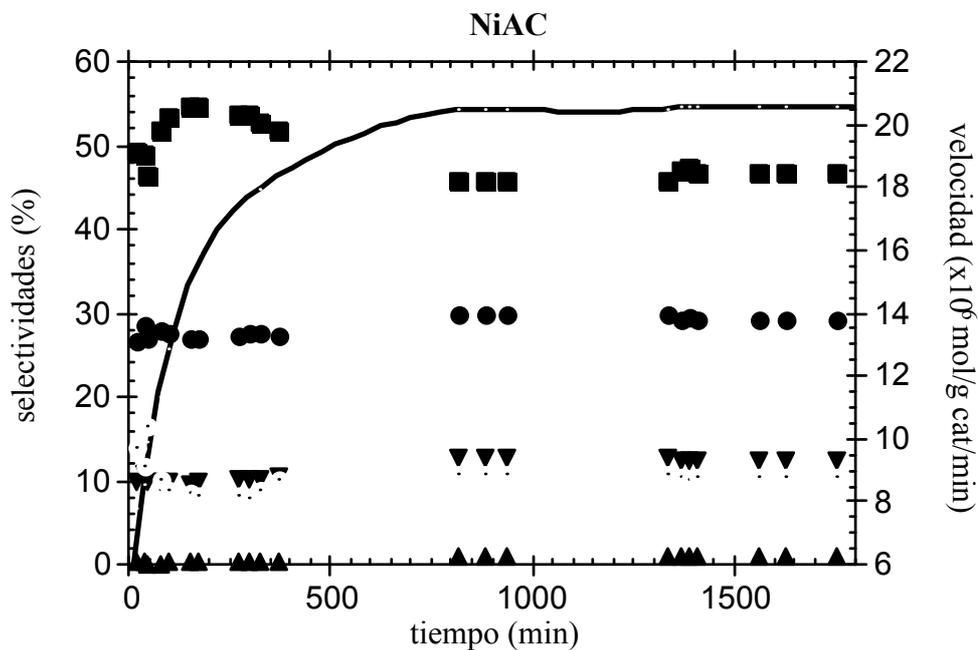


Fig. 8c: Selectividad y actividad de CHClF_2 sobre níquel soportado en carbón: (-) velocidad, (●) metano, (■) CH_2F_2 , (π) CH_3F , (θ) etano, (○) otros productos.

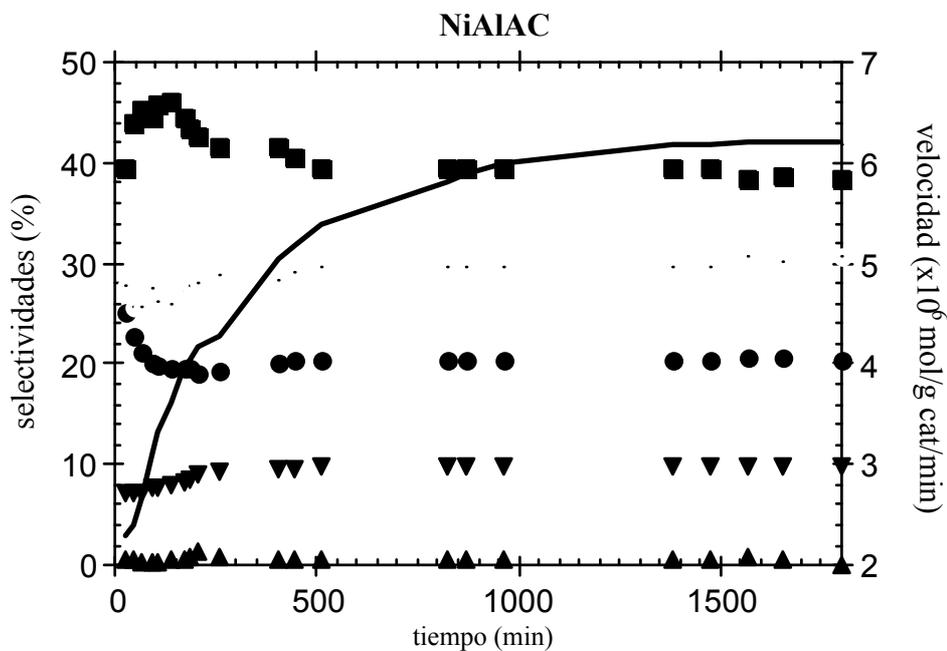


Fig. 8d: Selectividad y actividad de CHClF_2 sobre níquel-aluminio: (-) velocidad, (●) metano, (■) CH_2F_2 , (π) CH_3F , (θ) etano, (○) otros productos.

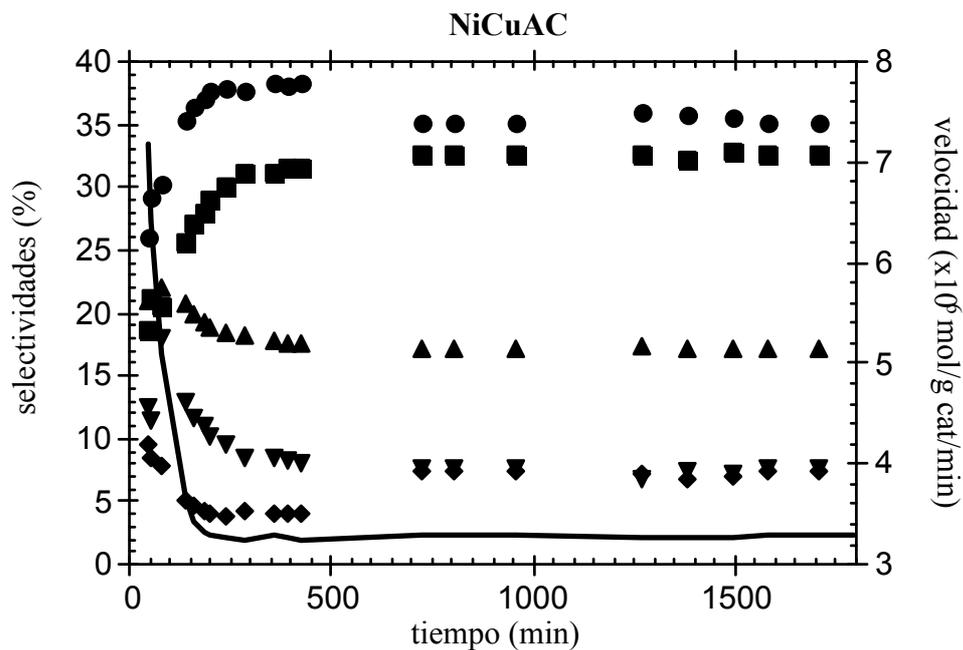


Fig. 8e: Selectividad y actividad de CHClF_2 sobre níquel-cobre: (-) velocidad, (●) metano, (■) CH_2F_2 , (▲) CH_3F , (▼) etano, (○) otros productos.

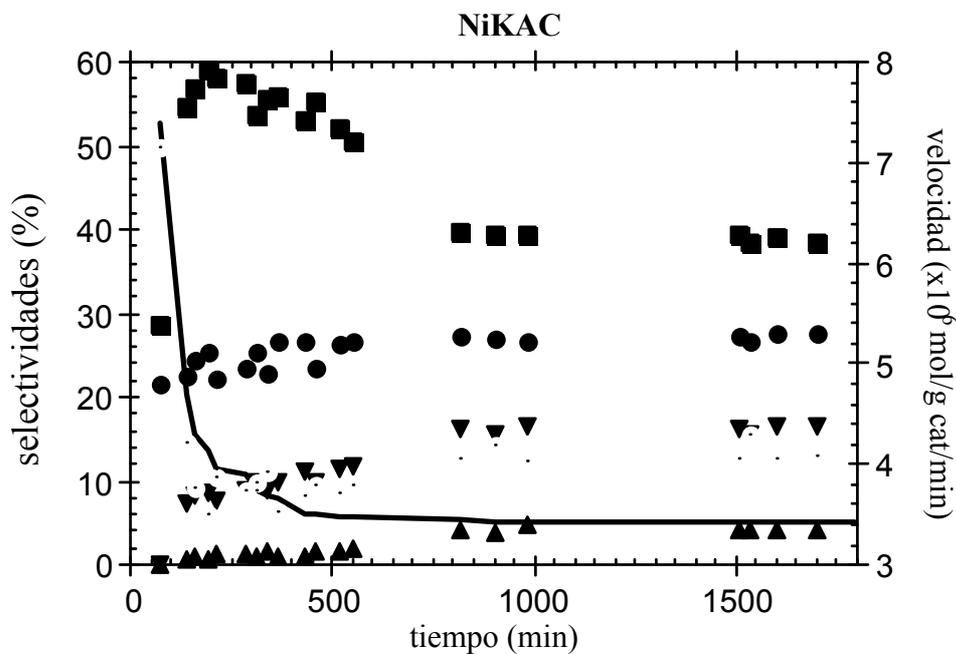


Fig. 8f: Selectividad y actividad de CHClF_2 sobre níquel-potasio: (-) velocidad, (●) metano, (■) CH_2F_2 , (▲) CH_3F , (▼) etano, (○) otros productos.

c.- Los soportes, carbón activo o grafito, tienen mayor influencia en la velocidad de reacción que en la selectividad. El catalizador más activo para la hidrogenación medida como *turnover number* (TON) es el níquel másico, mientras que el catalizador soportado en grafito es el que presenta la mayor relación $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_4$.

d.- La adición de agentes dopantes (Cu o K) causa un gran descenso en la velocidad de reacción. Además, el catalizador NiCuAC muestra la selectividad más baja a CH_2F_2 , produciendo además más productos de acoplamiento y metano.

e.- A baja conversión (<5%) y en estado estacionario los catalizadores que sufren activación (Ni, NiAC, NiGr y NiAlAC) tienen la mayor selectividad a CH_2F_2 (>50%) para una relación $\text{CHClF}_2/\text{H}_2 = 1$.

Estos diferentes comportamientos de los distintos catalizadores serán discutidos más adelante.

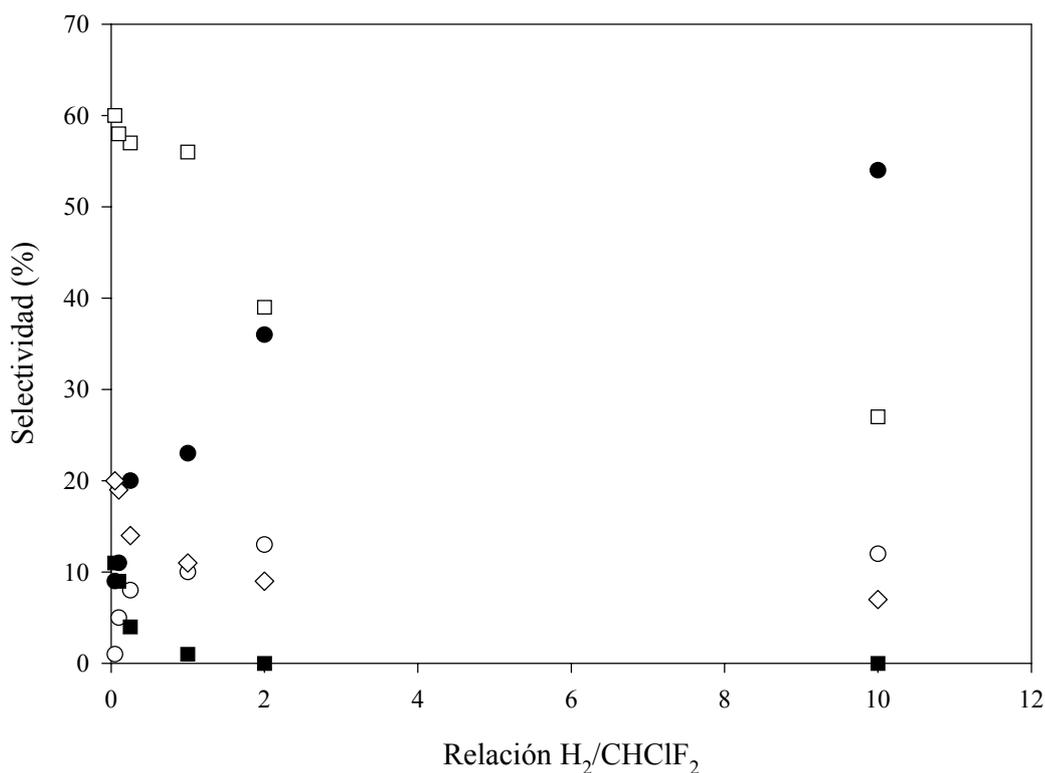


Fig. 9: Selectividad para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre NiAC en función de la composición de la alimentación. (●) metano, (○) etano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (◊) otros

La Fig. 9 muestra el efecto de la relación $H_2/CHClF_2$ en la selectividad para la hidrodechloración de $CHClF_2$ para el catalizador de Ni en carbón activo. El resto de los materiales presentan un comportamiento similar.

La selectividad a CH_2F_2 , CH_3F y productos de acoplamiento aumenta cuando se aumenta la relación $H_2/CHClF_2$, a expensas de la formación de CH_4 y C_2H_6 .

Asimismo, la cantidad total de $CH_2F_2 + CH_3F + CH_4$ permanece prácticamente constante, en torno a un 80% de los productos convertidos, en el rango de variación de la relación $H_2/CHClF_2$. Esto sugiere que la formación de estos compuestos está relacionada. Las selectividades de los productos de acoplamiento también parecen estar relacionadas. Por ejemplo, cuando aumenta la cantidad de metano aumenta también la cantidad de etano. Estos resultados y sus implicaciones en la elucidación de un mecanismo de reacción serán también discutidos más adelante.

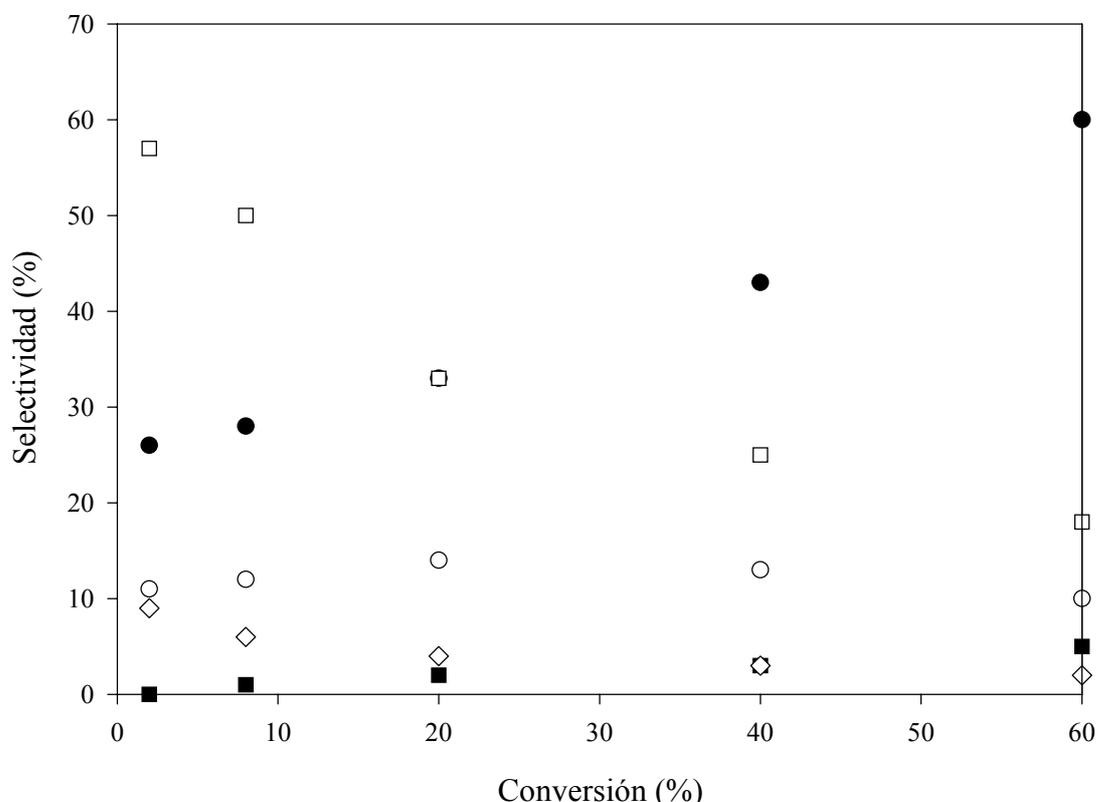


Fig. 10: Selectividad para la hidrodechloración de $CHClF_2$ sobre NiAC en función de la conversión. (●) metano, (○) etano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (◊) otros

En la Fig. 10 se muestran las selectividades a distintas conversiones para el Ni soportado en carbón activo. El aumento en la conversión se consiguió aumentando la temperatura de 523 K a 563 K. En alguno de los experimentos esta variación en la conversión se consiguió variando el tiempo de residencia manteniendo la temperatura constante.

En general, cuando aumenta la conversión de CHClF_2 se incrementa también la selectividad a CH_4 , a expensas de la cantidad de CH_2F_2 . De hecho la cantidad total $\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{F}_2$ permanece constante y alrededor de un 70-80 % de los productos. Un pequeño aumento en la selectividad a CH_3F se produce cuando aumenta el nivel de conversión. La cantidad total de productos de acoplamiento formados oscila entre un 20 y un 30%. Lógicamente, la selectividad a cada uno de ellos está relacionada con la que se obtiene del intermedio C_1 correspondiente.

Tabla 10: Selectividades en función de la temperatura para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre NiAC

Temperatura (K)	CH_4	CH_2F_2	CH_3F	Dímeros
523	24	54	1	21
543	25	42	10	22
563	20	30	23	25

Conversión < 4%, $\text{H}_2/\text{CHClF}_2 = 1$

La Tabla 10 muestra la selectividad en la hidrogenación de CHClF_2 sobre NiAC en función de la temperatura. Durante el experimento, la conversión se mantuvo constante y menor de 4%. Así, el comportamiento observado es atribuible únicamente a la temperatura, no siendo afectado este comportamiento por la conversión alcanzada.

El incremento de temperatura provoca un aumento en la selectividad a CH_3F y productos de dimerización (23% y 25%, respectivamente). Asimismo, se observa un descenso en las selectividades de CH_4 , CH_2F_2 . Este resultado a altas temperaturas está en concordancia con las energías de ruptura de los enlaces C-Cl y C-F, mayor para el flúor (véanse Tablas 6 y 7). Así, al aumentar la temperatura (>523 K) existe mayor facilidad para disociar el enlace C-F.

En general, los catalizadores de níquel soportados exhiben buena conversión y selectividad a CH_2F_2 . Un aumento en la conversión produce un aumento en la selectividad a metano. La actividad, referido a velocidad de reacción, es similar a la obtenida por Moore⁴⁴ y Schoebrechts⁴³ sobre catalizadores de Pd para CHClF_2 .

Tabla 11: Actividad y selectividad para la hidrodechloración de CCl_2F_2 con los catalizadores de Ni

Catalizador	TON (h^{-1}) $\times 10^3$	CH_4	CH_2F_2	CH_3F	CHClF_2	C_2H_6	Dímeros*
Ni	1350	7	8	35	21	4	25
NiAC	630	8	8	32	18	5	28
NiGr	325	7	7	34	24	4	24
NiAlAC	450	5	6	23	20	5	39
NiCuAc	110	5	5	25	18	2	44
NiKAC	130	6	5	31	20	2	34

T = 523 K; $\text{H}_2/\text{CHClF}_2 = 1$; conversión <4%.

* principalmente: C_2F_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$.

La actividad y las selectividades para la hidrodechloración CCl_2F_2 sobre los catalizadores de níquel están recogidas en la Tabla 11. Las condiciones de reacción son las mismas que para el CHClF_2 , esto es, 523 K y una relación en la alimentación $\text{H}_2/\text{CFC} = 1$, y una vez alcanzado el estado estacionario (≈ 10 h).

La comparación de los valores TON (*turn over number*) para la reacción de CCl_2F_2 y CHClF_2 muestra que la actividad es muy similar en ambos casos, en contraposición a los catalizadores de Pd en los que para el CHClF_2 es, como se comentó en la introducción, entre 3 y 50 veces más baja. Además las selectividades de los catalizadores de níquel para el CCl_2F_2 son totalmente diferentes. Los resultados obtenidos pueden resumirse en los siguientes puntos:

1.- Los productos principales de la hidrodechloración de CCl_2F_2 son CHClF_2 ($\approx 20\%$) y CH_3F ($\approx 30\%$).

2.- Varios productos de acoplamiento se obtienen sobre catalizadores de níquel, como por ejemplo $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ y $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, con una selectividad que oscila entre el 30 y el 40%. Los catalizadores dopados son los que muestran mayor tendencia a formar estos productos de acoplamiento.

3.- Además, la cantidad de etano obtenida para los catalizadores de níquel es, en relación con la cantidad de metano, muy alta.

Estos resultados para CCl_2F_2 son muy diferentes a los publicados para metales nobles, en los que se obtienen selectividades a CH_2F_2 de más del 90 % en algunos casos¹³.

Como hemos visto anteriormente, para la hidrodechloración de CHClF_2 (Tabla 9), durante las primeras 15 horas de reacción se observan distintos comportamientos. Los catalizadores dopados con cobre y potasio experimentan una desactivación inicial. Este comportamiento es debido probablemente al envenenamiento de la superficie del níquel por la adsorción de especies cloruro y/o fluoruro³⁵. Por el contrario, los demás catalizadores (Ni, NiAC y NiAlAC) experimentan un activación en este primer período. Después la actividad permanece constante para todos los catalizadores.

Las velocidades de reacción medidas como TON (*turn over number*), véase la Tabla 9 y 11, en estado estacionario muestran la secuencia: $\text{Ni} > \text{NiAC} > \text{NiAlAC} > \text{NiGr} > \text{NiKAC} > \text{NiCuAC}$ para las dos reacciones de hidrodechloración. El níquel másico tiene siempre la mayor actividad medida como TON. Estos efectos pueden ser explicados teniendo en cuenta dos factores: el mayor tamaño de partícula y la diferente morfología de los catalizadores másicos de níquel. El óxido de níquel, precursor de este material, muestra una morfología octaédrica, con un tamaño de partícula en el rango de 200-400 nm (Tabla 8) obtenido a partir de microscopía SEM y TEM. Después de la reducción, se conserva la misma morfología octaédrica en el metal con los bordes menos definidos, aumentando el tamaño de partícula, en el rango de 200-600 nm. Está descrito que este tipo de catalizadores con cristales octaédricos de gran tamaño muestran altos valores TON, y tienen una pasivación más baja que los catalizadores de morfología menos definida en presencia de HCl durante la reacción de

hidrodecloración de compuestos aromáticos clorados⁵⁰. Obviamente, cantidades apreciables de HCl y HF se producen durante la reacción de hidrodecloración de CCl₂F₂ y CHClF₂.

Por lo tanto, podemos asumir que estos cristales de mayor tamaño tienen más resistencia a desactivarse por el HF presente, y este hecho explicaría porqué el níquel másico tiene la mayor actividad, medida como TON, teniendo el área metálica más baja. Si esta suposición es cierta, los demás catalizadores con tamaño de partícula más pequeño (ver tabla 8), en el rango de 6-12 nm, y que no poseen una morfología particular, experimentarían una pasivación más rápida. Esta pasivación por Cl y/o F traería consigo una actividad más baja. Sin embargo, teniendo en cuenta esta hipótesis es difícil explicar los diferentes comportamientos en el proceso inicial de activación de los catalizadores sin dopar y el que contiene Al.

Tabla 12: Máximos en las temperaturas de desorción (K) para catalizadores de Ni

Catalizador	H ₂	CCl ₂ F ₂	CHClF ₂	HCl	HF
Ni	400(d), 670(f)	373(d)	365(d)	420(d), 650(d)	410(d), 695(f)
NiAC	390(d), 660(f)	378(d)	368(d)	400(d), 710(d)	380(d), 730(f)
NiGr	410(d), 690(f)	381(d)	370(d)	415(d), 695(d)	410(d), 750(f)
NiAlAC	380(m), 450(m)	371(d)	372(d)	480(d), 720(d)	398(d), 725(f)
NiKAC	370(m), 490(m)	368(d)	368(d)	405(d), 690(d)	420(d), 750(f)
NiCuAC	365(m), 500(m)	365(d)	360(d)	395(d), 680(d)	405(d), 700(f)

(d)= débil, (m)= media, (f)= fuerte

Puede sugerirse que existe una competición por los sitios activos en la superficie entre los reactivos (CCl₂F₂, CHClF₂ y H₂) y los productos HCl y HF producidos durante la reacción. Con el fin de obtener más información, se realizaron varios experimentos TPD. Los máximos en la temperaturas de desorción, con la intensidad relativa indicada entre paréntesis se recogen en la Tabla 12. Los principales resultados son:

1.- Níquel másico, NiAC y NiGr desorben gran cantidad de hidrógeno a altas temperaturas (660-690 K, picos fuertes en tabla 12), mientras que los catalizadores dopados muestran picos medios de desorción de H_2 a más baja temperatura (<500 K).

2.- Los reactivos (CCl_2F_2 y $CHClF_2$) tienen una interacción débil con todos los catalizadores, desorbiéndose a bajas temperaturas. Esto implica que a las temperaturas de reacción no hay prácticamente adsorción de estos compuestos (>523 K).

3.- HCl y HF muestran una interacción fuerte con los centros activos de los catalizadores.

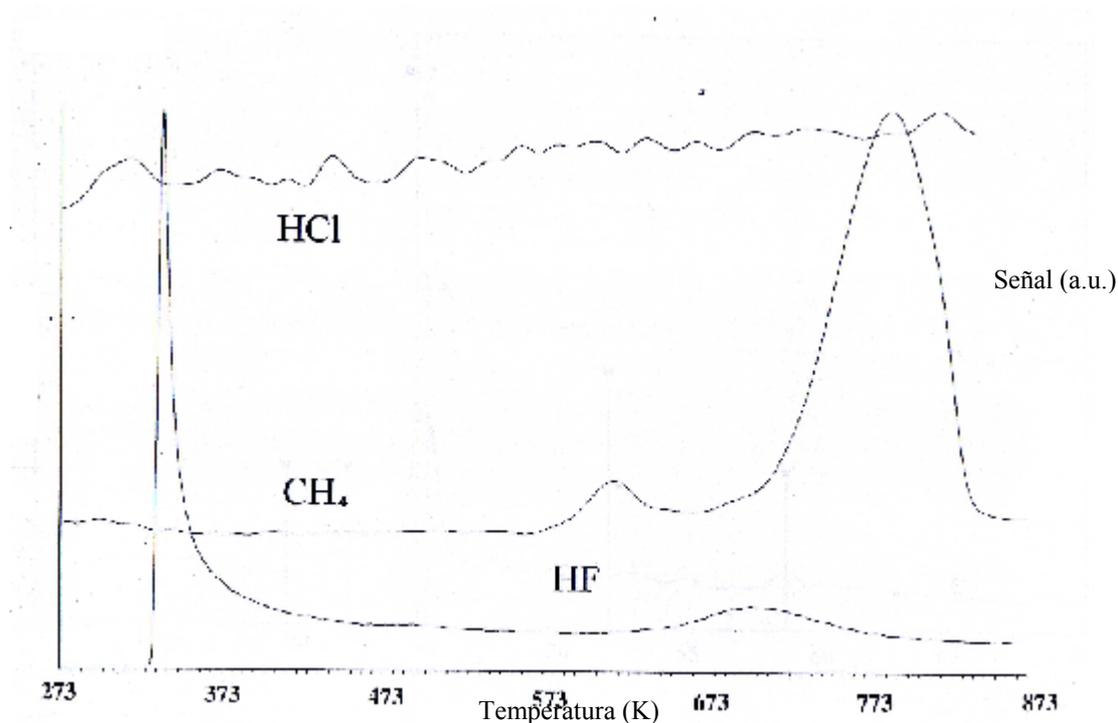


Fig. 11: TPR del catalizador NiAlAC después de la reacción

Se realizó también un experimento TPR de un catalizador usado (NiAC) en condiciones de reacción (flujo de 1 ml s^{-1} de H_2/He 1/10). La principal especie desorbida fue HF, que además se produce a baja temperatura (<343 K). Este hecho indica que la superficie del catalizador está recubierta por F^- , probablemente formando NiF_2 a nivel superficial, que reacciona con hidrógeno a bajas temperaturas (Fig. 11).

Podemos por tanto concluir que hay competición por los sitios activos entre el hidrógeno y el flúor (principalmente) y el cloro generados durante la reacción. Estos productos pueden pasivar la superficie del catalizador durante la reacción de hidrogenación.

La desactivación/activación de la superficie del catalizador es reversible a la temperatura de reacción, estableciéndose un equilibrio de adsorción/desorción de las distintas especies presentes en superficie (HF principalmente, HCl y H₂). Este efecto podría explicar el descenso inicial de actividad para los catalizadores dopados con Cu y K.

El tamaño de los cristales de níquel se determinó mediante la ecuación de Scherrer, calculando la anchura, al 50% de la altura, del pico (111) del níquel. No se observó ningún cambio en los catalizadores antes y después de la reducción que indicara la formación de aleaciones. En el análisis por difracción de rayos X no se encontró que existieran Al o K de forma aislada, ni tampoco en forma de aleación con níquel. Esto significaría que los agentes dopantes se encuentran altamente dispersos, o bien que la cantidad presente de estos metales (relación Ni/M = 15) no es la adecuada para la formación de aleaciones. Sin embargo, para el caso del Cu como agente dopante, el espectro XRD presenta, antes y después de la reacción, el patrón característico del Cu metálico (Fig. 12).

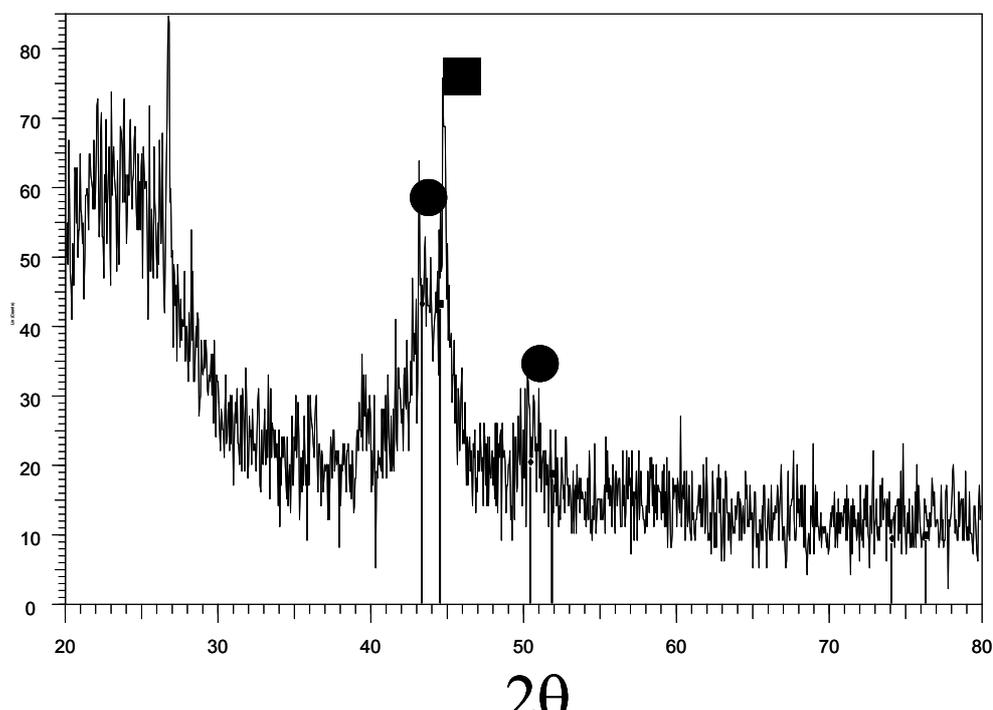


Fig. 12: Difractogramas del catalizador NiCuAC . (◻) fase Ni, (●) fase Cu.

Los catalizadores soportados frescos presentan un tamaño de partícula entre 6-9 nm (Tabla 8), determinado por XRD. El níquel soportado en grafito presenta el tamaño de partícula más grande (15,5 nm), posiblemente debido a la menor área del soporte ($\approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$).

Después de la reacción, el tamaño de las partículas de níquel y cobre permanece prácticamente igual, no siendo detectados efectos de sinterización. Sin embargo, el níquel dopado con Al muestra un comportamiento un tanto sorprendente. Una vez alcanzado el estado estacionario todo el níquel metálico se ha transformado en carburo de níquel, identificado por su patrón de difracción como Ni_3C . El tamaño de partícula de esta nueva fase, medido por XRD, es de $\approx 20 \text{ nm}$, mayor que la del precursor metálico (Fig. 13).

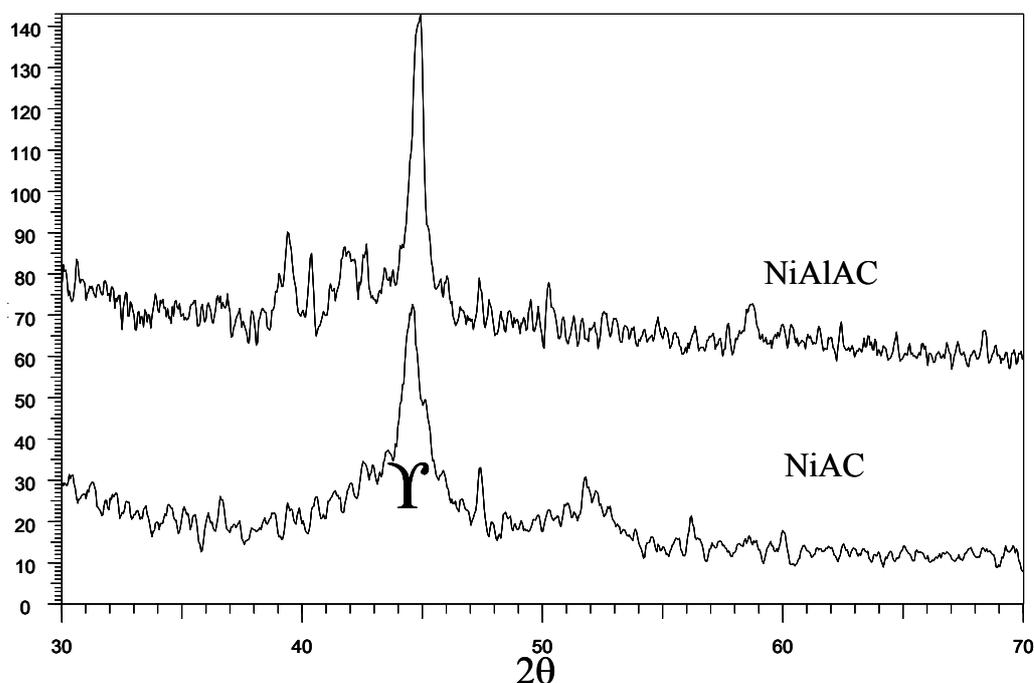


Fig. 13: Diffractogramas de los catalizadores NiAlAC y NiAC usados. (\blacktriangle) fase Ni, (\bullet) fase Ni_3C .

Se sabe que los carburos metálicos soportados pueden ser preparados haciendo una reducción del óxido con una corriente de CH_4/H_2 a elevadas temperaturas ($>1000\text{K}$)⁵¹. En este caso, el carburo de níquel puede formarse por la reacción de las especies carbonadas, principalmente metano, presentes durante la reacción, e hidrógeno con el níquel del catalizador.

Esta transformación total únicamente fue detectada en presencia del aluminio. Para los demás no se detectó la presencia de esta nueva fase mediante XRD, aunque no se puede descartar su formación parcial a nivel superficial y no detectable mediante esta técnica. Es asimismo destacable la baja temperatura (523 K) requerida para esta reacción. Así, parece que el aluminio tiene un papel importante en la formación de esta fase de carburo de níquel.

Algunos carburos metálicos, tales como Mo_2C y W_2C han sido utilizados para la hidrodechloración de CCl_2F_2 ⁵¹ y CF_3CFCl_2 ⁵². La formación de fases de carburo de paladio ha sido descrita también para la hidrodechloración de CCl_2F_2 por Makkee²⁷ y Karpinski³⁶, tal y como fue comentado en la introducción. Podemos por tanto suponer que la actividad de este catalizador está altamente condicionada por la formación de esta nueva fase, que además parece ser más activa que el níquel metálico. Esto explicaría el aumento de actividad para este material.

El incremento de actividad del Ni másico, NiAC y NiGr (los no dopados) podría ser explicado también mediante la formación de esta fase de Ni_3C a nivel superficial. El hecho de que los catalizadores dopados con Cu y K no experimenten esta transformación podría explicarse por la inhibición por parte de estos metales en la transformación a carburo de la fase metálica.

Como se ha mencionado previamente, los principales productos formados en la hidrodechloración de CHClF_2 y CCl_2F_2 (excluyendo los productos de acoplamiento) son:

- 1.- CH_2F_2 (HFC-32) y metano a partir de CHClF_2 (HCFC-22)
- 2.- CHClF_2 (HCFC-22) y CH_3F (HFC-41) a partir de CCl_2F_2 .

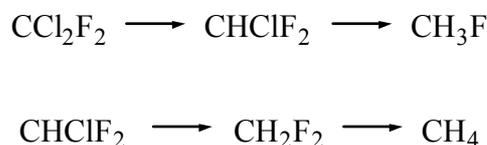
A partir de estos resultados podemos constatar que el comportamiento de los catalizadores de níquel es muy diferente al observado para los catalizadores de paladio. Coq et al.²⁶ obtienen como productos CH_4 y CH_3F para la hidrogenación de CHClF_2 y CH_2F_2 y CH_4 para el CCl_2F_2 utilizando catalizadores de paladio soportados. A este respecto, estos autores proponen que está favorecida la eliminación de dos átomos de halógeno sobre la superficie del catalizador. La estabilización de una especie dirradical del tipo CX_2^{**} sobre el metal es la más favorecida, tal y como ya se comentó en la introducción.

Con los resultados obtenidos para la hidrodechloración de CFCs sobre catalizadores de níquel, se puede proponer un mecanismo de reacción consecutivo:



El diclorodifluorometano interacciona con la superficie del níquel mediante adsorción disociativa, formándose el radical CClF_2^* en superficie. Después de este primer paso, en presencia de hidrógeno se forma, y posteriormente se desorbe, la especie monohidrogenada CHClF_2 . Un comportamiento similar puede esperarse del clorodifluorometano, que se adsorbe en superficie formando el monorradical CHF_2^* , que se desorbe después de reaccionar con hidrógeno para producir CH_2F_2 . Así, tiene lugar la sustitución de un sólo átomo de cloro.

Los pasos siguientes parecen ser diferentes y no seguir el mecanismo de reacción consecutivo. Los radicales CClF_2^* y CHF_2^* podrían evolucionar en la superficie a los radicales CHF^{**} y CH_2^{**} respectivamente. Estas especies pueden desorberse después de su reacción con hidrógeno para dar CH_3F y CH_4 . Así, podría proponerse un mecanismo de reacción más sencillo para la hidrodechloración:



Sin embargo, para la determinación total del mecanismo es necesario tener en cuenta la formación de los productos de acoplamiento.

Para este propósito, y como se ha mencionado anteriormente, podemos considerar la formación de especies radicalarias en la superficie del níquel durante la reacción, tales como CClF_2^* , CHF_2^* , CH_2F^* , CH_2^{**} , CF_2^{**} . Estas especies radicalarias pueden reaccionar con el hidrógeno en superficie para evolucionar a los productos de sustitución $\text{Cl}_i\text{F}_j\text{H}_k$, o bien reaccionar sin H_2 para dar los productos de acoplamiento. La selectividad de los productos de reacción vendrá determinada por la relación entre la velocidad de desorción asistida por hidrógeno para dar la sustitución del halógeno y la velocidad de la hidrogenación a metano por un lado, y la formación de los productos de acoplamiento por otro.

Parece existir una competición entre la reacción de hidrogenación y la de acoplamiento (principalmente para CCl_2F_2), utilizando catalizadores de níquel. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta la baja actividad para la hidrogenación del níquel en las condiciones de reacción. Es conocido que los catalizadores de níquel promueven la dechloración de CFCs derivados del etano para producir fluoroolefinas en lugar de los productos de hidrogenación¹⁸. También se ha encontrado que el CF_3CCl_3 se dimeriza en presencia de hidrógeno a altas temperaturas (723 K) utilizando un catalizador de Ni en sílica⁵³.

Los catalizadores dopados con Cu y K son los que más productos de dimerización generan, aunque para todos se incremente la formación de estos compuestos a alta temperatura (>563 K). Debido a las altas temperaturas de reacción necesarias con los catalizadores de níquel (>523 K), estas reacciones de dimerización están favorecidas. Este resultado está de acuerdo con lo publicado por Mori et al. para la hidrodechloración de CFC-113 obteniendo productos de acoplamiento C_4 ⁵⁴.

La Fig. 14 muestra un esquema para el mecanismo de hidrodechloración de CHClF_2 , teniendo en cuenta la formación de estos productos de acoplamiento. En este esquema simplificado, la reacción de fluoración, que produce trazas de CHF_3 y otros productos fluorados, no ha sido considerada, ni tampoco la formación de especies intermedias divalentes.

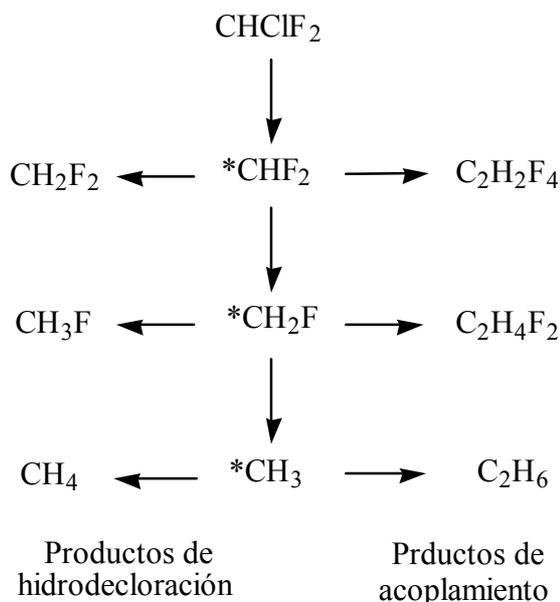


Fig. 14. Mecanismo simplificado para la hidrodechloración de HCFC-22 sobre Ni.

HIDROTALCITAS

Los compuestos tipo hidrotalcita (hydrotalcite-like compounds, HTlc's) o hidróxidos dobles laminares (layered double hydroxides, LDH's) son un amplio grupo de compuestos inorgánicos, que se engloban en el grupo más amplio de las arcillas aniónicas. La hidrotalcita es un mineral conocido desde mediados del siglo XIX, y químicamente es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio. La primera fórmula exacta de la hidrotalcita fue publicada a principios del siglo XX, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, y en un principio se pensó que este mineral era una mezcla de hidróxidos. Posteriormente se fueron descubriendo y estudiando otros minerales isomorfos, como la piroaurita y la sjögrenita, elucidándose las estructuras completas antes que la de la propia hidrotalcita, debido a que de ésta no se pudo disponer de monocristales hasta un tiempo más tarde.

Varias propiedades hacen que los HTlc's presenten un gran interés desde el punto de vista puramente químico y desde el punto de vista de la catálisis:

- a) alta área superficial
- b) propiedades básicas
- c) formación de mezclas muy homogéneas de óxidos metálicos altamente dispersos por calcinación del material original
- d) “materiales con memoria”, que permite la reconstrucción de la estructura por hidratación

Los estudios estructurales más detallados fueron realizados por Allmann et al.⁵⁵ y Taylor et al.⁵⁶ en piroaurita y la sjögrenita de composición aproximada $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$, y posteriormente Allmann determinó la estructura de la hidrotalcita⁵⁷.

Para entender la estructura de estos compuestos es necesario partir de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la que el Mg en coordinación octaédrica (metal en coordinación 6 con OH) forma capas infinitas, superpuestas unas a otras y unidas por enlaces de hidrógeno. Cuando parte de los iones Mg^{2+} es sustituido por un catión trivalente que no difiere mucho en tamaño (i.e, Al^{3+} o Fe^{3+}), se generan cargas positivas en la capa tipo brucita. Estas cargas positivas son compensadas por iones CO_3^{2-} , que se colocan entre las capas tipo brucita. En esta región de intercapas también se sitúa el H_2O de cristalización (Fig. 15).

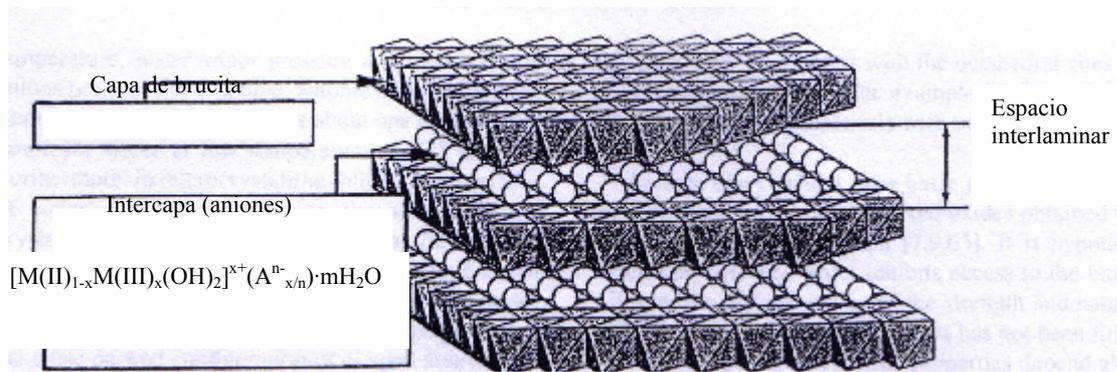


Fig. 15: Representación de la estructura hidrotalcita.

Las capas de brucita pueden situarse en dos simetrías: romboédrica o hexagonal. La fase romboédrica (piroaurita) es la fase más abundante en la naturaleza, y la fase hexagonal es la forma estable a alta temperatura. En la Fig. 16 se detallan algunos parámetros cristalográficos y las estructuras de la piroaurita y la sjögrenita⁵⁸.

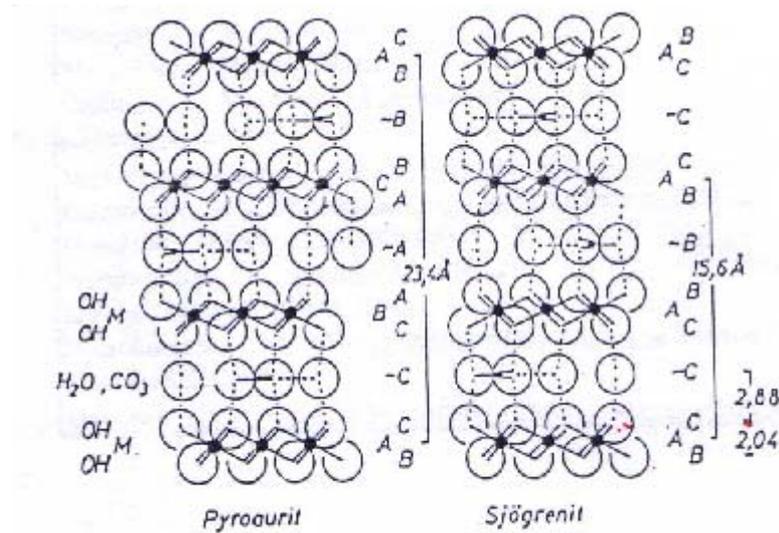


Fig. 16: Estructuras de piroaurita y sjörgrenita

La fórmula general de las HTlc's puede representarse por:



donde M(II) es un catión divalente, M(III) un catión trivalente y A es un anión. Las combinaciones de los distintos cationes, así como los valores de x, de m y los distintos aniones Aⁿ⁻ se discuten a continuación.

Los cationes M(II) y M(III) que pueden ser acomodados en los huecos octaédricos de la capa brucita y su radio no difiere mucho del Mg²⁺ pueden formar HTlc's. En la Tabla 13 se detallan los radios iónicos de algunos cationes que forman estructuras tipo hidrotalcita. En el caso de iones que posean estados de oxidación II y III se pueden obtener HTlc's con los metales en ambas valencias.

Tabla 13: Radios iónicos (Å) de algunos cationes divalentes y trivalentes.

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M(II)	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98

	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M(III)	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Entre todos estos cationes, el Be^{2+} no forma este tipo de estructura debido a su pequeño tamaño. El Cd^{2+} y el Ca^{2+} solamente se han podido detectar en estructura HT en cantidades de trazas. El Cu^{2+} solamente es estable cuando se encuentra en presencia de otro catión divalente. En caso contrario, se segrega de la estructura formando una estructura octaédrica en las proximidades de la estructura hidrotalcita. Respecto a los cationes trivalentes, V^{3+} y Ti^{3+} se oxidan fácilmente en aire.

El parámetro x se define según la relación

$$x = \frac{M(III)}{M(II) + M(III)}$$

Aunque se conocen hidrotalcitas con valores de x en el intervalo 0.1-0.5 (relación M(II)/M(III) entre 9 y 1), lo más usual es que x se encuentre en el rango 0.2-0.33 (M(II)/M(III) entre 4 y 2). Para valores de x fuera de estos rangos se obtienen fases puras de los cationes, generalmente amorfas y por tanto no detectables por rayos X.

La distribución de los cationes Al^{3+} es, según Brindley⁵⁹, distante unos de otros de manera aleatoria. Este hecho es atribuido a la repulsión de las cargas positivas. Un alto contenido en uno de los cationes hace que se formen núcleos que hagan crecer las fases de hidróxido segregadas de la estructura.

El valor del parámetro de celda a ha sido tomado como índice de no-estequiometría respecto a la formación de las fases HTlc puras. La introducción de cationes distintos al Mg^{2+} hace que las capas de brucita se ensanchen o estrechen, según el catión del tamaño introducido, y puede hacerse una correlación entre el parámetro x y la variación del parámetro a .⁶⁰

Prácticamente, no hay limitaciones para el tipo de anión que puede compensar la carga de las capas tipo brucita. La única limitación es la preparación de los materiales, ya que la contaminación por carbonato es muy difícil de evitar. Entre los distintos aniones, cabe destacar los siguientes:

- a) aniones inorgánicos: F^- , Cl^- , NO_3^- , OH^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, etc.
- b) heteropoliácidos: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, etc.
- c) ácidos orgánicos: adípico, oxálico, malónico, etc.

Esta capacidad de poder alojar casi cualquier tipo de anión, ha sido muy estudiada en la inmovilización de catalizadores homogéneos organometálicos⁶¹. Por otro lado, la posibilidad de reconstruir la estructura tipo HT por rehidratación de los óxidos con disoluciones acuosas que contienen otros aniones permite realizar intercambio aniónico.

El agua de cristalización ocupa las vacantes que quedan en la intercapa. Usualmente, la cantidad de agua de cristalización se determina por termogravimetría (TG), aunque es posible calcular la cantidad teórica de agua necesaria para completar los huecos que no ocupan los aniones. En la fórmula propuesta, un aumento de x produce una disminución en la cantidad de agua. Un aumento en el tamaño del catión, como es lógico, provoca una disminución de la cantidad de agua.

Tanto el anión (tamaño y carga) como la cantidad de agua influyen en el parámetro de celda c' (y por tanto de c) y muy débilmente, en el parámetro a' . La influencia cuantitativa es difícil de establecer, ya que no son fácilmente medibles con precisión todos los parámetros relacionados. La cantidad de agua presente en la intercapa puede estar acompañada de agua fisisorbida, y por tanto la medida por TG no es correcta. También durante las medidas de TG puede superponerse la dehidroxilación de la superficie con la deshidratación. Por otro lado, y debido a la estabilidad térmica, pequeñas diferencias de temperatura pueden provocar la pérdida de parte de estas moléculas de agua a temperatura ambiente. Además, la precisión que se puede obtener en el cálculo de los parámetros cristalográficos no siempre es la deseable ya que en muchos casos no se puede disponer de monocristales.

La primera publicación en la que se propone el empleo de hidrotalcitas como catalizadores apareció en 1924, en la que se utilizaba un catalizador de Ni-Al obtenido por precipitación en reacciones de hidrogenación. Posteriormente, se fueron utilizando catalizadores obtenidos por coprecipitación, presentando éstos una buena estabilidad térmica y buena actividad se atribuyen a la naturaleza del precursor. En 1970 apareció la primera patente que proponía a las HTlc's como buenos precursores para las reacciones de hidrogenación. Durante los años 70 fueron apareciendo artículos dedicados, ya si, a las hidrotalcitas como precursores de catalizadores.

Hasta hoy, las hidrotalcitas han sido ensayadas en varios procesos catalíticos: catálisis básica (condensación aldólica)⁶², reacciones de hidrogenación⁶³, reacciones de oxidación⁶⁴ y en la síntesis de metanol⁶⁵. Más recientemente han sido utilizadas como huéspedes de complejos organometálicos para “imitar” el comportamiento de algunos metaloenzimas⁶⁶.

La introducción de metales nobles en la estructura hidrotalcita, o la preparación de precursores por coprecipitación, ha sido estudiada en la última década, aplicadas a varias reacciones. El principal objetivo es la obtención de metales altamente dispersos soportados en óxidos mixtos de alta área.

Vaccari et al.⁶³ sintetizan hidrotalcitas de composición Rh/Mg/Al y Ru/Mg/Al. Para el caso del Rh³⁺ determina su presencia dentro de la estructura hidrotalcita sustituyendo al Mg²⁺ por un aumento en el parámetro de celda a , asociado a la anchura de la capa de brucita⁶⁷, que aumenta (o disminuye) al aumentar (o disminuir) el tamaño del catión respecto al Mg y al Al. Este parámetro puede determinarse casi directamente calculando con suficiente precisión la posición del pico 110, situado en un ángulo 2θ de ca. 62° , mediante la relación

$$a = 2d_{(110)}$$

El Pd presenta inconvenientes para la formación de las estructuras tipo HTlc's por dos motivos: la coordinación y el radio iónico. El catión Pd²⁺ generalmente presenta coordinación plano-cuadrada, por lo que la coordinación octaédrica no es estable. Por otro lado, el radio iónico del Pd (en coordinación plano-cuadrada) no está bien definida, variando desde los 0.78 Å publicados por Douglas⁶⁸ a los 0.86 Å publicado por Greenwood⁶⁹. No obstante, Vaccari et

al.⁷⁰ atribuyen el aumento del parámetro a de un HTlc's a la presencia de Pd en las capas de brucita. La variación en el parámetro c no está clara, ya que en este caso depende principalmente de los aniones presentes en la interfase.

Después de la calcinación se observa una segregación de las fases óxidos metálicos que forman la HTlc's inicial. Generalmente, estos óxidos son amorfos o están muy dispersos⁵⁹, lo que los hace atractivos para su uso en catálisis. Por otro lado, estos mismos autores afirman que el método de obtención es más reproducible que la impregnación a mínimo volumen.

Se ensayaron hidrotalcitas Ni/Mg/Al (takovitas) en la reacción de hidrodechloración, sin embargo no se obtuvieron los resultados esperados. La alta temperatura necesaria para la hidrodechloración de estos compuestos hace que las reacciones de intercambio sobre la fase segregada de alúmina sean importantes, y los productos principales obtenidos fueron CHF₃ y metano. Con el fin de evitar estas reacciones secundarias, se utilizó Pd como metal activo y así disminuir la temperatura de reacción.

Narayanan et al.⁷¹ utilizan Pd soportado en HT Mg/Al, y también hidrotalcitas con Pd como precursores para la hidrogenación de fenol. En el caso de la coprecipitación de Pd, únicamente indican que el Pd está introducido en la estructura por medidas de difracción, pero no se aportan datos experimentales que confirmen este hecho. Moulijn et al.⁷² también obtienen HTlc's con Pd coprecipitado aplicado a la reducción catalítica selectiva de N₂O, pero tampoco muestran datos estructurales.

En el presente trabajo, la preparativa de las HTlc's se realizó siguiendo el método de coprecipitación a pH constante (10.0) a baja supersaturación. El método consiste en la adición de dos disoluciones, la primera que contiene los cationes M(II) y M(III) en una concentración 1M y la segunda que contiene la base. En este caso se utilizó NaOH 1M. La precipitación se realizó sobre una disolución de Na₂CO₃. El gel formado se filtra y se lava con agua destilada para la eliminación de la base. No se puede utilizar NH₄OH como base ya que el NH₃ forma complejos solubles con el Pd, y por tanto no precipitaría. Se prepararon tres materiales con distintas proporciones Pd/Mg/Al: 1/72/27, 2/63/35 y 4/69/27 (denominados PdHT(1), PdHT(2) y PdHT(4) respectivamente). Posteriormente, estos materiales fueron calcinados en flujo de 1 ml s⁻¹ de aire a 573 K durante 2 h, a los que se llegó haciendo un rampa de

temperatura de 1 K min^{-1} (denominados Pd1, Pd2 y Pd4). La reducción se realizó a 623 K durante 2 h. en flujo de 1 ml s^{-1} de H_2/Ar al 5 %, también con una rampa de 1 K min^{-1} (catalizadores Pd1R, Pd2R y Pd4R).

Los resultados de la caracterización de los materiales y la discusión de éstos se detallan a continuación.

En las Fig. 17-1, 17-2 y 17-3 se muestran los patrones de difracción de las hidrotalcitas (A), los precursores catalíticos (B), los catalizadores frescos (C) y los catalizadores usados (D), respectivamente. Las fases cristalinas y los parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14: Caracterización de las hidrotalcitas

	Hidrotalcita		
	PdHT(1)	PdHT(2)	PdHT(4)
Fases cristalinas (XRD)	hidrotalcita	hidrotalcita	hidrotalcita
a (Å)	3.049	3.042	3.046
c (Å)	23.52	22.92	22.88
Área BET (m^2g^{-1})	51	79	86
Volumen de poro (cm^3g^{-1})	0.13	0.30	0.58
Diámetro de poro (Å)	98.5	131.2	202.3
Tamaño de cristal ^a (Å)	35	84	97

^a Utilizando la ecuación de Scherrer

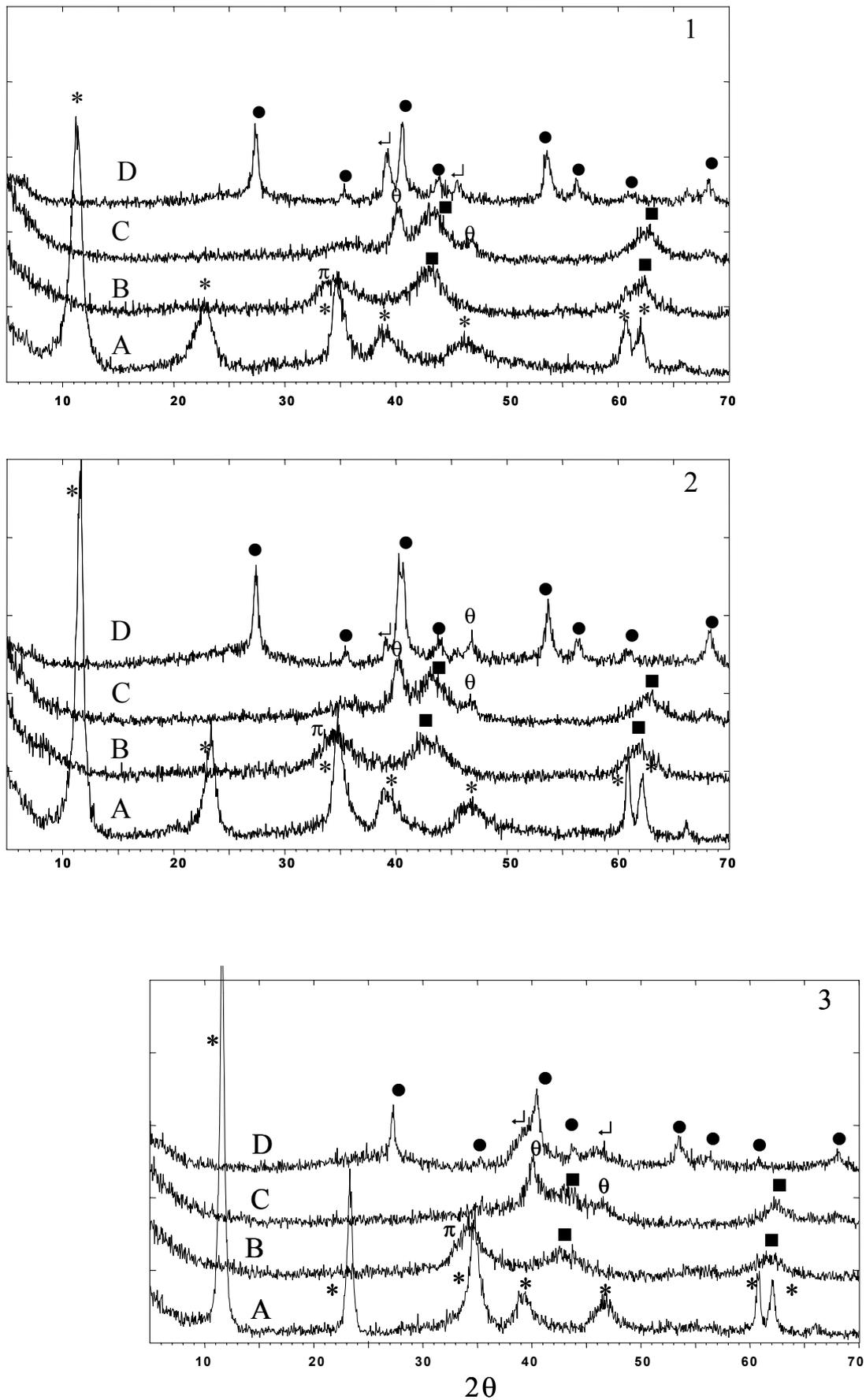


Fig. 17: Difractogramas de las hidrotalcitas (A), precursores catalíticos (B), catalizadores frescos (C) y catalizadores usados (D) para diferentes cargas de Pd: (1) 1/72727, (2) 2/63/35, (3) 4/69/27. (*) fase HT, (■) MgO, (π) PdO, (θ) Pd, (☆) MgF_2 , (■) PdC_x

Para las hidrotalcitas (Fig. 17, espectros A) solamente se observa una fase, que se corresponde con la fase hidrotalcita descrita en la bibliografía e identificada en la ficha 22-700 de la JCPDS. Como se comentó anteriormente, ya han sido descritas en bibliografía HTlc's que contienen metales nobles, entre ellos Pd, introducidos dentro de la capa brucita⁷³. La dificultad de introducir este metal en la estructura, tanto por su tamaño como por su coordinación, es evidente. Con el fin de calcular los parámetros de celda, los experimentos de difracción se realizaron con mayor resolución, y los datos obtenidos se procesaron con el programa FullProf⁷⁴, para determinar con precisión suficiente estos parámetros. Se simuló un modelo basado en una celda hexagonal con simetría $R3m$.

A la vista de estos resultados (Tabla 14) no puede concluirse que exista una correlación clara entre la variación del parámetro a y el contenido de Pd. La variación de este parámetro puede ser debida a otros factores, tales como la distinta proporción Mg/Al presente en las distintas HTlc's, así como a pequeñas diferencias en el procedimiento preparativo que modifiquen el contenido de aniones (tales como NO_3^- procedente de las sales de partida) y la cantidad de agua de cristalización entre las capas de brucita. También puede pensarse que solamente parte del Pd está contenido dentro de la estructura. El parámetro c no aporta ninguna información para la elucidación de la estructura, y además está fuertemente influenciado por el tamaño del anión, la relación de cationes (x) y por el grado de hidratación. Los tamaños de cristal se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer para la reflexión (006), aunque para el caso de las hidrotalcitas en la anchura de los picos tienen una influencia importante otros efectos tales como la orientación y el desorden en el apilamiento de las capas.

Tabla 15: TGA para las hidrotalcitas de Pd

HT	Primera pérdida		Segunda pérdida		Total (%)
	Temperatura (K)	(%)	Temperatura (K)	(%)	
PdHT(1)	542	19.4	686	24.6	44.0
PdHT(2)	538	18.8	696	24.8	43.6
PdHT(4)	537	18.9	706	23.0	41.9

Con el fin de observar el proceso de descomposición de las hidrotalcitas, se realizaron varios análisis termogravimétricos, cuyos resultados se presenta en la tabla 15 y en la Fig. 18 (a,b)

para PdHT(4). Los tres compuestos presentan un comportamiento similar. En todos los casos se observan dos pérdidas de peso (dos picos en las derivadas), el primero en torno a 540 K y el segundo en torno a 700 K. Usualmente, la primera pérdida se asocia a la pérdida de agua débilmente enlazada, que está adsorbida en superficie y situada en la intercapa. El segundo pico se asocia con la pérdida de carbonatos y nitratos en forma de CO_2 y NO_x , y con el agua fuertemente enlazada. La pérdida de peso total se sitúa entre el 42 y el 44 %.

En la Fig. 18c se muestra además el TGA correspondiente a la HT calcinada a 573 K posteriormente expuesta al contacto con aire, esto es, parcialmente rehidratada y carbonatada. Solamente se observa una pérdida de peso entre 600 y 850 K, correspondiente con el segundo pico de la HT original, y que por tanto corresponde a la pérdida de carbonatos y H_2O fuertemente adsorbida.

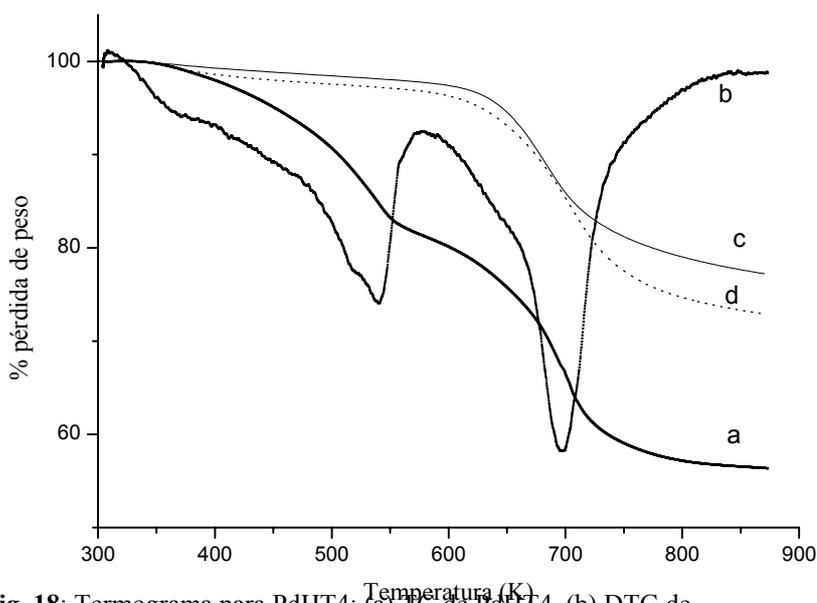


Fig. 18: Termograma para PdHT4: (a) TG de PdHT4, (b) DTG de PdHT4, (c) TG Pd4 con N_2 , (d) TG de Pd4 con H_2/Ar .

Las áreas BET de las HT se muestran en la tabla 14, y están comprendidas en un rango entre 56 y 86 m^2g^{-1} . Las isotermas de adsorción se corresponden con el tipo IV según la clasificación de la IUPAC, asignadas a materiales mesoporosos. Los materiales presentan un diámetro de poro entre 98 y 202 Å y un volumen de poro entre 0.13 y 0.58 cm^3g^{-1} .

Los resultados de caracterización de los materiales calcinados se presentan en la Fig. 17 (espectros B) y en la Tabla 16. Después de la calcinación a 573 K, en los espectros de difracción aparece un pico entre 34.5 y 35° 2θ, que puede ser atribuido a una fase espinela no estequiométrica⁷⁵, aunque también puede ser atribuida a la fase PdO. La primera puede descartarse en base a la baja temperatura de calcinación y al hecho de que este pico aumenta su intensidad con el contenido de Pd presente.

Tabla 16: Caracterización de los precursores catalíticos

	Precursor		
	Pd1	Pd2	Pd4
Fases cristalinas (XRD)	PdO, MgO	PdO, MgO	PdO, MgO
Área BET (m ² g ⁻¹)	83	158	166
Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	0.20	0.43	0.61
Diámetro de poro (Å)	98	97	120
Tamaño de cristal PdO ^a (Å)	18	19	20
Tamaño de cristal MgO ^a (Å)	24	22	15

^a Utilizando la ecuación de Scherrer

Los tamaños de cristal para las fases, PdO y Mg(Al)O se determinaron aplicando la ecuación de Scherrer para las reflexiones (006), (101) y (200) respectivamente (Tabla 16). Una fase PdO se observa para todas las muestras, con un tamaño entre 1.8 y 2.0 nm. Existe un pequeño incremento en el tamaño con la cantidad de PdO presente.

Después de la calcinación, se observa un aumento en el área superficial, que se sitúa en un rango de entre 83 y 166 m²g⁻¹ (Tabla 16). Las isothermas son también del tipo IV según la clasificación de la IUPAC. Este aumento puede relacionarse con una disminución del tamaño medio de poro y un incremento del volumen de poro. El comportamiento es similar al ya descrito para otros compuestos tipo hidrotalcita⁷⁶.

La reducibilidad de los precursores catalíticos se estudió mediante TPR. Los valores de los máximos de temperatura de reducción están indicados en la tabla 17. Los tres materiales

muestran únicamente un pico de reducción en torno a 500 K. Hay un descenso en la T_r a medida que aumenta el contenido en Pd, que puede ser explicado si suponemos que las partículas grandes de PdO son más fácilmente reducibles.

Tabla 17:TPR de las HT calcinadas

Catalizador	T_r (K)
Pd1	518
Pd2	501
Pd3	495

La Fig. 18d muestra el TPR de la muestra Pd3 calcinada. Si lo comparamos con el TGA (Fig. 18c), se observa una variación en la pérdida de peso de un 1.1% entre 360 y 550 K, que corresponde a la reducción de PdO. La pérdida de peso entre 600 y 850K es aproximadamente un 7% mayor al hacer la reducción que en atmósfera inerte. Esto indica que la presencia de H_2 facilita la eliminación de grupos hidroxilo en superficie.

Tabla 18:Caracterización de los catalizadores frescos

	Catalizador		
	Pd1R	Pd2R	Pd4R
Fases cristalinas (XRD)	Pd, MgO	Pd, MgO	Pd, MgO
Área BET (m^2g^{-1})	57	62	66
Área metálica (m^2g^{-1})	6.4	9.2	12.1
Tamaño de cristal Pd (Å)	106	100	67
Tamaño de cristal MgO (Å)	30	22	10

^a Calculado de la quimisorción de H_2 ($H/Pd = 1$)

^b Utilizando la ecuación de Scherrer

Después de la reducción, una fase dispersa de Pd aparece en todos los catalizadores (Fig. 17, espectros C), mostrando el tamaño de partícula más pequeño el que tiene un contenido más alto (en torno a 67 Å, tabla 18). Además, el tamaño de los cristales de Mg(Al)O es también el más pequeño. Las áreas BET son más pequeñas que las de los precursores (entre 55 y 66 m^2g^{-1}

¹). Esto puede ser debido a la formación de una fase de Pd más cristalina que la del precursor PdO y a la pérdida de grupos hidroxilo, tal como se comentó anteriormente y se muestra en la Fig.18.

Usualmente los catalizadores de Pd soportados presentan cambios de actividad con el tiempo durante las reacciones de hidrodechloración²⁵. Para poder llegar a un estado estacionario se mantuvo el sistema de reacción a 473 K, con una relación H₂/CFC(HCFC) de 1.0 y una velocidad espacial de 1000 h⁻¹ hasta no detectar cambios apreciables (unas 20 h.) en la conversión y la selectividad. Los resultados de hidrodechloración de CCl₂F₂ y CHClF₂ se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19: Propiedades catalíticas en la reacción de hidrodechloración de CCl₂F₂ y CHClF₂.

Catalizador	Tiempo de reacción 15 min.							
	CCl ₂ F ₂				CHClF ₂			
	Conv. ^a	Selectividades (%)			Conv. ^a	Selectividades (%)		
		CH ₄	CHClF ₂	CH ₂ F ₂		CH ₄	CHF ₃	CH ₂ F ₂
Pd1R	10	23	46	29	2	33	11	55
Pd2R	25	19	10	70	4	29	6	65
Pd4R	35	20	5	75	8	28	2	70

Catalizador	Tiempo de reacción 20 h.							
	CCl ₂ F ₂				CHClF ₂			
	Conv. ^a	Selectividades (%)			Conv. ^a	Selectividades (%)		
		CH ₄	CHClF ₂	CH ₂ F ₂		CH ₄	CHF ₃	CH ₂ F ₂
Pd1R	2.5	30	5	65	0.3	34	35	30
Pd2R	10	24	3	73	1.2	29	16	55
Pd4R	16	20	4	76	2.5	29	8	68

Condiciones de reacción: 473 K, relación H₂/CFC(HCFC) = 1.0, velocidad espacial: 1000 h⁻¹

^a Conversión en %

La hidrogenación de CCl₂F₂ produce principalmente CH₂F₂, metano y CHClF₂, que representan el 99% de los productos. En todos los catalizadores se observa una disminución de la actividad con el tiempo en las primeras horas de reacción, siendo esta disminución a

menos de la mitad de la actividad inicial (de 10 a 2.5 % para Pd1R, de 25 a 10 % para Pd2R y de 35 a 16 % para Pd4R).

En el comienzo de la reacción, los productos principales son CHClF_2 (46 %) para Pd1R y CH_2F_2 para Pd2R y Pd4R (70 y 75%, respectivamente). En condiciones de estado estacionario, la selectividad a CH_2F_2 aumenta para todos los catalizadores, siendo el Pd1R el que experimenta un cambio más acusado, de un 29 a un 65 %, principalmente a expensas de la formación de CHClF_2 , que disminuye de un 46 a un 11%. Este comportamiento es menos evidente para los otros dos materiales. El aumento de la cantidad de Pd provoca un aumento en la actividad y también aumenta, aunque sensiblemente, la selectividad a CH_2F_2 .

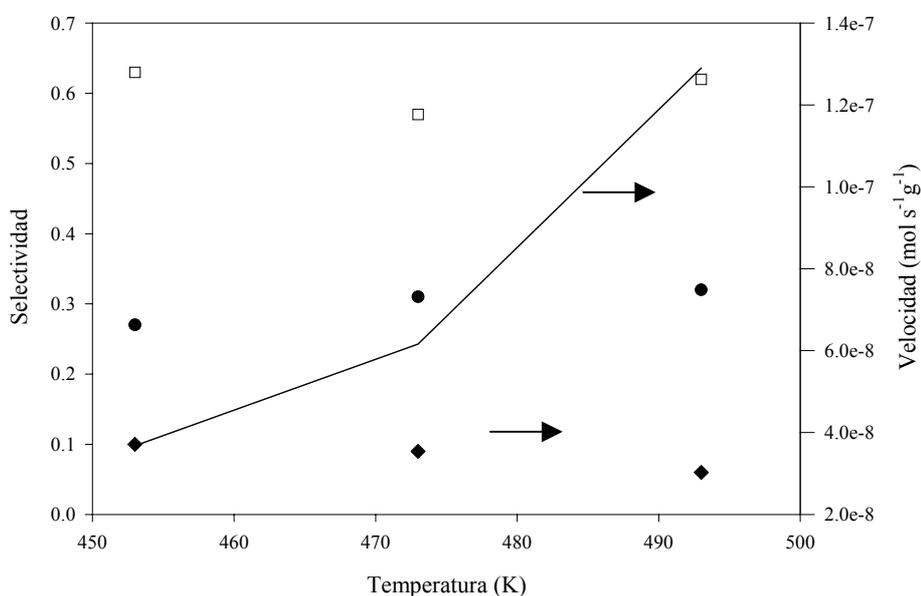


Fig. 19: Efecto de la temperatura para la hidrodechloración de CCl_2F_2 sobre Pd2R. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) CHClF_2 , (—) velocidad

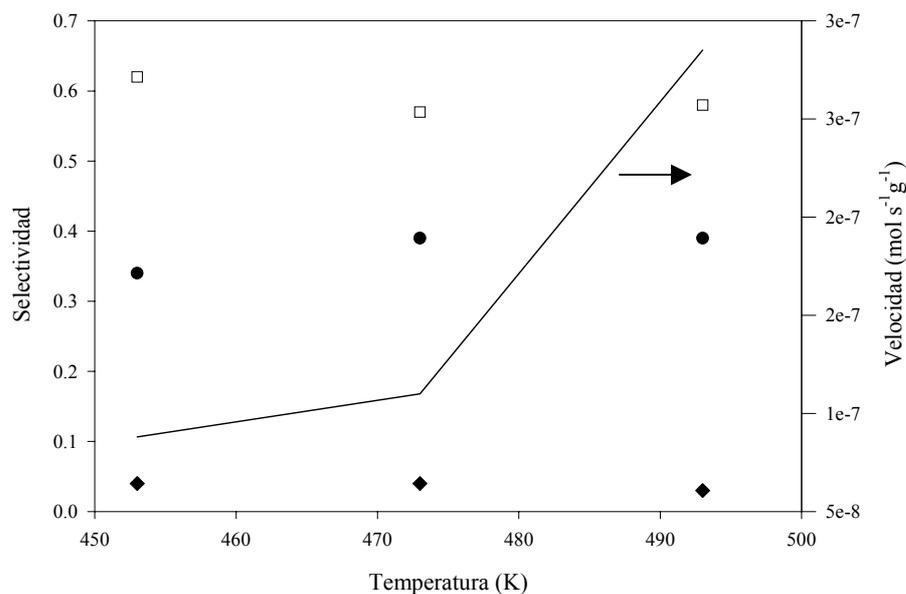


Fig. 20: Efecto de la temperatura para la hidrodechloración de CCl_2F_2 sobre Pd4R. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (◊) CHClF_2 , (—) velocidad

En estado estacionario, las propiedades catalíticas se estudiaron en función de la temperatura de reacción y de la composición de la alimentación. Las Fig. 19 y 20 muestran el efecto de la temperatura para los catalizadores Pd2R y Pd4R a una relación $\text{H}_2/\text{CCl}_2\text{F}_2$ de 1. La velocidad prácticamente se triplica en el rango de temperaturas estudiado para ambos catalizadores (4×10^{-8} a 13×10^{-8} para Pd2R y 10×10^{-8} a 30×10^{-8} para Pd4R). Como puede observarse, el comportamiento de ambos catalizadores es muy similar, obteniéndose una selectividad un poco superior a CH_2F_2 para Pd4R. Como era de esperar, hay un ligero aumento de la selectividad a metano con la temperatura, a costa de la disminución de CH_2F_2 y CHClF_2 .

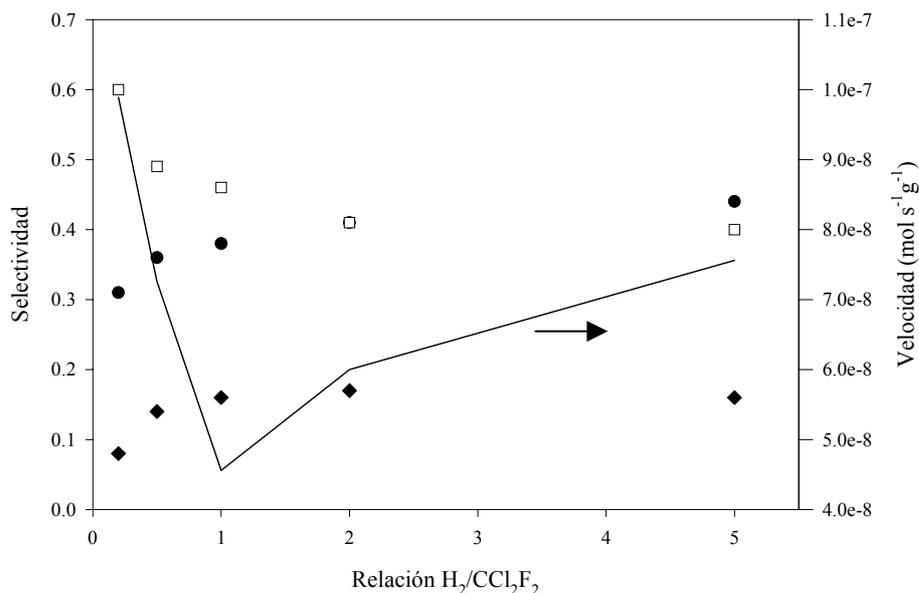


Fig. 21: Efecto de la relación H_2/CCl_2F_2 para la hidrodechloración sobre Pd1R. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) $CHClF_2$, (—) velocidad

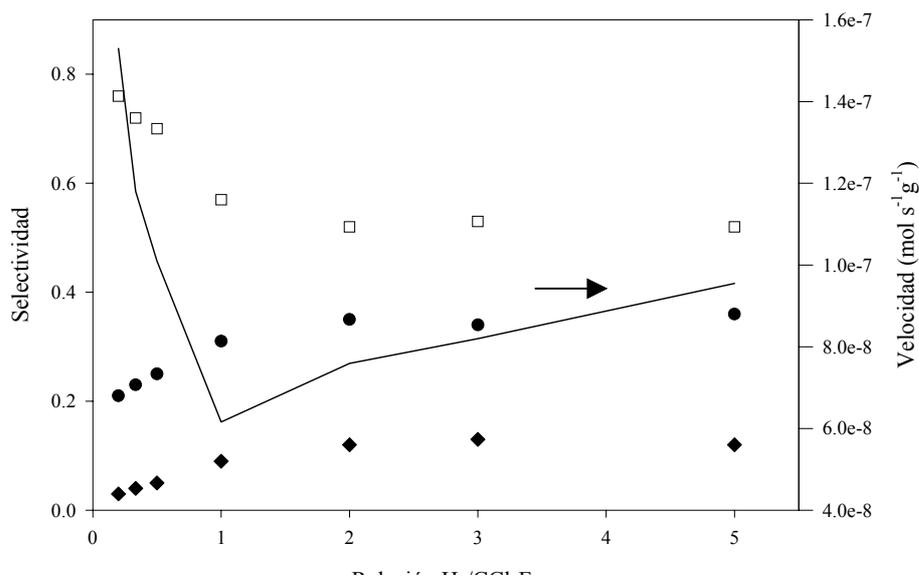


Fig. 22: Efecto de la relación H_2/CCl_2F_2 para la hidrodechloración sobre Pd2R. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) $CHClF_2$, (—) velocidad

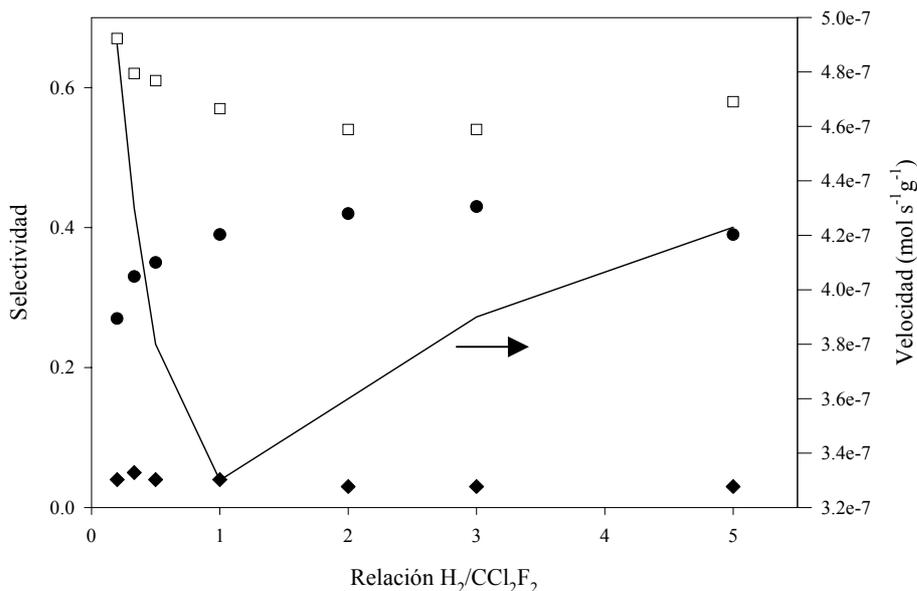


Fig. 23: Efecto de la relación H_2/CCl_2F_2 para la hidrodechloración sobre Pd4R. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) $CHClF_2$, (—) velocidad

Las Fig. 21-23 muestran el comportamiento de los tres catalizadores en función de la relación H_2/CFC a una temperatura de 473 K. La velocidad de reacción disminuye al aumentar la relación H_2/CFC cuando ésta es menor de 1. A una relación menor de 1 la velocidad aumenta con la presión parcial de CCl_2F_2 , y a una relación mayor de 1, la velocidad aumenta cuando aumenta la presión parcial de H_2 en la alimentación. Este hecho se discutirá más adelante.

En la concierne a la selectividad, a medida que aumenta la relación también aumenta la selectividad a metano, a costa principalmente de la selectividad a CH_2F_2 . Esta variación es menor cuando aumenta la relación por encima de 1, tendiendo a ser constante. Se deduce por tanto que este parámetro tiene muy poca influencia en la selectividad para la reacción de hidrodechloración de CCl_2F_2 con estos catalizadores. Esto ya había sido observado en otros catalizadores soportados de Pd^{10,25}.

En la Tabla 19 se muestran también los resultados obtenidos para la hidrogenación de $CHClF_2$ en función del tiempo de reacción. También para este reactivo se produce una disminución de la velocidad de reacción de manera más notoria que para el CCl_2F_2 . Los productos mayoritarios son en este caso metano, CH_2F_2 y CHF_3 . Con el tiempo, disminuye la

selectividad a CH_2F_2 y aumenta la de CHF_3 , siendo este cambio menor para el catalizador que contiene mayor cantidad de Pd.

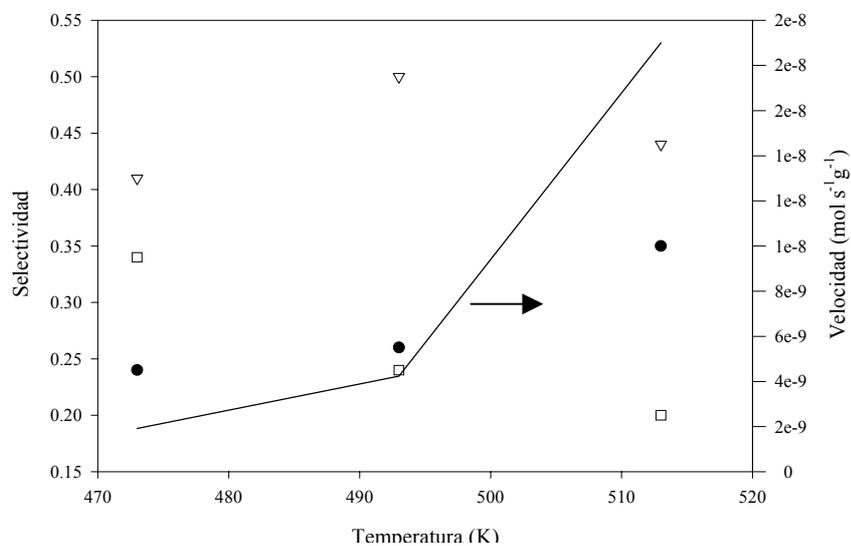


Fig. 24: Efecto de la temperatura para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre Pd1R. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (σ) CHF_3 , (—) velocidad

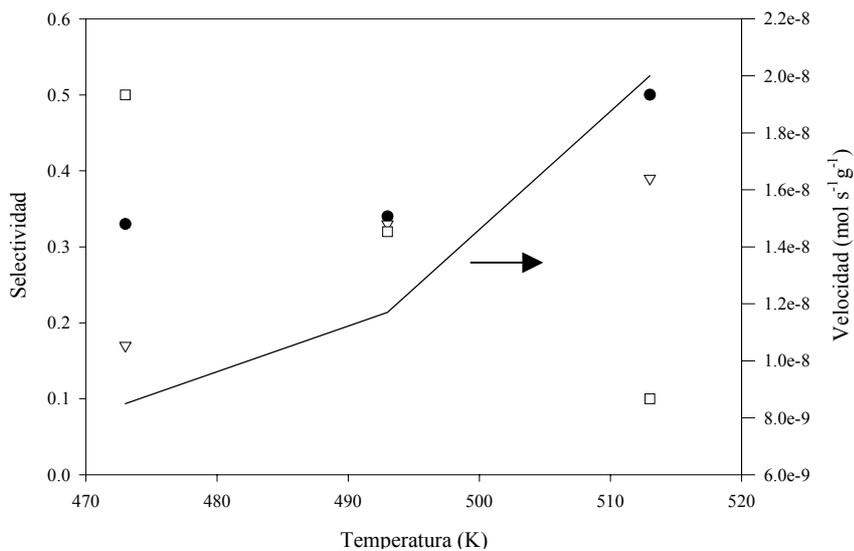


Fig. 25: Efecto de la temperatura para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre Pd2R. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (σ) CHF_3 , (—) velocidad

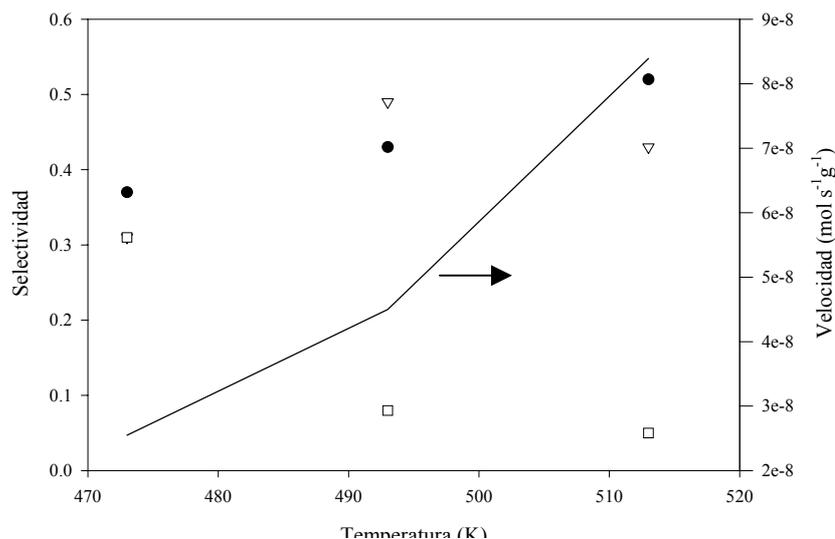


Fig. 26: Efecto de la temperatura para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre Pd4R. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (σ) CHF_3 , (—) velocidad

En las Fig. 24-26 se muestra el efecto de la temperatura para los tres catalizadores a 473 K y una relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ de 1. Al igual que para la hidrodechloración de CCl_2F_2 , un aumento en la temperatura hace que aumente la selectividad a metano, disminuyendo la de CH_2F_2 . Estos cambios son más evidentes para Pd2R y Pd4R. La selectividad para CHF_3 permanece prácticamente constante para los tres catalizadores.

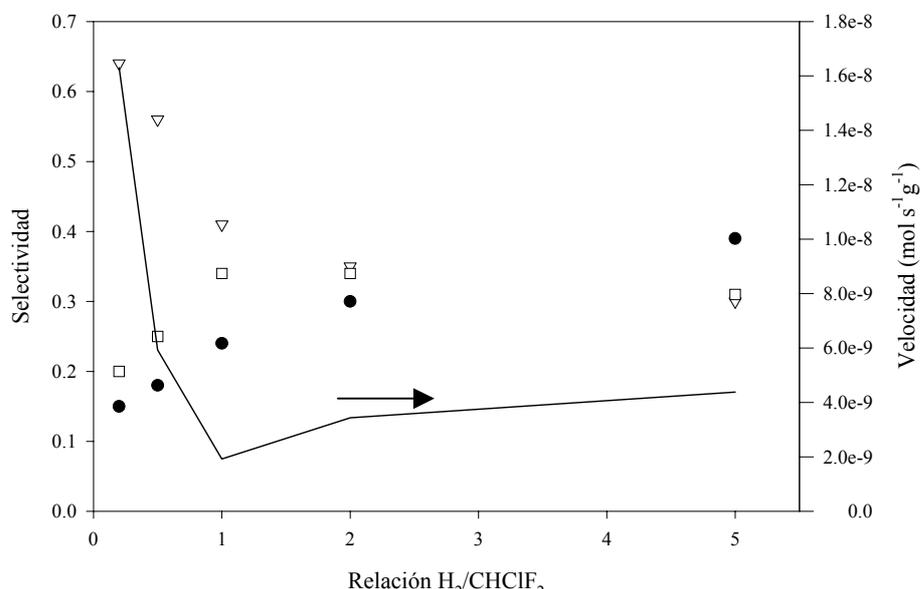


Fig. 27: Efecto de la relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ para la hidrodechloración sobre Pd1R. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (σ) CHF_3 , (—) velocidad

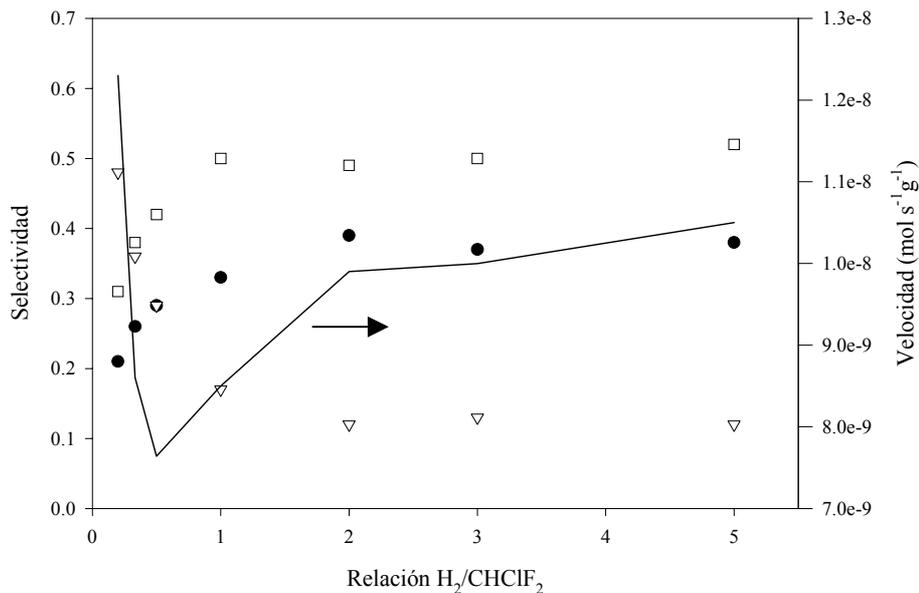


Fig. 28: Efecto de la relación H₂/CHClF₂ para la hidrodechloración sobre Pd2R. (●)metano, (□) CH₂F₂, (σ) CHF₃, (—) velocidad

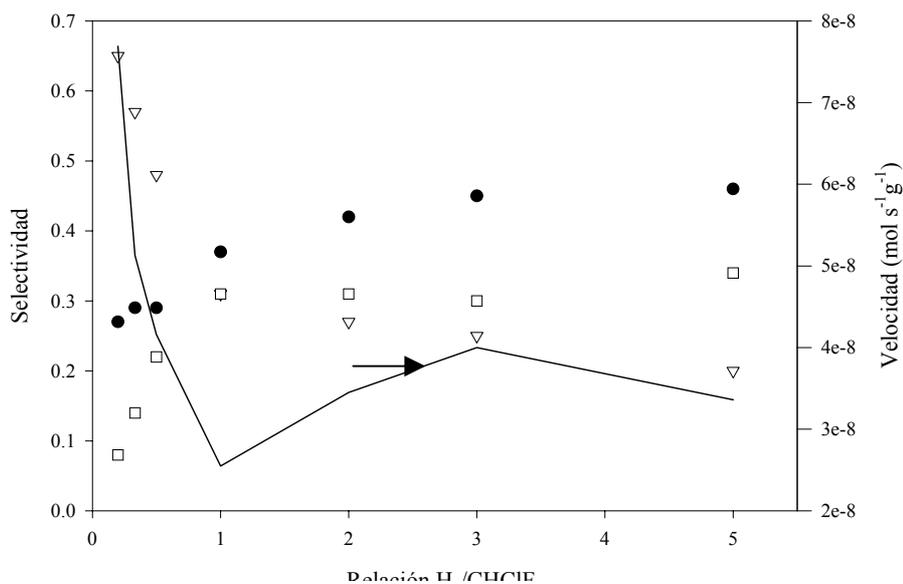


Fig. 29: Efecto de la relación H₂/CHClF₂ para la hidrodechloración sobre Pd4R. (●)metano, (□) CH₂F₂, (σ) CHF₃, (—) velocidad

La Fig. 27-29 muestra el efecto de la relación de reactivos para la hidrodechloración de CHClF₂. A baja relación de H₂, el producto mayoritario es el CHF₃, que disminuye rápidamente para cuando aumenta la presión parcial de H₂. Esta disminución hace que aumente la selectividad a metano y a CH₂F₂. Por tanto, la selectividad a metano, CH₂F₂ o

CHF₃ está fuertemente influenciada por el tiempo, la temperatura de reacción, el contenido de Pd y la relación H₂/CHClF₂. A partir de estos resultados parece que hay una competición entre el hidrógeno y las especies fluoradas adsorbidas en superficie, que pueden reaccionar con **CF₂ o **CHF para dar CH₂F₂ o CHF₃.

Después de los experimentos de actividad catalítica, aparecen dos nuevas fases en todos los catalizadores: MgF₂ y PdC_x (Fig. 17, espectros D). No se detecta por XRD la presencia de MgO, por lo que puede pensarse que todo ha sido transformado en MgF₂ en las condiciones de reacción. El tamaño de cristal de MgF₂ está en torno a 140 Å para todos los materiales.

La fase AlF₃ o especies oxifluoradas, que podrían esperarse por la transformación de Al₂O₃ segregada durante la calcinación, no se observa por XRD, posiblemente debido a que se encuentra en forma amorfa y altamente disperso. En bibliografía está descrita la transformación de esta fase alúmina en trifluoruro de aluminio en la reacción de hidrodecloración de CCl₂F₂^{25,77,78}. Sin embargo, ninguna referencia muestra la transformación total del soporte. La temperatura más elevada (hasta 523 K) utilizada en este trabajo podría explicar esta transformación total. Kiricsi et al.⁷⁹ estudiaron la transformación de materiales zeolíticos en presencia de clorofluorocarbonos mediante MAS-RMN. Asimismo, estas transformaciones de Al₂O₃ han sido estudiada por d'Itri et al.⁸⁰ en presencia de CFC-114. En ambos casos se deduce que la reacción transcurre mediante intercambio entre el cloro del CFC y los oxígenos de la estructura cristalina. El primero en introducirse es el Cl, pero estos cloroaluminatos se transforman posteriormente en fluoruros. Estos fluoruros poseen una mayor acidez de Lewis que la alúmina original, modificando las propiedades electrónicas de la fase metálica, tal y como se observa por FT-IR de adsorción de CO⁸⁰.

Esta fase PdC_x es más cristalina a medida que disminuye el contenido de Pd. El Pd no puede ser identificado claramente, ya que la línea de difracción más intensa aparece solapada con una línea del MgF₂, aunque en los catalizadores Pd2R y Pd4R se puede observar la línea a 47 ° (2θ). Posiblemente en los catalizadores con más carga coexistan las dos fases después de la reacción. La presencia de la fase PdC_x también ha sido detectada por otros autores^{27,36}, tal y como ya se comentó en la introducción. Sin embargo, en este caso para los catalizadores con mayor cantidad de metal activo esta fase no se carburiza totalmente. Según d'Itri et al.²⁹, esta fase carburo es más fácil de formar para tamaños de partícula de Pd más grandes, lo que no

está en consonancia con estos resultados. Quizá la formación de esta fase carburo solamente pueda realizarse en superficie, de manera más fácil, cuando las partículas son más grandes.

La formación de esta fase carburo puede ser la responsable del aumento de la selectividad a CH_2F_2 para la hidrodecloración de CCl_2F_2 . Esta fase posiblemente es menos activa, y por tanto más selectiva, y durante las primeras horas se produzca esta transformación modificando las propiedades catalíticas de los materiales. A este cambio de actividad y selectividad es posible que también contribuya la transformación de la fase alúmina a AlF_3 . Coq et al.²⁵ atribuyen a la formación de especies AlF_x en el entorno de los centros activos un aumento en la selectividad para esta reacción con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La fase MgF_2 también ha sido estudiada como soporte de Pd para esta reacción por Karpinski et al.¹⁴, obteniendo buenas selectividades a CH_2F_2 . El último factor a considerar en la disminución de la actividad es la deposición de especies halogenadas $\text{MgCl}_x\text{F}_{(2-x)}$ y $\text{AlCl}_x\text{F}_{(3-x)}$.

La disminución de la velocidad en estado estacionario con la relación de reactivos cuando ésta es menor que 1 puede atribuirse al modo de cómo se han llevado a cabo los experimentos catalíticos. Estas relaciones bajas se consiguieron aumentando la presión parcial de los clorofluorocarbonos (ver parte experimental). Como ya se comentó en la introducción, en las ecuaciones de velocidad propuestas para estas reacciones, ésta es de orden aproximadamente 1 para la concentración de CFC y de orden $\frac{1}{2}$ para la de H_2 . Esto explicaría también la diferencia en las pendientes de velocidad, mayor para un aumento de la presión parcial del CFC.

Al comparar las velocidades de reacción para CCl_2F_2 y CHClF_2 , se observa que son entre 4 y 6 veces más bajas para este último. Mecánicamente, este hecho puede explicarse de dos maneras distintas, que pueden considerarse complementarias. En primer lugar, considerando las diferentes energías de enlace C-Cl en ambos compuestos (Tablas 6 y 7) y recordando que, según diversos autores^{31,32,33,34}, la disociación de este enlace es la etapa controlante de la velocidad de reacción. En segundo lugar, si el intermedio de reacción es un dirradical de tipo **CF_2 en un caso se romperían dos enlaces C-Cl y en otro uno C-Cl y otro C-H, más energético. No es posible, con los datos experimentales, discernir entre cual de los dos es preferente. El CHClF_2 obtenido (<5 %) puede ser producido por la cloración del intermedio **CF_2 , tal y como proponen Makkee et al.²⁸

En lo referente a las selectividades en la reacción de hidrodecloración de CHClF_2 , puede parecer sorprendente el hecho de que se obtenga CHF_3 en cantidades importantes. La alta selectividad observada a este compuesto, producto de la fluoración, puede ser explicada en términos termodinámicos. Como se puede ver en la Tabla 5, la entalpía de reacción es exotérmica, de unos -30 kJ/mol , lo que hace que esta reacción esté favorecida. Está demostrado que los AlF_3 catalizan las reacciones de intercambio de halógeno en CFCs y HCFCs en fase gas⁸¹. La especial combinación de estos catalizadores, con gran cantidad de $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$ disperso en la superficie, hace que estas reacciones de intercambio estén muy favorecidas. No parece, sin embargo, que esta reacción tenga lugar en la interfase Pd- $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$, ya que la selectividad a CHF_3 permanece prácticamente constante para todos los catalizadores y, a priori, un aumento en la cantidad de Pd aumenta el área de metal y por tanto el número de sitios situados en la interfase. Esta reacción de fluoración no se observa para el CCl_2F_2 ya que la reacción no está favorecida termodinámicamente ($\Delta H_f^\circ = +383 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = +376 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Sobre el mecanismo que pueda seguir esta reacción sobre este tipo de materiales, y teniendo en cuenta las propuestas ya descritas en la introducción, se puede considerar que en estado estacionario, éste transcurre a través de la formación de especies dirradicales, tal y como proponen la totalidad de los autores. El descenso inicial de actividad y el aumento de selectividad puede explicarse teniendo en cuenta la transformación del soporte, que podría modificar las propiedades electrónicas de la fase activa, en este caso el PdC_x .

PEROVSKITAS KMgF_3

Las perovskitas son compuestos ternarios de fórmula ABX_3 y, debido a su gran estabilidad, son muy abundantes en la naturaleza. El nombre perovskita procede del mineral CaTiO_3 , que posee una estructura cúbica perteneciente al grupo puntual $Pm\bar{3}m$. Aunque se demostró posteriormente que la estructura de este compuesto es ortorrómbica, el nombre se conservó para la estructura cúbica ideal.

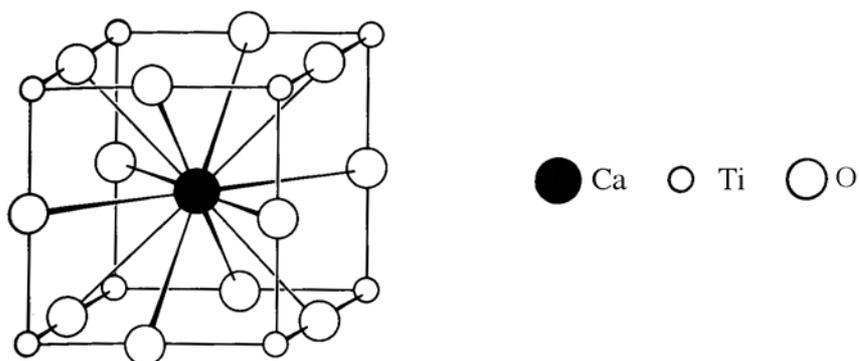


Fig. 30a: Estructura de la perovskita CaTiO_3 mostrando la coordinación 12 del catión más voluminoso, en este caso Ca

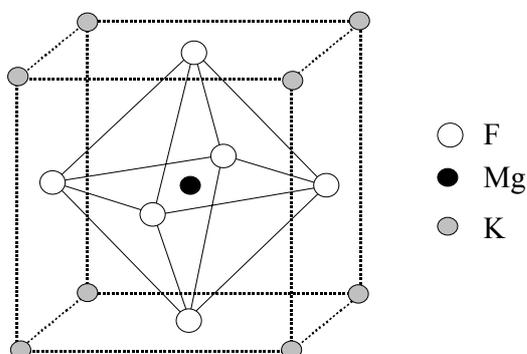


Fig. 30b: Estructura de la perovskita KMgF_3 mostrando la coordinación octaédrica del catión menos voluminoso, en este caso Mg

En este tipo de estructuras, el elemento A es el catión más voluminoso, (Fig. 30a), B el catión menos voluminoso y X es el anión (generalmente, O²⁻). en la Fig. 30b se muestra la coordinación octaédrica del catión menos voluminoso. Para la formación de esta estructura es necesario que se cumplan varios requisitos relativos a la cristalografía.

a) la relación de radios debe cumplir la siguiente ecuación:

$$(r_A + r_X) = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

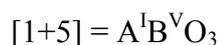
Sin embargo, se conocen perovskitas, o variantes distorsionadas, que no cumplen este requisito. Como medida de la desviación de la idealidad, Goldschmidt introdujo un “factor de tolerancia” t definido por:

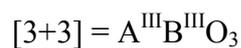
$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

Para la estructura ideal, t es la unidad, y para las estructuras distorsionadas t se sitúa en valores $0.75 < t < 1$. En este caso, la estructura distorsiona a otros sistemas de menor simetría (tetragonal y romboédrico, principalmente).

b) el catión A debe ser estable en coordinación 12 (o en 8+4 o 6+6) y el catión B debe ser estable en coordinación 6. Esto limita las posibilidades a los cationes más grandes, que son los que presentan estas coordinaciones.

c) estequiométricamente, para los óxidos con estructura perovskita existen tres posibilidades:





Con estos tres tipos se cubren un gran número de compuestos, ya que las combinaciones posibles con todos los elementos de la tabla periódica son varios miles. Además pueden existir combinaciones de varios cationes A o B para dar estructuras del tipo $(AA')(BB')O_3$.

En el caso que haya cationes con una coordinación diferente a la octaédrica, éstos pueden ocupar estas posiciones de manera ordenada o de manera aleatoria.

Sin embargo, si el anión es monovalente (F^- , Cl^- , H^- , ...) las combinaciones se reducen a un catión A monovalente y a un catión B divalente. Generalmente, el catión monovalente es un alcalino o NH_4^+ , lo que reduce considerablemente el número de compuestos en comparación a los óxidos.

Generalmente, la síntesis de perovskitas se realiza por los métodos estándar de preparación de materiales sólidos. La ruta clásica es la reacción en estado sólido de los óxidos o sus precursores (nitratos, carbonatos, etc.) a altas temperaturas y durante largos períodos de tiempo. Únicamente es necesario tomar precauciones en algunos casos, en los que los iones se puedan oxidar (i.e., Fe^{2+}) o en caso de que los precursores sean volátiles. También se han utilizado métodos de coprecipitación y posterior calcinación a altas temperaturas y más recientemente métodos de sol-gel.

Las perovskitas, o compuestos con estructuras relacionadas, han sido ampliamente estudiadas en multitud de aplicaciones debido a sus propiedades físicas: magnéticas, piezoeléctricas, ópticas, piro- y ferroeléctricas y, sobre todo, por sus propiedades superconductoras. Gran cantidad de compuestos de distintas estequiometrías han sido testados para estos fines, incluyendo combinaciones de hasta cuatro iones metálicos con distintas estequiometrías.

En el campo de la catálisis, estos materiales han sido empleados sobre todo en reacciones de oxidación⁸², tanto total como parcial. Cabe destacar aquí las aplicaciones en combustión catalítica de metano y en la reducción de óxidos de nitrógeno con CO (catalizadores de vehículos a motor de combustión). También han sido utilizadas en reacciones de hidrogenación, mediante la reducción del catión B total o parcialmente. El metal queda

disperso en la superficie de un óxido simple o complejo, dependiendo de la perovskita de partida⁸³. Sin embargo, debido a su baja área (generalmente $< 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), prácticamente no han sido utilizadas como soportes.

En el presente trabajo se han empleado perovskitas fluoradas, de tipo ABF_3 , en las que A es un catión alcalino y B es Mg o Ni. Estos materiales han sido empleados ampliamente en los campos de la electrónica y de la óptica, ya que como se ha comentado antes sus propiedades peculiares les hacen idóneos para este tipo de aplicaciones.

Los métodos de síntesis utilizados para la síntesis de estos compuestos, como se comentó anteriormente han sido generalmente la reacción en estado sólido de las mezclas de fluoruros u óxidos con fluoruro amónico (i.e., Zhao et al.⁸⁴). Zhao et al.⁸⁵ desarrollaron un método de síntesis a baja temperatura (entre 393 y 513 K) para la preparación de estos materiales. La utilización de una temperatura de síntesis más baja permite la obtención de cristales más puros y con mejor cristalinidad.

Sin embargo, estas temperaturas no son lo suficientemente bajas como para permitir la introducción de cationes no estables en coordinación octaédrica, como el Pd^{2+} . Por lo tanto, era necesario desarrollar un método de síntesis que además de permitir introducir estos cationes reducibles, permitiera obtener áreas más elevadas y así lograr una mayor dispersión del metal en la superficie.

La preparación de estos materiales se realizó siguiendo un proceso inicialmente similar al utilizado para la síntesis de hidrotalcitas. En primer lugar se realizó la coprecipitación de los cationes divalentes en medio acuoso a $\text{pH} = 10$, partiendo de las disoluciones adecuadas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2 en HCl y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, según los casos, y manteniendo el pH mediante compensación con la base adecuada (KOH ó NaOH). El gel obtenido se filtró y lavó, se secó a 373 K y se suspendió en agua mediante agitación en un vaso de teflón. A esta suspensión se le adicionó la cantidad de KOH estequiométrica y sobre ésta se fue adicionando gota a gota la cantidad necesaria de HF (5-10% en agua) para alcanzar pH neutro, a temperatura ambiente. El precipitado así obtenido se filtró y lavó con agua, secándose a 373 K.

Un aumento excesivo de pH hace que el sólido suspendido se solubilice y se destruya la estructura. Durante todo el proceso es necesario evitar el uso de NH_3 , ya que éste forma complejos solubles con el Ni y el Pd, y por tanto tampoco se forma la estructura.

Siguiendo este procedimiento de coprecipitación a temperatura ambiente, se sintetizó una perovskita $KMgF_3$ (S_1) y dos perovskitas $KMg_{1-x}Pd_xF_3$ con cargas de Pd del 2 y el 6 % (S_2 y S_3 , respectivamente). El material S_1 fue impregnado con $Pd(acac)_2$, con una carga de Pd del 6% (S_4), a efectos de poder comparar el efecto de los diferentes precursores en la actividad catalítica de los correspondientes catalizadores.

Los catalizadores se obtuvieron por reducción directa de las perovskitas y del precursor $Pd(acac)_2/KMgF_3$ con H_2/Ar al 5 % a un flujo de 1 ml s^{-1} , y siguiendo una rampa de temperatura de 1 K min^{-1} hasta 623 K, donde se mantuvo isoterma durante 2 h. Los catalizadores así obtenidos se denominaron S_{2R} , S_{3R} y S_{4R} respectivamente.

Para la caracterización de los materiales se emplearon las técnicas descritas en el apartado experimental. Se expondrán y discutirán en primer lugar los resultados de la caracterización y a continuación los resultados y la discusión de la actividad catalítica en la reacción de hidrodecloración.

En la Tabla 20 se muestran algunos resultados de caracterización para los materiales S_1 , S_2 y S_3 . La composición química, determinada por fluorescencia, coincide con la composición elemental para la síntesis de los materiales.

Tabla 20: Caracterización de las perovskitas S_1 , S_2 y S_3 .

Perovskita.	Composición	Área BET (m^2g^{-1})	Fases (XRD)	Parámetro de celda
S_1	$KMg_{0.99}F_{2.98}$	41.1	perovskita	3.9789 ± 0.0006
S_2	$KMg_{0.978}Pd_{0.021}F_{3.01}$	53.5	perovskita	4.0007 ± 0.0001
S_3	$KMg_{0.935}Pd_{0.068}F_{3.0}$	46.8	perovskita	4.0020 ± 0.0001

En la Fig. 31 se muestran los patrones de difracción de XRD para las perovskitas KMgF_3 (S_1), $\text{KMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$ (S_2 y S_3) y Pd/KMgF_3 calcinada (etiquetada como S_{4C}), que pueden ser indexadas en el sistema cúbico, grupo puntual $Pm\bar{3}m$.

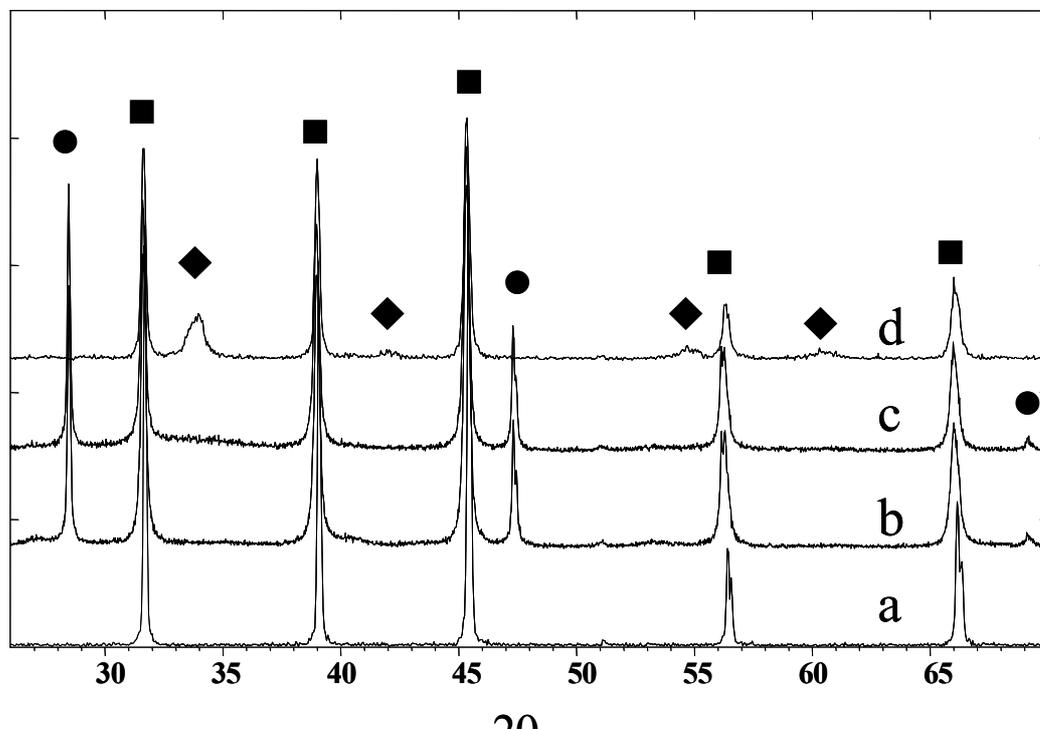


Fig. 31: Espectros de difracción para S_1 (a), S_2 (b), S_3 (c) y S_{4C} (d). (●) KMgF_3 , (◻) PdO , (◆)

Los parámetros de celda se calcularon utilizando el software FULLPROF⁷² utilizando todos los picos. Se observa un aumento en el parámetro de celda, tal y como se muestra en la Tabla 20, que puede ser correlacionado con el contenido en Pd, que posee un radio ligeramente superior al del Mg (0.082 frente a 0.072 nm)⁶⁹. Además no se observa mediante esta técnica la presencia de Pd segregado (en forma de óxido, hidróxido o fluoruro). Por el contrario, cuando se realiza la impregnación y posterior calcinación de KMgF_3 con un 6% de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ se observa la presencia de la fase PdO .

Las áreas BET determinadas se encuentran en el rango $41\text{-}53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 20.). Mediante SEM se observan partículas cúbicas de entre 0.2 y $5 \mu\text{m}$ (Fig. 32a-d). Los materiales con contenido en Pd exhiben una menor longitud de aristas, lo que está de acuerdo con las áreas BET observadas.

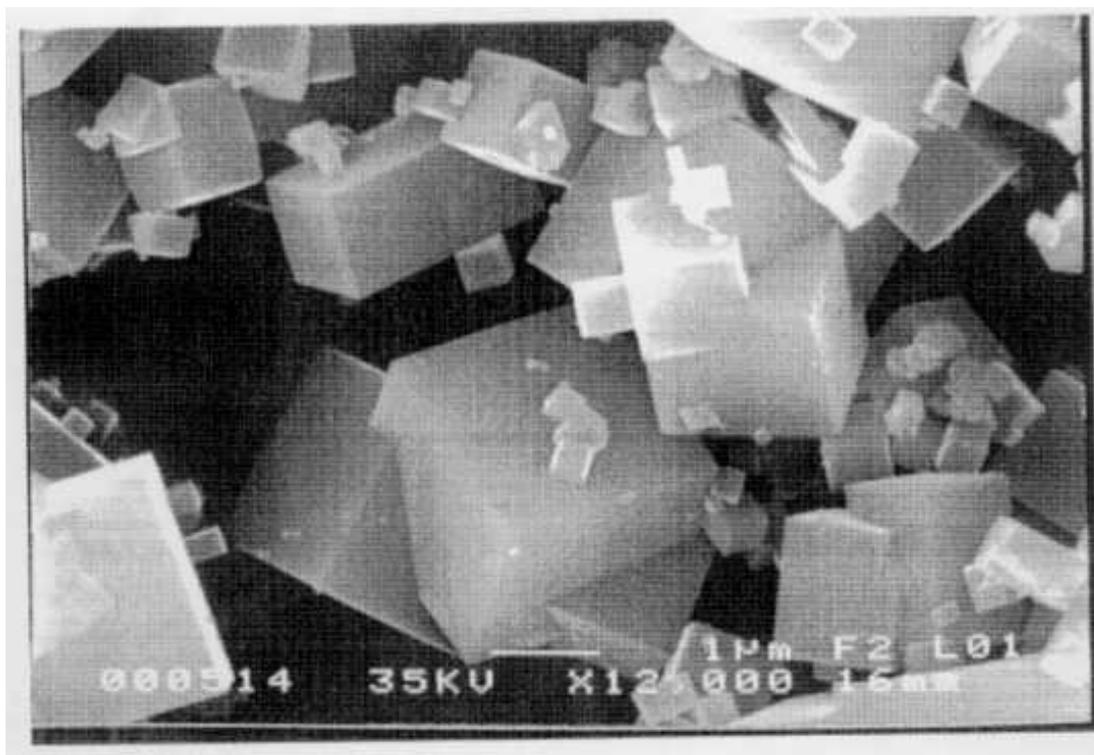


Fig. 32a: Micrografía SEM de la perovskita S₁ (x12000)

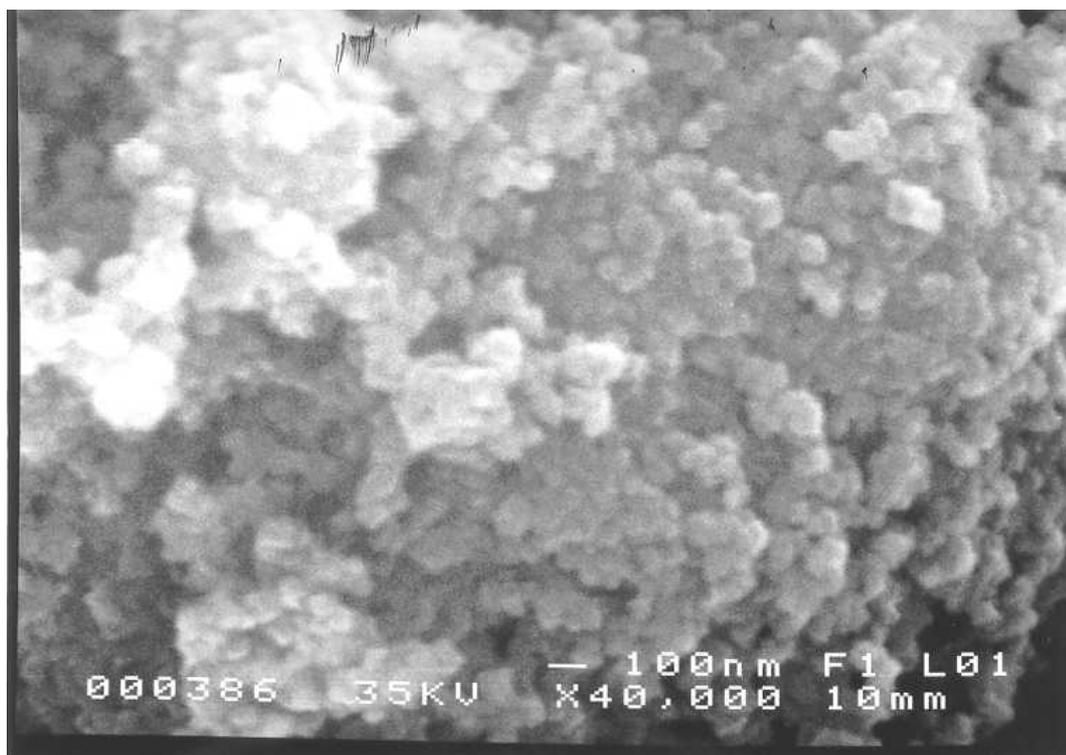


Fig. 32b: Micrografía SEM de la perovskita S₂ (x40000)

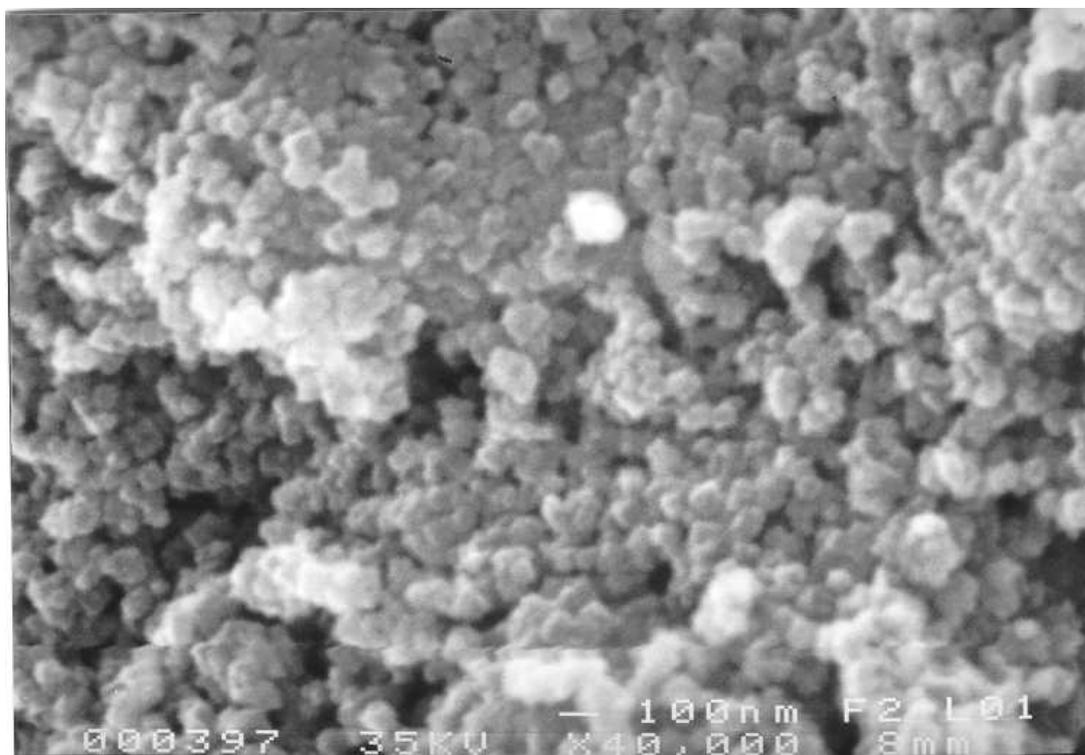


Fig. 32c: Micrografía SEM de la perovskita S₃ (x40000)

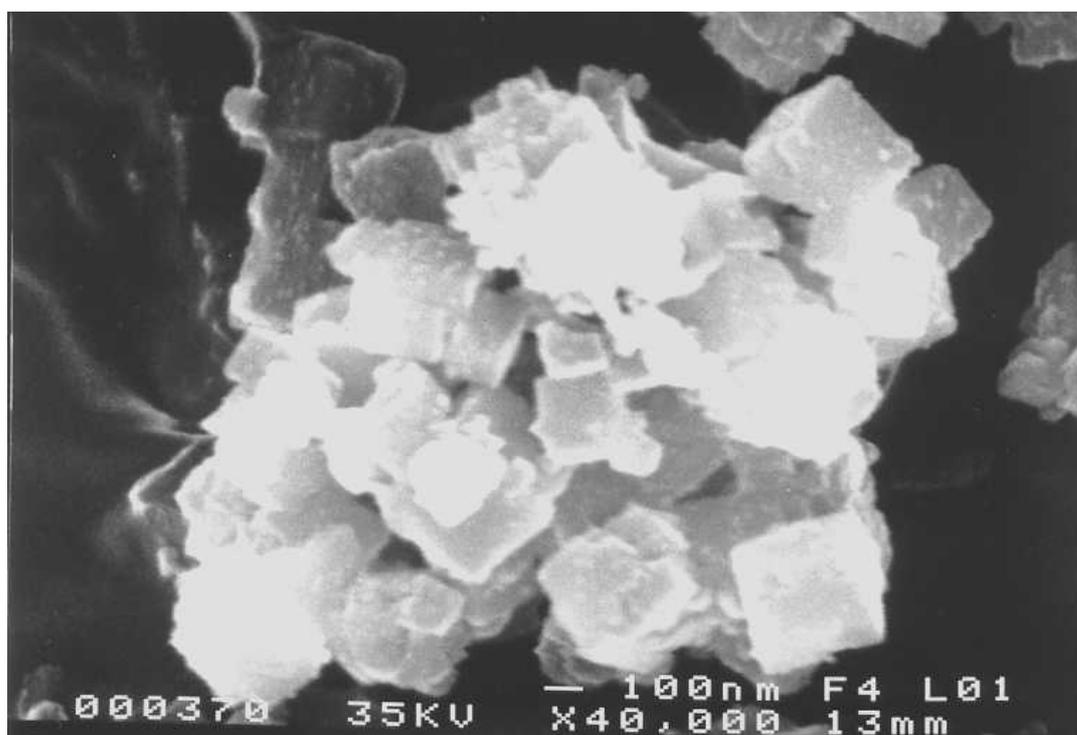


Fig. 32d: Micrografía SEM de la perovskita S₄ (x40000)

Con el fin de estudiar la estabilidad térmica de las perovskitas, se realizaron análisis TG-DTA en atmósfera inerte. No se observaron cambios de fase ni pérdidas de peso en el rango de 393 a 873 K. Esto indica que los materiales no están hidratados y son estables. Este hecho fue confirmado mediante espectroscopía FT-IR, ya que no se observan las bandas características de absorción para el agua, situadas en torno a 3450 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹.

Para tratar de encontrar diferencias en la reducibilidad se realizaron estudios de TPR a los dos precursores con contenido en Pd del 6 %. En las Fig. 33a-d se muestran los TPR obtenidos en la reducción de S₃ y S₄ respectivamente, y las temperaturas en los máximos y los mínimos observados se detallan en la Tabla 21.

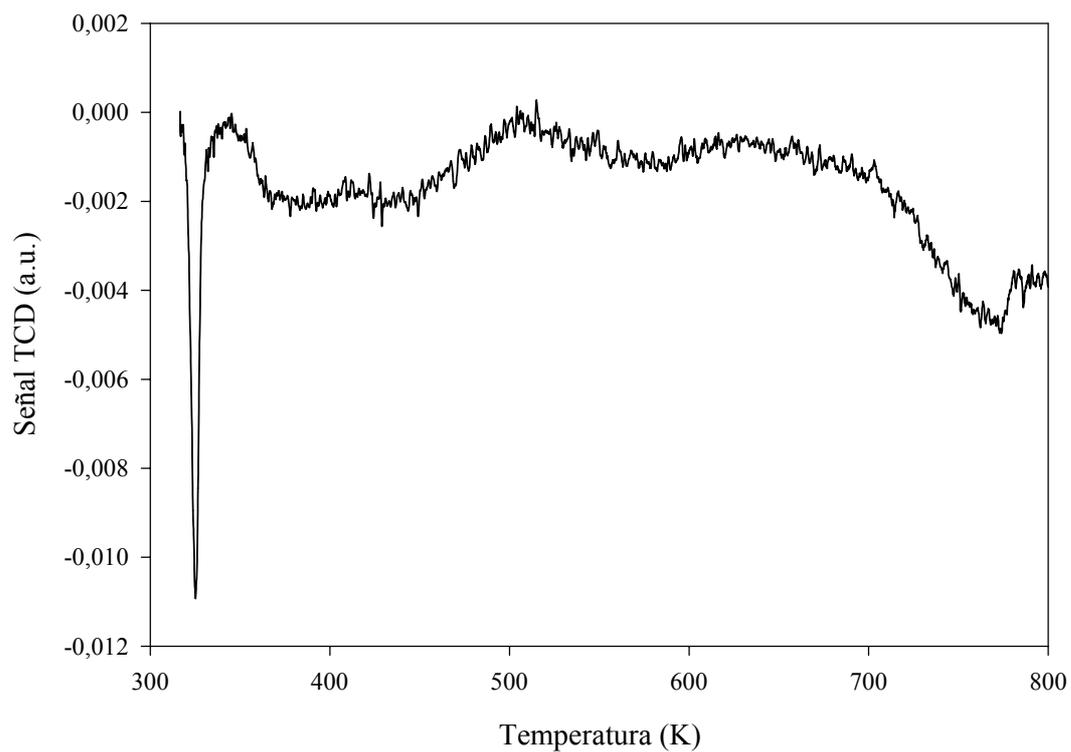


Fig. 33a: TPR de la perovskita S₃

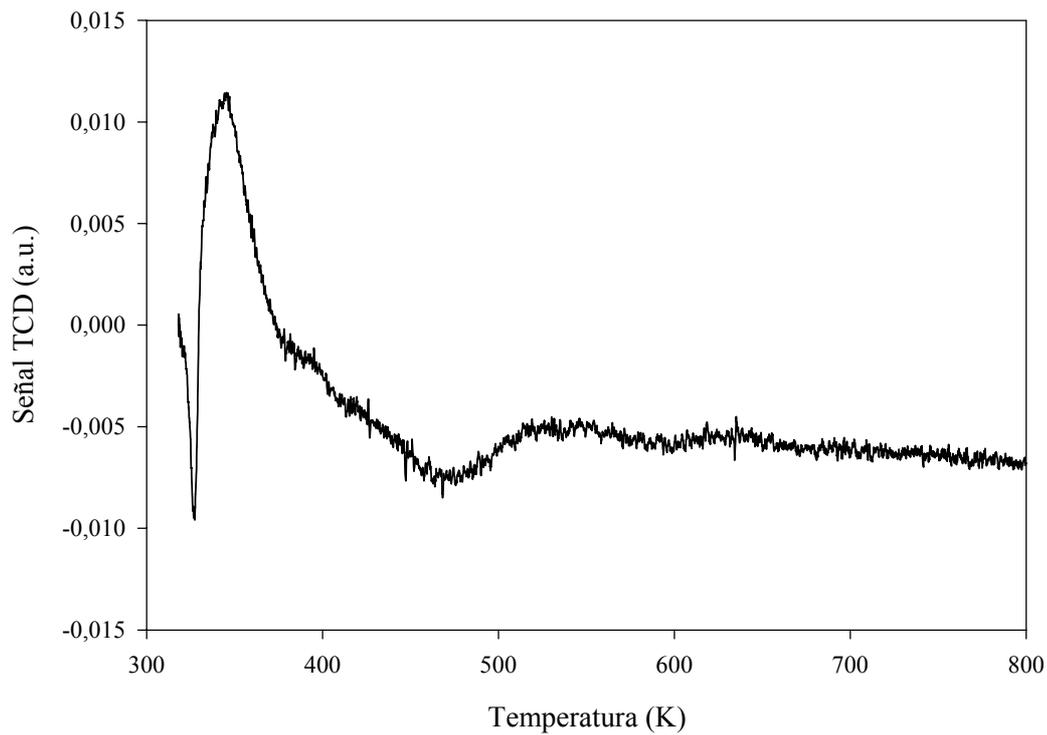


Fig. 33a: TPR de la perovskita S_3 calcinada (S_{3C})

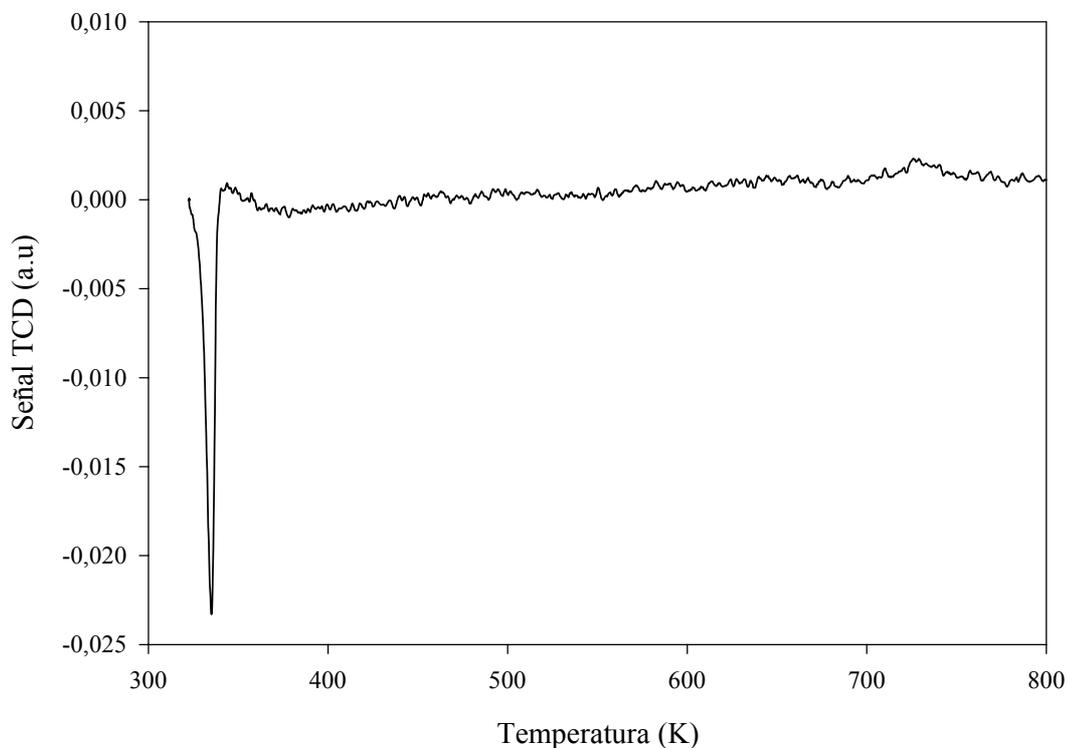


Fig. 33c: TPR de $Pd(acac)_2/KMgF_3$ (S_4)

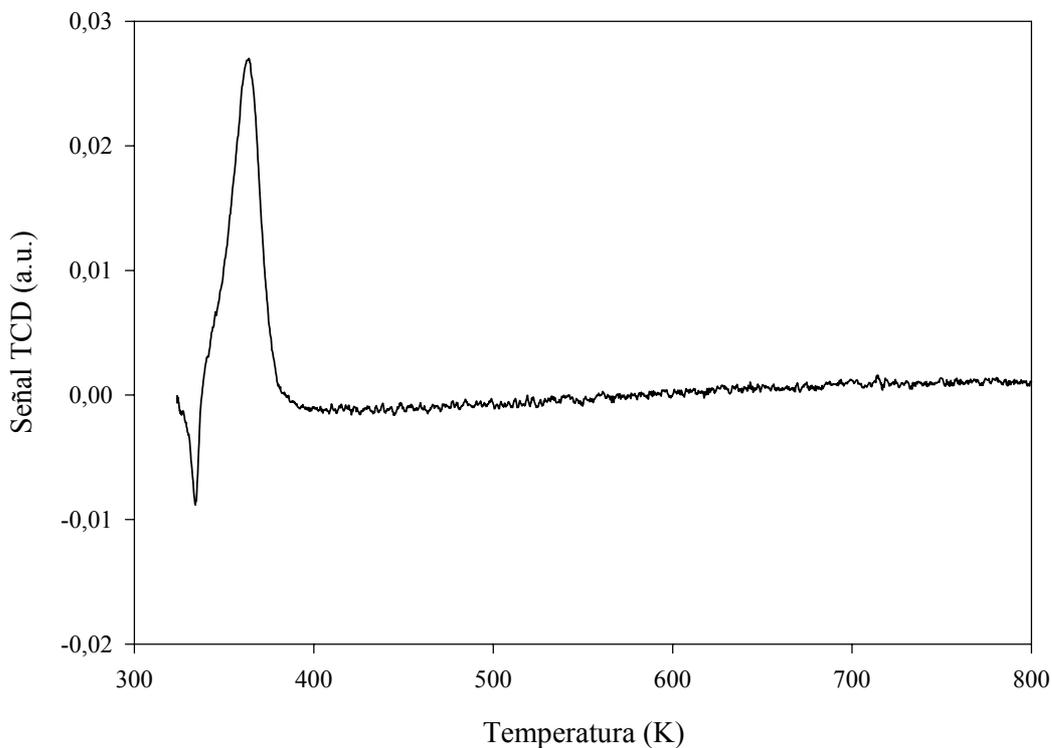


Fig. 33d: TPR de PdO/KMgF₃ (S_{4C})

Tabla 21: Máximos en las temperaturas de reducción para S₃ y S₄

Material	T _d (K)	T _r (K)
S ₃	325	----
S _{3C}	327	346
S ₄	334	----
S _{4C}	334	364

T_d: temperatura en el mínimo.

T_r: temperatura en el máximo.

Las temperaturas de reducción observadas son relativamente bajas (< 350 K) para todos los precursores. Los precursores no calcinados (Fig. 33a y 33c) muestran un único pico negativo, de desorción de hidrógeno. Esta desorción de hidrógeno puede ser atribuida a la descomposición de la fase β-PdH, que se forma a temperatura subambiente sobre el Pd

reducido. En el procedimiento experimental la corriente reductora (H_2/Ar al. 3%) está unos minutos en contacto con la muestra antes de comenzar la rampa de temperatura y la adquisición de datos, fenómeno ya observado para Pd soportado en carbón⁸⁶. Esto indica que la temperatura de inicio de reducción es inferior a la ambiente.

Para los precursores calcinados se observan dos picos, uno negativo y otro positivo. El negativo ya fue explicado en el párrafo anterior, y el positivo es el consumo de H_2 debida a la reducción de especies Pd^{2+} , obtenidas en el proceso de calcinación.

Las temperaturas de reducción obtenidas para los precursores S_3 son más bajas que las obtenidas para S_4 . Esto puede ser explicado teniendo en cuenta el tamaño de partícula de PdO más alto observado para S_{4C} , en torno a 8 nm, mientras que para S_3 no se puede determinar por XRD. Esto está de acuerdo con lo observado por Nag para Pd/C⁸⁶. Se observa además que los precursores no calcinados comienzan antes el proceso de reducción. Esto podría deberse a una mayor interacción entre las especies Pd^{2+} y el soporte provocada durante el proceso de calcinación.

Tabla 22: Caracterización de los catalizadores frescos

Catalizador	S_{2R}	S_{3R}	S_{4R}
Fases (XRD)	Pd, $KMgF_3$, Trazas de MgF_2 , KF.	Pd, $KMgF_3$, Trazas de MgF_2 , KF.	Pd, $KMgF_3$
Área metálica (m^2g^{-1} catalizador)	0.2	1.6	0.6
Tamaño de partícula de Pd (nm) ^a	4	4	10
Dispersión (quimisorción de H_2)	0.02	0.055	0.025
Dispersión (XRD)	0.27	0.27	0.11

La Tabla 22 muestra algunos datos de caracterización de los catalizadores. Después de la reducción todos los materiales muestran las líneas características de Pd y KMgF_3 (Fig. 34a-c). Los catalizadores $\text{S}_{2\text{R}}$ y $\text{S}_{3\text{R}}$ de MgF_2 y KF, obtenidas por segregación de la fase perovskita durante el proceso de formación de la fase metálica durante el proceso de reducción. Los tamaños de partícula, calculados mediante la ecuación de Scherrer se sitúa en torno a los 4 nm para los catalizadores obtenidos por reducción de las perovskitas y de 10 nm para el obtenido por impregnación.

Aplicando la relación, aceptada generalmente, entre el tamaño de partícula y la dispersión D ($D = \text{Pd}_s/\text{Pd}_{\text{total}}$), $d_p \text{ (nm)} = 1.1/D$, las dispersiones calculadas son de *ca.* 0.27 para $\text{S}_{2\text{R}}$ y $\text{S}_{3\text{R}}$, y de 0.11 para $\text{S}_{4\text{R}}$. Por otro lado, la quimisorción de H_2 muestra valores de dispersión de 0.02, 0.055 y 0.025 para $\text{S}_{2\text{R}}$, $\text{S}_{3\text{R}}$ y $\text{S}_{4\text{R}}$, respectivamente.

Se ha propuesto que las partículas de Pd soportado en AlF_3 , ZrF_4 y TiF_3 y reducidos con H_2 están decorados por especies fluoradas subestequiométricas, i.e. AlF_x , que han migrado durante el proceso de reducción²⁵. El descenso de superficie accesible, identificada por quimisorción de H_2 , puede ser atribuible a la migración de especies “ KMgF_3 ” a la superficie del metal. Este efecto es más evidente para los catalizadores $\text{S}_{2\text{R}}$ y $\text{S}_{4\text{R}}$.

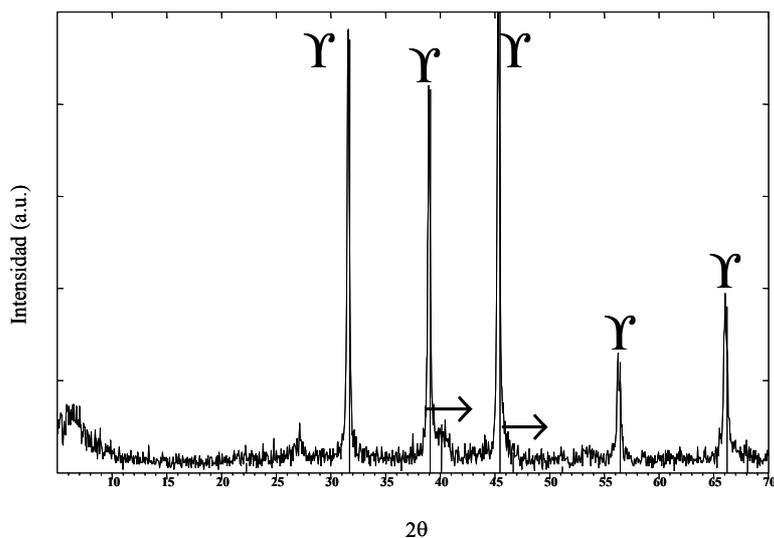


Fig. 34a: Espectro XRD del catalizador $S_{2R}(\gamma)KMgF_3$, (\rightarrow) Pd, () MgF_2 , () KF.

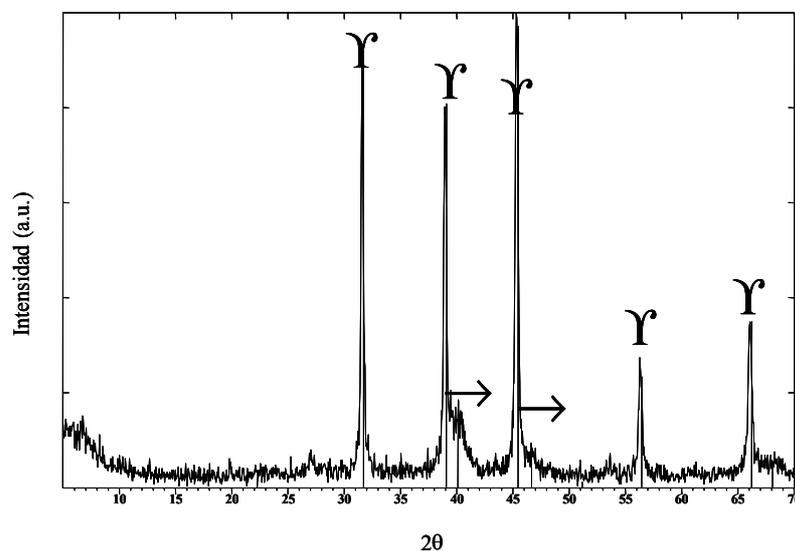


Fig. 34b: Espectro XRD del catalizador $S_{3R}(\gamma)KMgF_3$, (\rightarrow) Pd, () MgF_2 , () KF

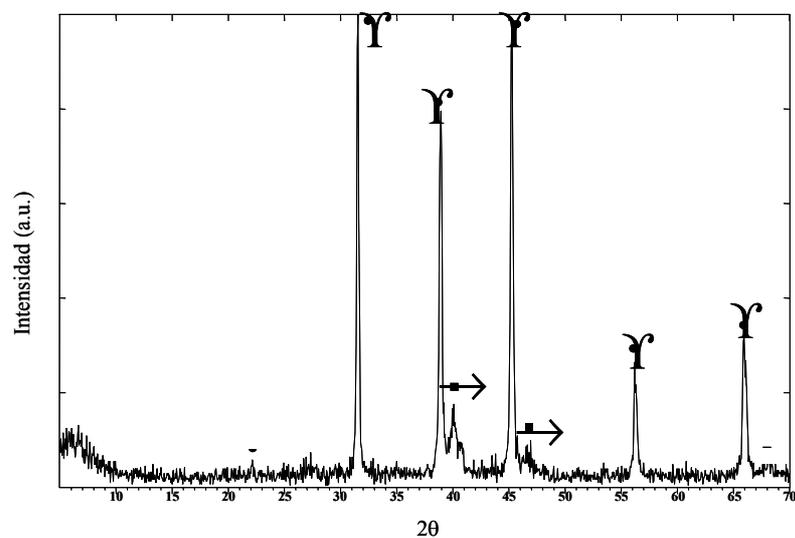


Fig. 34c: Espectro XRD del catalizador $S_{4R}(\gamma)KMgF_3$, (\rightarrow) Pd, () MgF_2

Los resultados para la reacción de hidrodechloración de CCl_2F_2 en estado estacionario se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23: Actividad y selectividades para los catalizadores $\text{S}_{2\text{R}}$, $\text{S}_{3\text{R}}$ y $\text{S}_{4\text{R}}$ en la reacción de hidrodechloración de CCl_2F_2 y CHClF_2

CCl_2F_2						
Cat	r	conv.(%)	selectividad (% mol)			
			CH_4	CH_2F_2	CHClF_2	otros
$\text{S}_{2\text{R}}$	22	1	3	22	75	-
$\text{S}_{3\text{R}}$	195	9	8	35	57	-
$\text{S}_{4\text{R}}$	283	13	20	35	44	1

CHClF_2						
	r	conv.(%)	selectividad (% mol)			
			CH_4	CH_2F_2	CH_3F	otros
$\text{S}_{2\text{R}}$	27	1.2	20	80	-	-
$\text{S}_{3\text{R}}$	92	4.2	9	91	-	-
$\text{S}_{4\text{R}}$	37	1.5	26	28	43	3

^a temperatura de reacción: 523 K, $\text{CFC}/\text{H}_2 = 1$

^b velocidad de reacción en $(\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}) \times 10^7$

^c CH_3Cl , CH_3F

^d CHF_3 , C_2H_6 , C_2H_4 y CH_3Cl

Los principales productos obtenidos en la hidrodechloración de CCl_2F_2 son CHClF_2 , CH_2F_2 y metano, con un total del 99% de los productos. Es importante destacar la alta selectividad

obtenida a $CHClF_2$ (entre 44 y 75%), a diferencia de otros resultados encontrados, en los que generalmente no se obtiene.

La influencia de la conversión en la selectividad fue estudiada variando la velocidad espacial. En la Tabla 24 se muestra que las selectividades se mantienen prácticamente constante para el $CHClF_2$ para S_{2R} y S_{3R} para conversiones de hasta el 50 %.

Tabla 24: Influencia de la conversión para la reacción de hidrodecloración de CCl_2F_2 sobre los catalizadores tipo perovskita.

catalizador	Conv.	Selectividad (%)			
		CH_4	CH_2F_2	$CHClF_2$	otros ^a
S_{2R}	1	3	22	75	-
	6	4	19	77	-
	17	6	22	72	-
S_{3R}	9	8	35	57	-
	27	7	39	54	-
	53	9	40	51	-
S_{4R}	13	20	35	44	1
	23	22	45	33	-
	48	18	60	21	1

^a CH_3F , CH_3Cl

Con el aumento de la cantidad de Pd aumenta la selectividad a CH_2F_2 , disminuyendo la de $CHClF_2$. Para el catalizador S_{4R} , la selectividad a CH_2F_2 aumenta hasta un 60 % con la conversión a expensas de la selectividad a $CHClF_2$, que desciende a un 21 %. La selectividad a metano se mantiene prácticamente constante.

Para la hidrodecloración de $CHClF_2$ los resultados en estado estacionario se muestran también en la Tabla 23. El principal producto para S_{2R} y S_{3R} es CH_2F_2 , con selectividades superiores al

80 %. Para el catalizador soportado S_{4R} el principal producto es CH₃F (un 43 %), obteniéndose también cantidades elevadas de CH₂F₂ y metano. el diferente comportamiento catalítico observado por un lado para S_{2R} y S_{3R} y para S_{4R} por otro se discutirá más adelante.

Las Fig. 35-37 muestran el efecto de la relación H₂/CHClF₂ durante la reacción de hidrodechloración de CHClF₂ para los catalizadores S_{2R}, S_{3R} y S_{4R}, respectivamente.

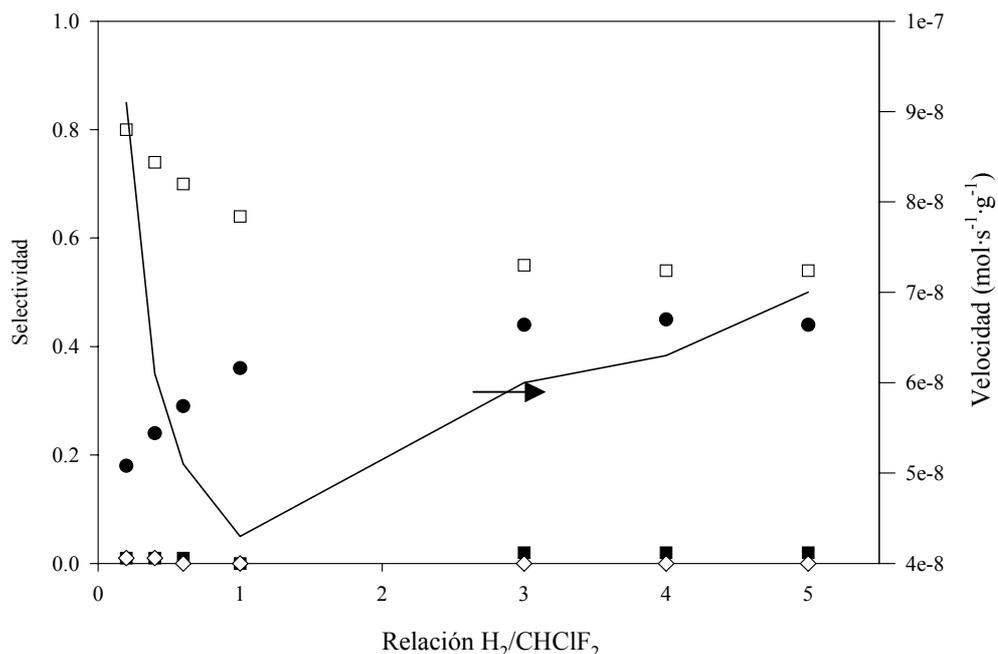


Fig. 35: Efecto de la relación H₂/CHClF₂ para el catalizador S_{2R}. (●) metano, (□) CH₂F₂, (■) CH₃F, (♠) otros, (—) velocidad.

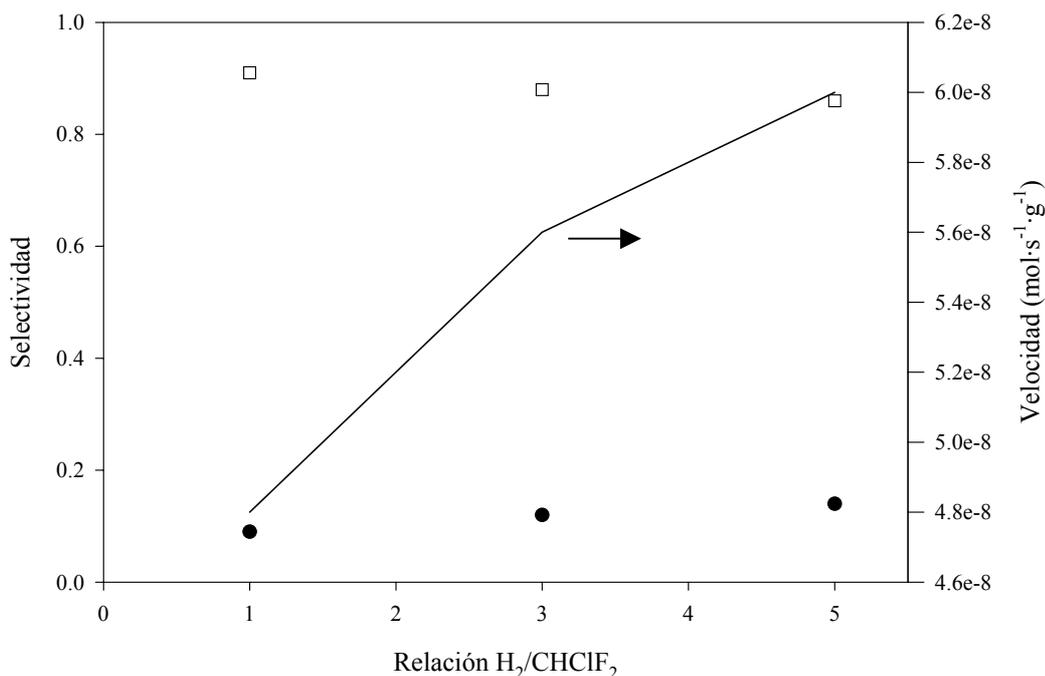


Fig. 36: Efecto de la relación $H_2/CHClF_2$ para el catalizador S_{3R} . (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (♫) otros, (—) velocidad.

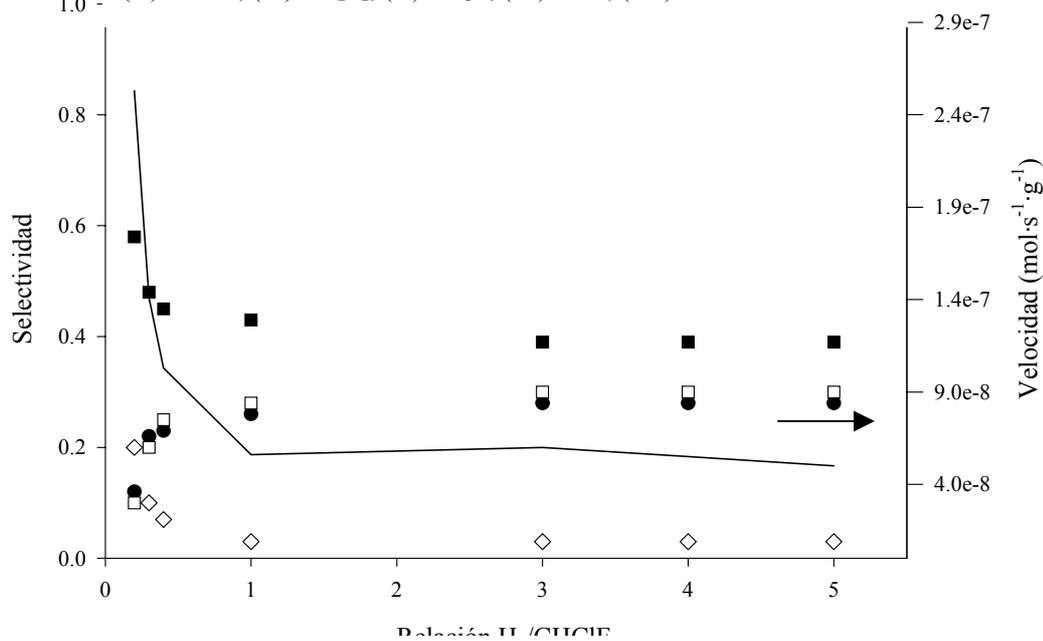


Fig. 37: Efecto de la relación $H_2/CHClF_2$ para el catalizador S_{4R} . (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (♫) otros, (—) velocidad.

Para el catalizador S_{2R} (Fig.35) la velocidad, al igual que en las hidrotalcitas de Pd, presenta un mínimo para relación $H_2/CHClF_2$ de 1. Ya se comentó que esto es debido la sistemática experimental seguida. El producto mayoritario es el CH_2F_2 en todo el rango de relación de reactivos estudiada ($> 50\%$, hasta un 80% a baja presión de H_2), observándose una

disminución con el aumento de la presión parcial de H_2 . Se obtienen también trazas de CH_3F , que no superan el 3 %.

Para el catalizador S_{3R} (Fig. 36) únicamente se estudió su comportamiento para relaciones $H_2/CHClF_2$ mayores de 1, obteniéndose selectividades de más del 80% en todo el rango, que disminuye ligeramente cuando aumenta la presión de H_2 . Únicamente se observa además metano, que obviamente aumenta su selectividad a medida que disminuye la de CH_2F_2 .

Para el catalizador S_{4R} (Fig. 37), los resultados obtenidos muestran que su comportamiento es completamente diferente a los anteriores. En este caso el producto mayoritario es CH_3F , que disminuye cuando aumenta la presión parcial de H_2 . El metano y el CH_2F_2 aumentan su selectividad al aumentar la relación $H_2/CHClF_2$, llegando a selectividades de en torno al 25 %. De los demás productos obtenidos, éstos disminuyen su selectividad a medida que aumenta la cantidad de H_2 en la alimentación.

También se estudió el efecto de la temperatura a alta relación de H_2 en la alimentación ($H_2/CHClF_2 = 4$). Los resultados se recogen en las Fig. 38-40.

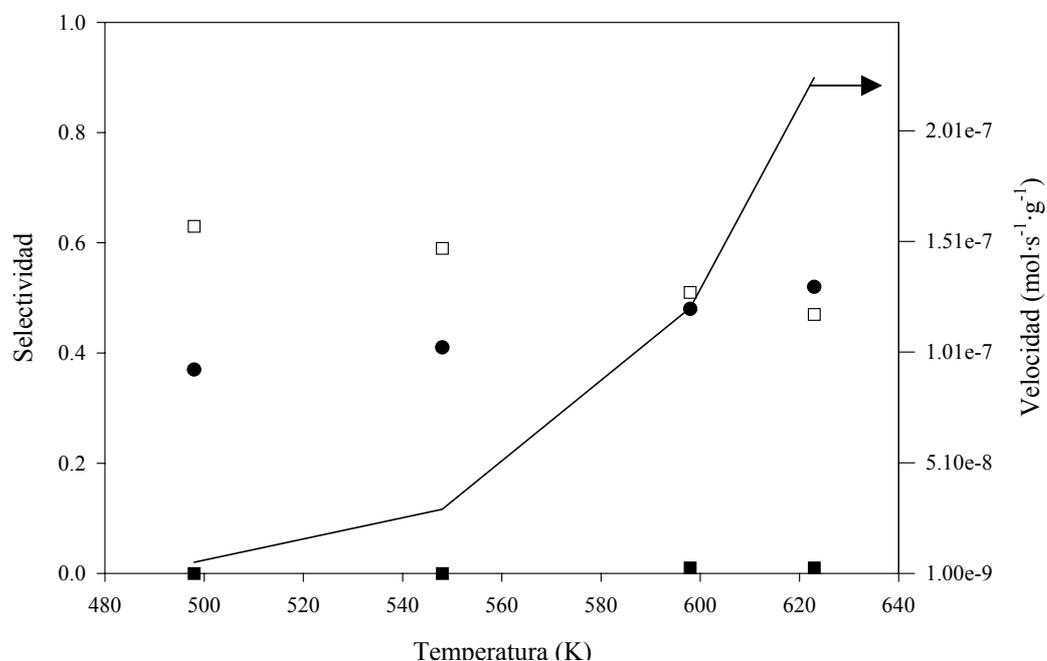


Fig. 38: Efecto de la temperatura en la reacción de hidrodecloración de $CHClF_2$ sobre S_{2R} . (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (—) velocidad.

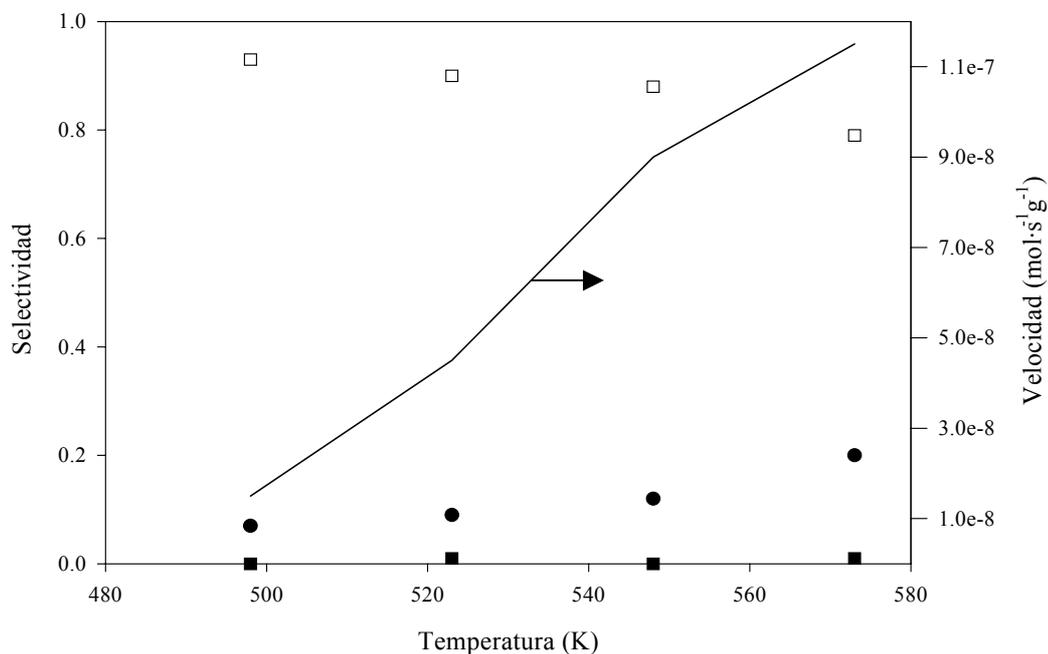


Fig. 39: Efecto de la temperatura en la reacción de hidrodechloración de $CHClF_2$ sobre S_{3R} . (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (—) velocidad.

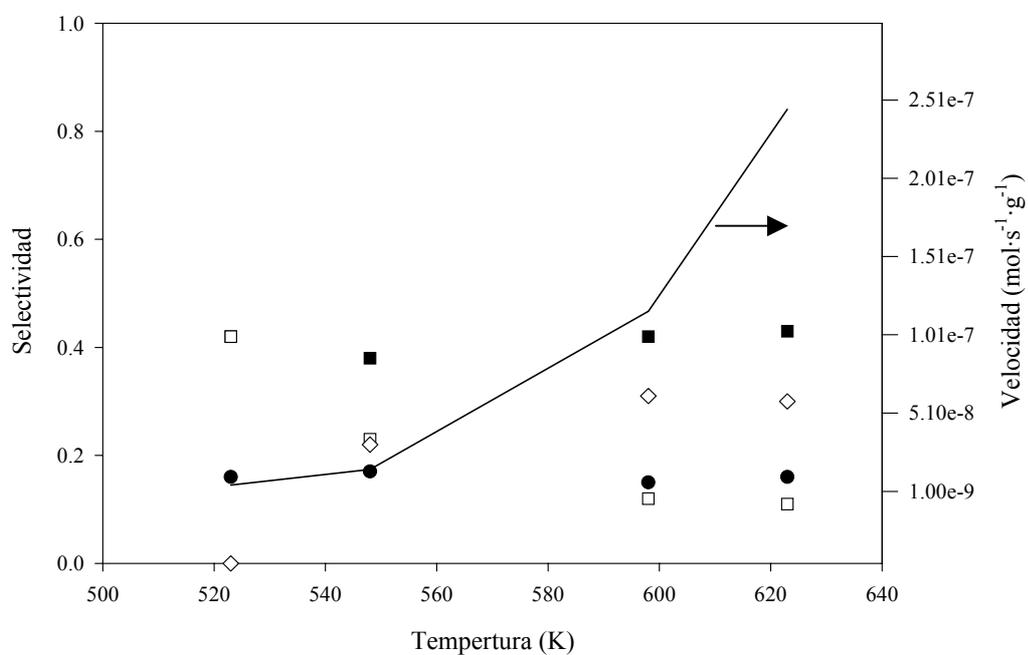


Fig. 40: Efecto de la temperatura en la reacción de hidrodechloración de $CHClF_2$ sobre S_{4R} . (●)metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (◊) otros, (—) velocidad

Los catalizadores S_{2R} y S_{3R} muestran un comportamiento similar cuando se aumenta la temperatura de reacción. En ambos casos, la selectividad a CH₂F₂ disminuye y la de metano aumenta. Esta variación es más observable para S_{2R}, que además presenta una menor selectividad a CH₂F₂ (entre 63 y 48 %) en el rango estudiado. La velocidad, como era de esperar, aumenta con la temperatura.

Para el catalizador S_{4R} nuevamente el comportamiento es completamente diferente. La selectividad a metano y CH₃F permanecen prácticamente constantes. Sin embargo, la selectividad a CH₂F₂ disminuye del 42 al 10 %, aumentando la selectividad a otros productos.

Después de la reacción, los difractogramas de XRD muestran cambios significativos en las fases cristalinas de los materiales, tal y como muestra la Fig. 41.

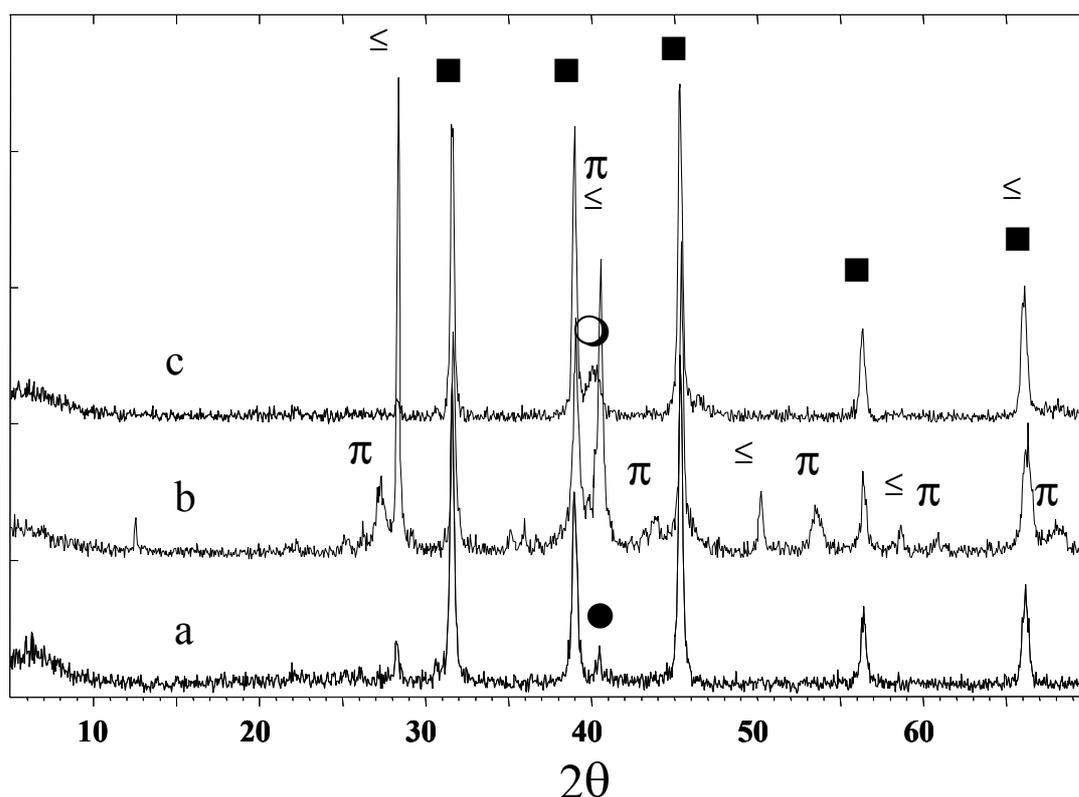


Fig. 41: Espectros de difracción de los catalizadores S_{2R} (a), S_{3R} (b) y S_{4R} (c) después de la reacción de hidrodecloración. (□) perovskita, (□) Pd, (□) KCl, (□) MgF₂, (□) PdC_x

Para el catalizador S_{3R} se observa una fase MgF_2 más cristalina y una nueva fase KCl . Esta última puede producirse en por la reacción de la fase KF , segregada de la estructura en el proceso de reducción, y el HCl generado en condiciones de hidrodechloración. Los catalizadores S_{2R} y S_{4R} muestran cantidades más pequeñas de esta fase. Posiblemente, para el S_{2R} esta fase sea menos importante debido a un menor contenido en Pd que S_{3R} , produciendo menos cantidad de KF en el proceso de reducción. Para el catalizador S_{4R} (y también para los otros dos) la fase KF puede quedar como impureza en el proceso de preparativa de los materiales

Junto a ella, para S_{3R} se detecta también una nueva fase PdC_x , aunque debido a la superposición de las líneas de difracción de KCl y MgF_2 en esa zona ($38-42^\circ$ en escala de 2θ) es prácticamente imposible elucidar si todo el Pd ha sido transformado en esta nueva fase. Para S_{2R} no se observa esta fase PdC_x mediante XRD. Para S_{4R} se observa un pico muy ancho en esa zona, y tampoco es posible determinar si existe o no la fase de PdC_x , que en este caso podría formarse únicamente en la superficie del catalizador y no ser detectable por XRD²⁹. Como ya se comentó en el capítulo anterior, esta fase se forma por reacción de las especies carbonadas en superficie, y ha sido propuesta como una fase activa en esta reacción. Sin embargo, la aparición de esta fase carburo no explica el diferente comportamiento de estos catalizadores.

El área metálica, medida por quimisorción de hidrógeno, es 0.2, 0.6 y 1.6 $m^2 g^{-1}$ para S_{2R} S_{3R} y S_{4R} respectivamente asumiendo $H/Pd_{iir} = 1$ (Tabla 23). Si además consideramos que esta reacción no está influenciada por la estructura^{22,23}, el comportamiento de estos catalizadores solamente es explicable teniendo en cuenta la naturaleza del soporte. Como ya se comentó en la introducción, es conocido que estas reacciones de hidrodehalogenación están muy influenciadas por el soporte. Para estos materiales se puede suponer que el diferente comportamiento podría ser atribuido a la diferente interacción entre el metal y el soporte.

Para tratar de esclarecer este punto, los catalizadores S_{3R} y S_{4R} se caracterizaron mediante FT-IR, utilizando CO como molécula sonda. En las Fig. 42 y 43 se muestran los resultados obtenidos a diferentes temperaturas de desorción. Los espectros fueron deconvolucionados a sus picos elementales según proponen Binet et al.²⁰, y así determinar la morfología de los catalizadores, que se detalla en la Tabla 25.

Las bandas de adsorción de CO son muy similares en ambos casos, observándose una mayor anchura para el catalizador soportado. Mediante la deconvolución a las cinco bandas elementales, tal y como proponen Binet et al.²⁰, y el cálculo de las áreas de cada pico, se puede determinar la proporción de caras metálicas cristalinas, resultados que están recogidos en la Tabla 26. Las bandas A₁ y A₂ se asignan normalmente a adsorción lineal en aristas y esquinas. La banda B se asigna a la adsorción del CO con simetría C_{2v} (dos enlaces a diferentes átomos de Pd) en las caras (100). Las bandas C y D se asignan a la adsorción en Pd(111), la primera con simetría C_{2v} y la segunda con simetría C_{3v}. Como se detalla en la Tabla 25, la diferencia entre estas caras no es muy significativa. Ya se comentó en la introducción que esta reacción no es sensible a la estructura, lo que unido a esa pequeña diferencia hace que podamos concluir que no es lo que determina el diferente comportamiento de estos catalizadores en la reacción de hidrodechloración.

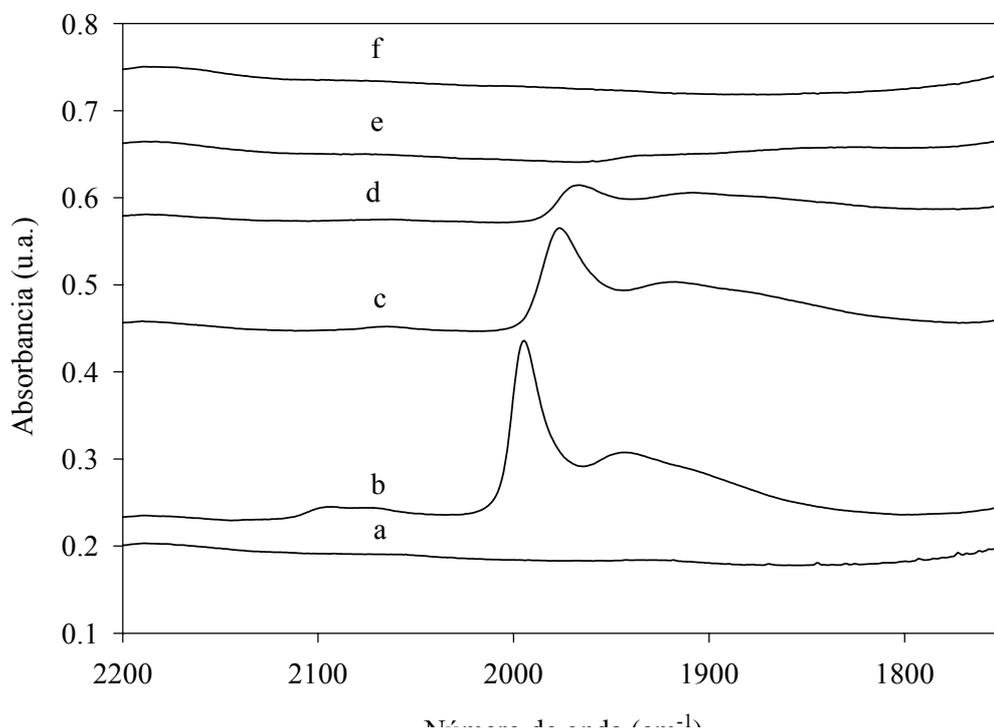


Fig. 42: Espectros FT-IR de adsorción de CO para el catalizador S_{3R}. Condiciones: (a) catalizador evacuado a vacío, (b) después de la adición de 10 Torr de CO a temperatura ambiente, (c) evacuado a temperatura ambiente, (d) evacuado a 323 K, (e) evacuado a 373 K, (f) evacuado a 423 K

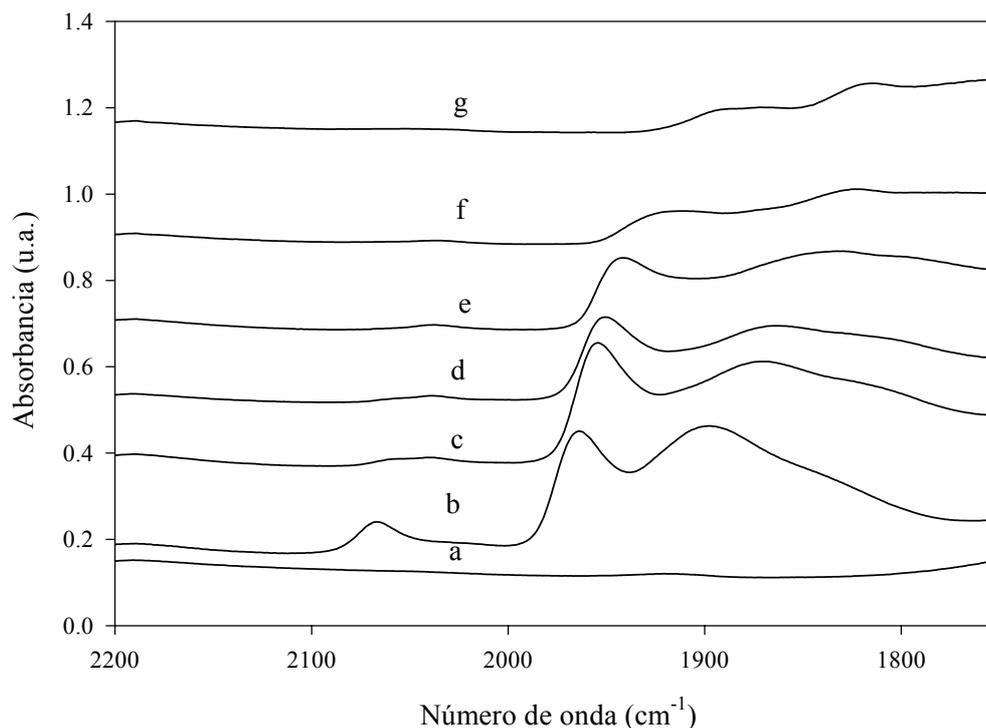


Fig. 43: Espectros FT-IR de adsorción de CO para el catalizador S_{4R} . Condiciones: (a) catalizador evacuado a vacío, (b) después de la adición de 10 Torr de CO a temperatura ambiente, (c) evacuado a temperatura ambiente, (d) evacuado a 323 K, (e) evacuado a 373 K, (f) evacuado a 423 K, (g) evacuado a 473 K

Tabla 25: Resultados FT-IR de adsorción de CO en S_{3R} y S_{4R}

Catalizador	A ₁	A ₂	B	C	D	Pd(100)/Pd(111)	T _{des} (K)
S_{3R}	2097	2074	1993	1961	1914	0.29	50
S_{4R}	2067	2045	1963	1911	1869	0.20	250

Frecuencias en cm^{-1}

En primer lugar es necesario destacar que en S_{4R} prácticamente solamente se detectan las bandas A₁ y A₂ a altas presiones de CO (10 Torr). Si bien esto podría indicar ausencia de adsorción, también puede ser debido a una interacción muy débil Pd-CO. Por otro lado, es conocido que una mayor dispersión de la fase Pd provoca un aumento en la proporción de aristas y esquinas²⁰, lo que no está muy de acuerdo con estas observaciones. Podría explicarse la ausencia de las bandas de adsorción lineal en S_{3R} teniendo en cuenta que la fase Pd puede estar decorada con especies “ $KMgF_x$ ”.

En segundo lugar, se observa un desplazamiento, a frecuencias más altas, entre 20 y 30 cm^{-1} en todas las bandas. Usualmente, estos desplazamientos se relacionan con la fortaleza del

enlace Pd-CO. Así, cuanto más fuerte es este enlace más se debilita el enlace CO, lo que hace disminuir la frecuencia de vibración. Una manera de disminuir la energía de este enlace es la retrodonación- π desde el Pd al orbital antienlazante $2\pi^*$ del CO. Esta retrodonación será más débil, y por tanto en enlace Pd-Co más débil, y de aquí una mayor frecuencia de vibración, cuanto menor sea la densidad electrónica del Pd. Por lo tanto, se puede concluir que el Pd del catalizador S_{3R} posee una menor densidad electrónica, que puede ser atribuida a una mayor fuerza electrón-atrayente para S_{3R} respecto a S_{4R} , o bien a una mayor proporción de especies “KMgF_x” en el entorno de las partículas de Pd en S_{3R} .

Para obtener una medida directa de la densidad electrónica del Pd se realizaron experimentos de XPS a los catalizadores frescos. Desafortunadamente, la presencia de K en estos materiales hace imposible esta medida, ya que una de las bandas secundarias de éste se superpone con la banda $3d$ del Pd. Aunque se intentó un tratamiento matemático de la señal, fue imposible obtener una deconvolución de los picos.

Es conocido que la reacción de hidrodecloración de CCl_2F_2 con catalizadores soportados de Pd está muy influenciada por la naturaleza del soporte^{12,35}. Se puede por tanto suponer que, a la vista de los resultados de la actividad catalítica y de caracterización, el diferente comportamiento de los catalizadores empleados en este capítulo puede ser interpretado desde el punto de vista de la diferente interacción metal-soporte obtenida según el método de síntesis de los precursores catalíticos.

Coq et al., en la hidrodecloración de CCl_2F_2 con Pd soportado en AlF_3 , obtienen como productos principales metano y CH_2F_2 , mientras que para la hidrodecloración de $CHClF_2$ sobre el mismo material obtienen metano y CH_3F . Sugieren, tal y como se comentó en la introducción, que el camino de reacción preferido es la eliminación de dos átomos de halógeno mediante la formación de especies CX_2 en superficie. Makkee et al.²⁸, en la hidrodecloración de CCl_2F_2 obtienen $CHClF_2$ utilizando Pd soportado en carbón con una selectividad del 40% introduciendo HCl en la corriente de alimentación en proporción HCl/CFC de 3.

Si comparamos las velocidades de reacción para la hidrodecloración de CCl_2F_2 y $CHClF_2$ en estado estacionario (Tabla 23), observamos que para S_{2R} las velocidades de reacción son muy

parecidas y para S_{3R} es de aproximadamente el doble para la hidrodecloración de CCl_2F_2 . Sin embargo, para el catalizador S_{4R} la velocidad es del orden de siete veces mayor para la hidrodecloración de CCl_2F_2 . Como se comentó en la introducción, las velocidades de reacción son del orden de 10 a 50 veces más lentas para los derivados monoclorados^{22,26,28}.

Si seguimos los mecanismos propuestos, en los que se postula un intermedio estable de tipo $^{**}CF_2$, los resultados obtenidos para estos catalizadores tipo perovskita no se ajustan a este comportamiento. Aún considerando la variante propuesta por Makkee et al., que atribuyen la alta selectividad a $CHClF_2$ a la reacción entre la especie CF_2^{**} y especies cloradas adsorbidas en superficie, el catalizador que presenta mayor conversión, y por tanto una mayor producción de HCl , debería ser el más selectivo a $CHClF_2$. Sin embargo, los resultados experimentales son completamente contradictorios con este supuesto. En este caso, el catalizador con menor actividad, el S_{2R} es el que presenta una mayor selectividad a $CHClF_2$, mientras que el catalizador S_{4R} , que presenta una mayor velocidad de reacción, es el que presenta una menor selectividad al producto de monodecloración.

A partir de nuestros resultados, podemos asumir que sobre los catalizadores tipo perovskita S_{2R} y S_{4R} la reacción más favorable es la que elimina un átomo de cloro en la superficie del catalizador, obteniendo altas selectividades a los productos de monodecloración (CCl_2F_2 a $CHClF_2$ y $CHClF_2$ a CH_2F_2 , respectivamente).

El diferente comportamiento de S_{2R} y S_{3R} por un lado y entre éstos y S_{4R} por otro en lo referente a la velocidad y la selectividad en las reacciones de hidrodecloración, puede ser explicado entonces teniendo en cuenta efectos geométricos y electrónicos. Ha sido propuesto con anterioridad que un factor clave que gobierna la selectividad es el efecto electrón-atrayente de, por ejemplo, especies AlF_x situadas en las proximidades de los sitios activos del Pd^{35} . Sobre estos materiales, la transformación de CCl_2F_2 (o $CHClF_2$) sigue un mecanismo de reacción consecutivo sobre las superficie, en el que la selectividad está determinada por la disponibilidad de especies monorradales de tipo $^{*}CClF_2$, $^{*}CHF_2, \dots$, a reaccionar con hidrógeno para posteriormente desorberse, o a experimentar una mayor dehalogenación hasta llegar, al final, a metano.

Esto queda ilustrado en la Fig. 44, en la que se presenta un esquema simplificado de reacción. La desorción de estas especies intermedias monorradicales estará más favorecida si su enlace con el Pd es más débil. Por otro lado, estas especies adsorbidas en superficie tienen un marcado carácter electrón atrayente, inducido por la electronegatividad de los halógenos. Teniendo esto en cuenta, un Pd de menor densidad electrónica promoverá más fácilmente la desorción reactiva de los primeros intermedios, que contienen más átomos de halógeno, en inhibiendo la formación de especies dirradicales de tipo $**CF_2$. Ésta podría ser la razón por la cual se obtienen los productos de monodehalogenación sobre el catalizador S_{3R} , que tiene, como se ha visto mediante la adsorción de CO, un mayor carácter electrón-deficiente.

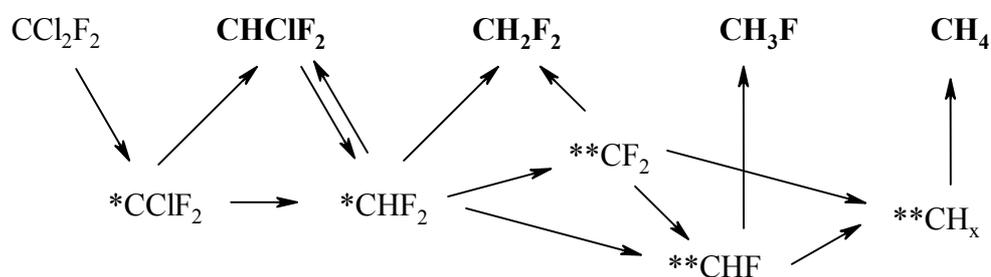


Fig. 44: Mecanismo de reacción simplificado para la hidrodechloración de CCl_2F_2 y $CHClF_2$ sobre catalizadores de Pd soportados en estructuras tipo perovskita $KMgF_3$

PEROVSKITAS NaMgF_3

Como se comentó en el capítulo anterior, las perovskitas KMgF_3 presentan alta selectividad al producto deseado CH_2F_2 en la reacción de hidrodecloración de CHClF_2 .

Para estudiar el efecto que pudiera tener el catión alcalino, se prepararon perovskitas NaMgF_3 (neighborita) mediante el método de coprecipitación a temperatura ambiente explicado anteriormente. La perovskita NaMgF_3 cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo puntual *Pbnm*. Es de esperar que los materiales preparados con Pd, $\text{NaMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$, tengan un comportamiento similar a las $\text{KMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$ en lo referente a la estructura y morfología.

Los materiales se prepararon siguiendo la misma metodología que para las perovskitas fluoradas de Pd y K, sustituyendo en la etapa del ataque al gel con HF el KOH por NaOH. Estos materiales son más solubles en agua, por lo que el proceso de lavado ha de ser mucho más cuidadoso. Se preparó un material de fórmula $\text{NaMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$ con una carga de Pd del 6 % (material N_1). También se impregnó el soporte NaMgF_3 con $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (material N_2) para comparar el efecto de los precursores. Esta última fue calcinada a 623 K en flujo de 1 ml s^{-1} de aire (material N_{2C}).

Los catalizadores se obtuvieron mediante la reducción de N_1 y N_{2C} en flujo de 1 ml s^{-1} de H_2/Ar al 5%, siguiendo una rampa de 1 K min^{-1} hasta 623 K, donde se mantuvo una isoterma durante 2 h. (catalizadores N_{1R} y N_{2R}).

Las áreas BET de los precursores N_1 y N_{2C} son muy bajas, inferiores a $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e incluso no es posible su medición fiable por los métodos estándar de adsorción de nitrógeno. Las isotermas obtenidas pueden clasificarse como tipo II según la clasificación de IUPAC, correspondientes a materiales macroporosos o no porosos, en los que el área sólo es atribuible a los espacios entre partículas. Esto indicaría que el método de preparación no es el adecuado para la obtención de porosidad en estos materiales.

En la Tabla 26 se detallan los resultados obtenidos mediante la caracterización de los precursores por XRD, y los espectros se reproducen en las Fig. 45 y 46 (espectros a).

Tabla 26: Caracterización por XRD de N_1 y N_{2C}

precursor	fases	Tamaño PdO ^a (nm)
N_1	NaMgF ₃ , PdO	6.0
N_{2C}	NaMgF ₃ , PdO	27.3

^a Utilizando la ecuación de Scherrer

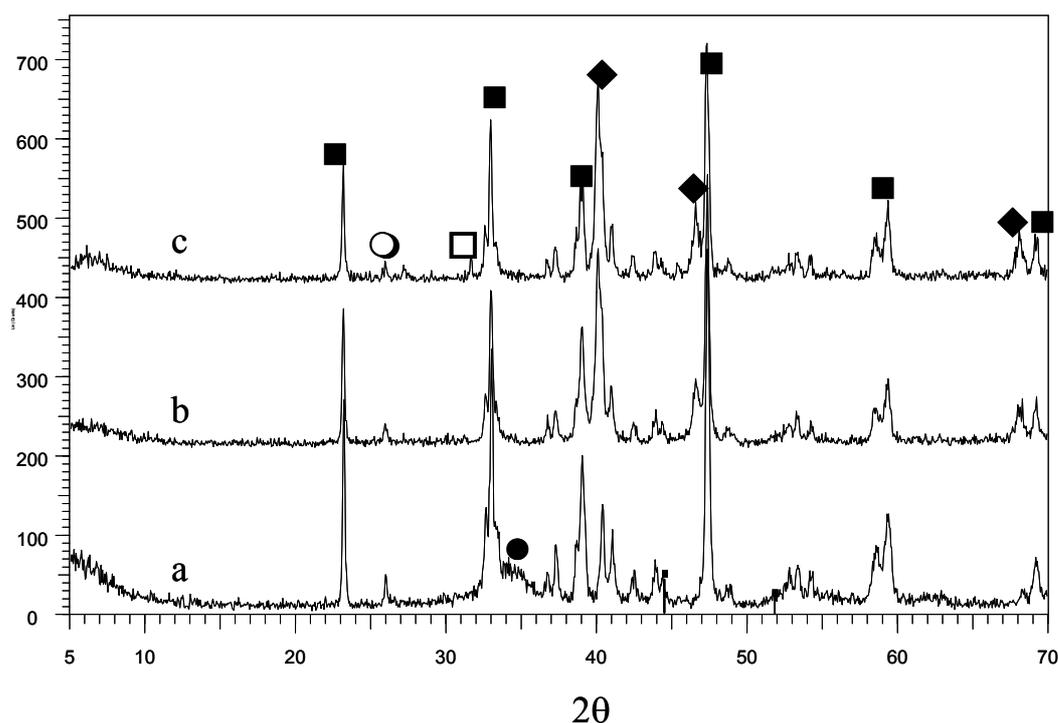


Fig. 45: Espectros de difracción para el catalizador $NaMg_{1-x}Pd_xF_3$ (N_1). (a) precursor, (b) catalizador (c) catalizador usado. , (■) NaMgF₃, (●)PdO, (◐) Pd, (○) MgF₂, (□) NaCl.

Cuando se preparó la perovskita $NaMgF_3$ sin Pd se observó mediante XRD la formación de una única fase perovskita. En cambio, cuando se preparó con Pd (material N_1) se observan dos fases, $NaMgF_3$ y PdO, al igual que para el precursor soportado N_{2C} (espectros a de las Fig. 45 y 46). Para el soportado, después de la calcinación, se observa un tamaño más grande para el PdO que para el precursor obtenido por coprecipitación. En ambos casos, este hecho puede estar relacionado con la baja área superficial observada. Para el obtenido por el método de coprecipitación, a diferencia del $KMg_{1-x}Pd_xF_3$, la aparición de esta fase indica que además de estar poco disperso, es muy posible que la cantidad introducida en la estructura sea mínima, y que no se forme la estructura perovskita. El hecho de que el Na^+ sea más pequeño que el K^+

(0.102 frente a 0.138 nm)⁶⁹ podría explicar que el Pd no pueda acomodarse tan fácilmente en la estructura, lo que unido a que no es estable en coordinación octaédrica hace que en este caso sea difícil la inserción de éste en la estructura.

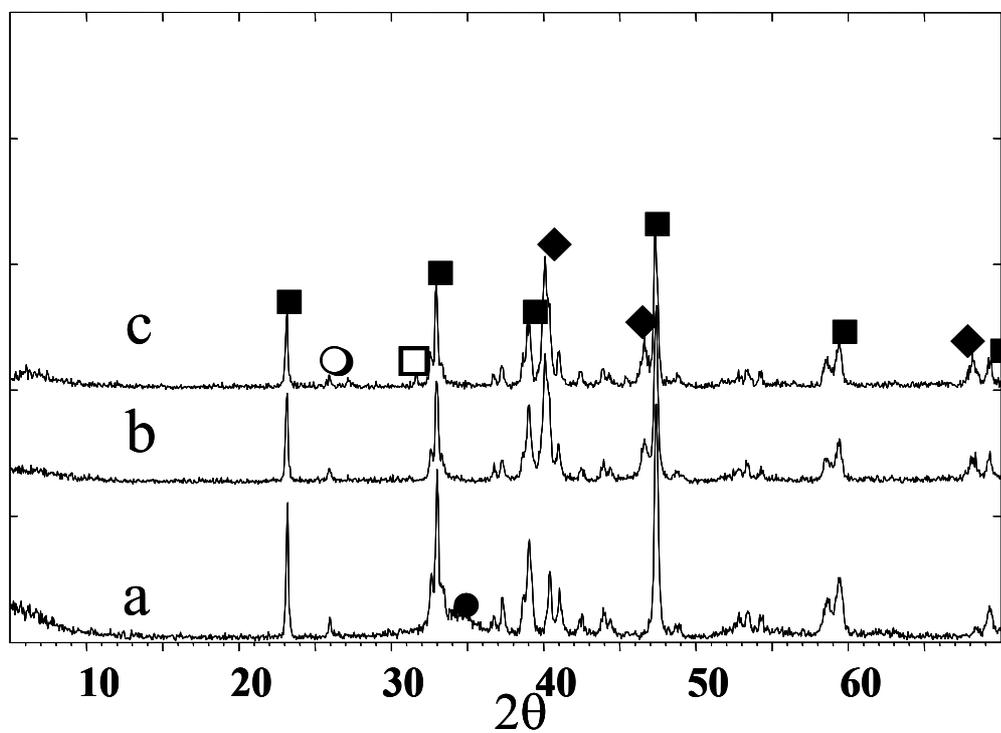


Fig. 46: Espectros de difracción para el catalizador Pd/NaMgF_3 (N_2). (a) precursor, (b) catalizador (c) catalizador usado. , (■) NaMgF_3 , (●) PdO , (◆) Pd , (○) MgF_2 , (□) NaCl .

Estos materiales son estables térmicamente en atmósfera inerte, ya que no se observaron pérdidas de peso entre 393 y 873 K. Mediante FT-IR no se observaron las bandas de absorción correspondientes al H_2O (3450 y 1650 cm^{-1}).

Para determinar la reducibilidad de estos compuestos, se realizaron estudios de TPR. Los resultados se muestran en las Fig. 47 y 48.

Solamente se observa, al igual que para los materiales con estructura tipo perovskita KMgF_3 , un pico negativo de desorción de hidrógeno. El mínimo en los picos desorción se sitúan en 330.5 K para N_1 y 332.6 para N_{2C} . Ya se comentó que estos resultados pueden ser atribuibles a la fácil reducción del PdO en estos materiales, debido al procedimiento experimental utilizado, y la consecuente formación de la fase β - PdH . La temperatura de descomposición de esta fase se ha estimado está entre 323 y 333 K⁸⁷. Como en el caso anterior, la temperatura de

descomposición de esta fase para el precursor obtenido por precipitación es ligeramente mayor que para el precursor obtenido por impregnación del soporte.

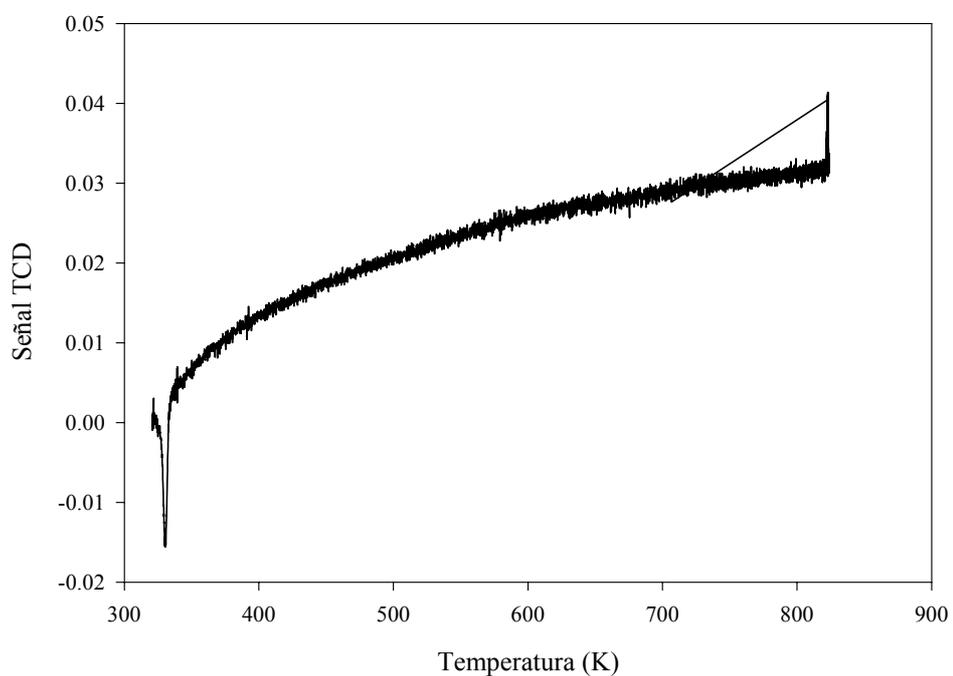


Fig. 47: Perfil de TPR del precursor N₁.

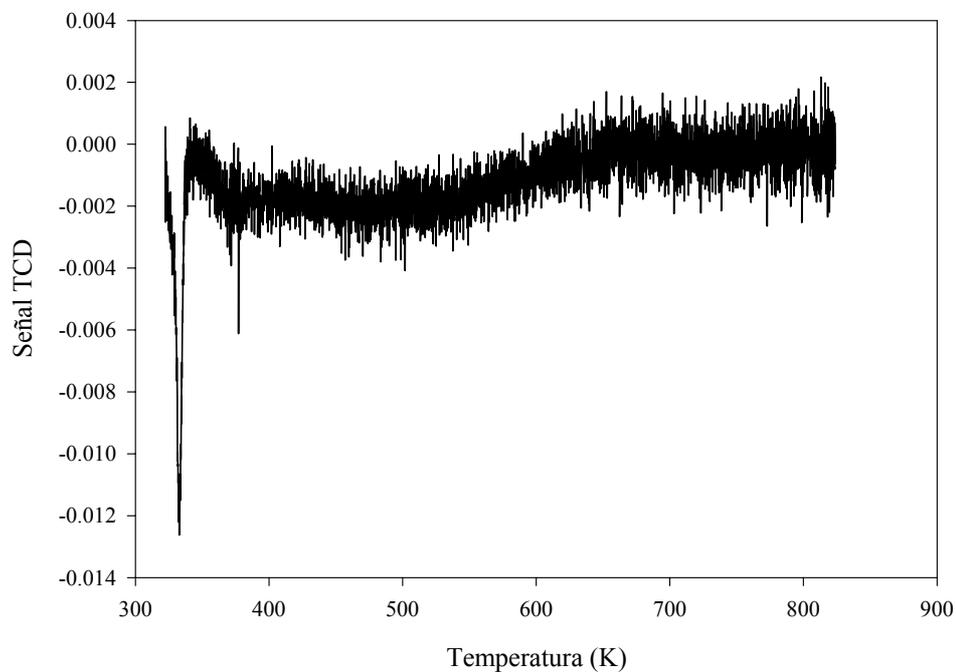


Fig. 47: Perfil de TPR del precursor N_{2c}.

Los resultados obtenidos mediante la caracterización de los catalizadores por XRD se muestran en la Tabla 27 y en las Fig. 45 y 46 (espectros b).

Tabla 27: Caracterización de los catalizadores frescos

Catalizador	N _{1R}	N _{2R}
Fases (XRD)	Pd, NaMgF ₃	Pd, NaMgF ₃
Área metálica (m ² g ⁻¹ catalizador)	n.m.	0.022
Tamaño de partícula de Pd (nm), XRD ^a	34	41.5
Dispersión (XRD)	0.037	0.029
Tamaño de partícula de Pd (nm), quimisorción H ₂ ^b	n.m.	13.75
Dispersión (quimisorción de H ₂)	n.m.	0.08

^a Utilizando la ecuación de Scherrer

^b $dp = 1.1/D$ (D = dispersión)

^c n.m.= no medible

Las fases identificadas después de la reducción son NaMgF₃ y Pd metálico. Se observa un aumento de los tamaños de cristal de Pd respecto a sus precursores PdO para ambos catalizadores. Los tamaños de cristal para Pd son de 34 nm para N_{1R} y de 41.5 nm para N_{2R}. Este aumento del tamaño puede estar relacionado con la baja área BET observada y, en el caso de N_{1R}, además procesos de sinterización ya que el aumento de tamaño es muy elevado. No es posible identificar para ninguno de los dos catalizadores otras fases tales como MgF₂ o NaF, lo cual confirmaría que hay pocas probabilidades de que el Pd esté introducido en la estructura en el precursor N₁.

Las áreas metálicas, calculadas por quimisorción de H₂, son muy bajas, y en el caso de N_{1R} no es posible su medición por el método de quimisorción de H₂. La medida de dispersión calculada mediante XRD indica que el catalizador N_{1R} tiene una fase Pd más dispersa que el catalizador N_{2R}. Esta diferencia puede explicarse por el diferente método de preparación utilizado para cada uno de los materiales. teniendo en cuenta que en este caso el Pd es muy posible que no esté introducido en la estructura, la reducción no implicaría que se segregen de la fase perovskita los fluoruros de Mg y Na, que podrían decorar esta fase metálica haciendo disminuir el área efectiva.

Los resultados para la hidrodechloración de CHClF_2 presentan en las Fig. 49-51 para $\text{N}_{1\text{R}}$ y las Fig. 52-54 para $\text{N}_{2\text{R}}$.

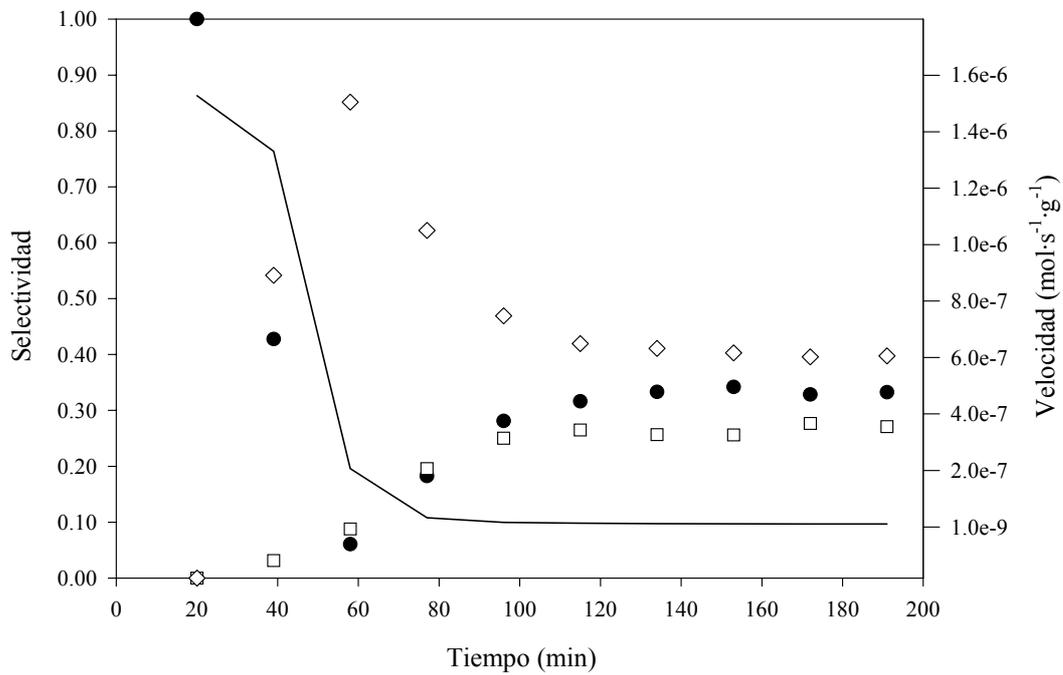


Fig. 49: Evolución de la actividad con el tiempo para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre el catalizador $\text{N}_{1\text{R}}$ a 473K. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (◇) otros, (—) velocidad

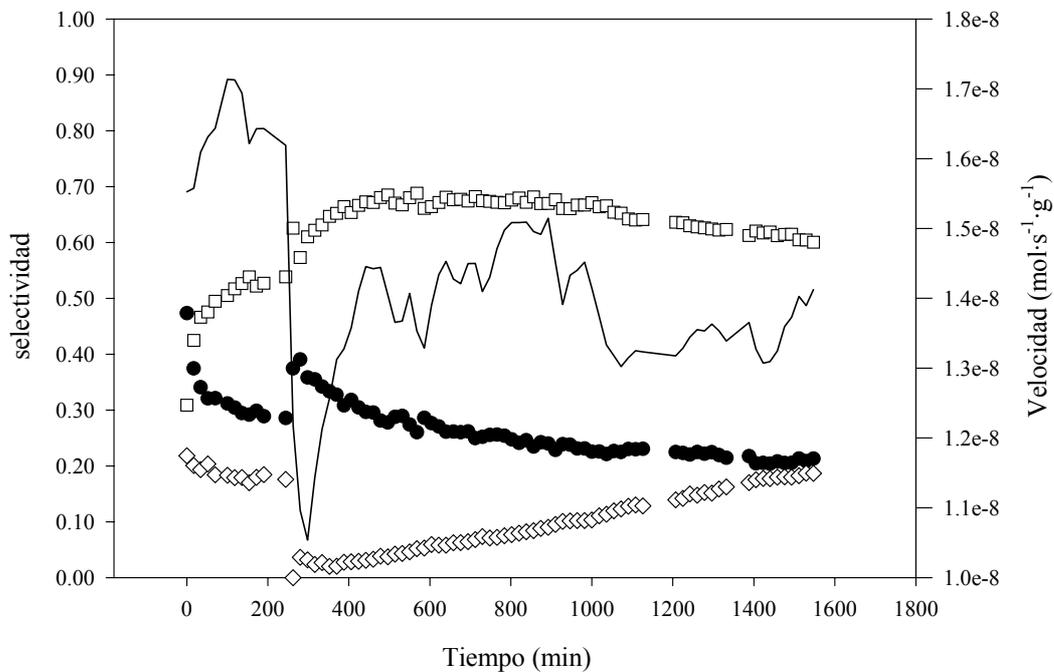


Fig. 50: Evolución de la actividad con el tiempo para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre el catalizador $\text{N}_{1\text{R}}$ a 493 K. (●)metano, (□) CH_2F_2 , (◇) otros, (—) velocidad

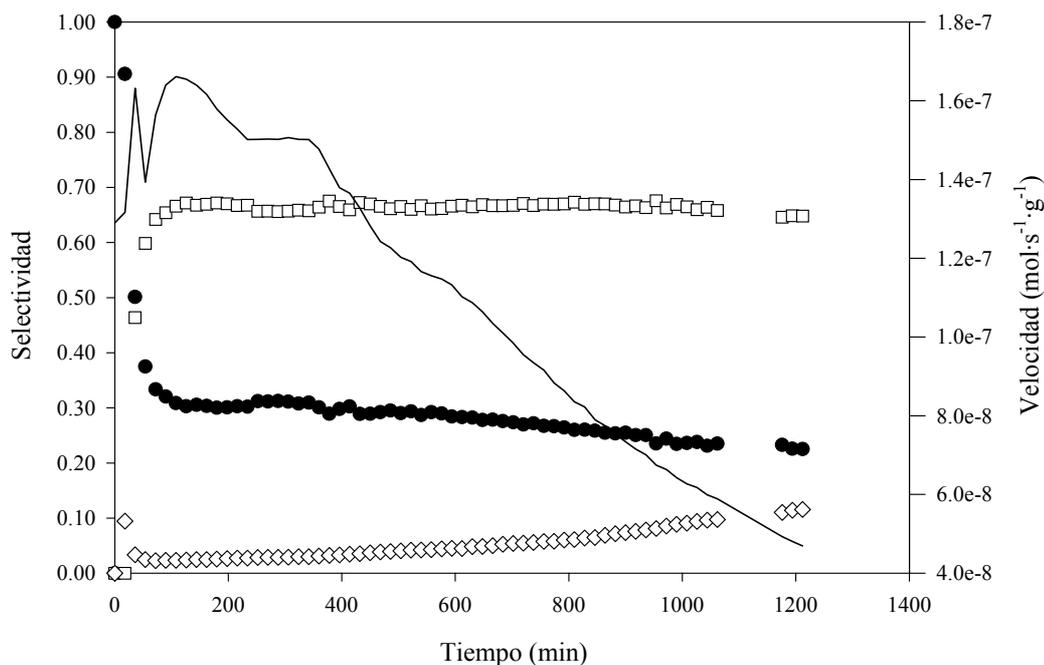


Fig. 51: Evolución de la actividad con el tiempo para la hidrodecloración de CHClF_2 sobre el catalizador $\text{N}_{1\text{R}}$ a 573 K. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (⋄) otros, (—) velocidad

En las Fig. 49-51 se muestran los resultados de actividad catalítica para la hidrodecloración de CHClF_2 a distintas temperaturas sobre el catalizador $\text{N}_{1\text{R}}$, con una composición de la alimentación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ de 1. En las primeras horas de reacción a 473 K se observa una fuerte desactivación, disminuyendo la velocidad tres órdenes de magnitud (de 10^{-6} a 10^{-9} $\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$). En los primeros momentos el producto mayoritario es metano y otros productos (principalmente dímeros), obteniéndose muy poca cantidad de CH_2F_2 , que va aumentando a medida que transcurre el tiempo, disminuyendo la selectividad a otros productos.

El aumento de temperatura a 493 K (Fig. 50) hace que la velocidad se incremente en un orden de magnitud, hasta aproximadamente 10^{-8} $\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$. Un aumento de temperatura hace que se las selectividades experimenten cambios significativos. La selectividad a CH_2F_2 aumenta con el tiempo hasta situarse entre un 70-80 %, mientras que por el contrario la selectividad a metano y a otros productos disminuye.

Aumentando nuevamente la temperatura a 573 K se produce inicialmente un aumento de la velocidad, también de aproximadamente un orden de magnitud (hasta 10^{-7} $\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$). Posteriormente la velocidad va disminuyendo hasta 4×10^{-8} $\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ al cabo de 20 h. de tiempo de reacción. En lo referente a las selectividades, en los primeros momentos se obtiene

metano como único producto, que disminuye rápidamente hasta un 30 % aproximadamente. La selectividad a CH_2F_2 aumenta en correspondencia a la disminución de metano, manteniéndose en torno a 65 % a partir de las dos primeras horas. La selectividad a otros productos aumenta lentamente hasta llegar a un 10 % a las 20 h. de reacción.

Para el catalizador $\text{N}_{2\text{R}}$, a 523 K y con una relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ de 1 (Fig. 52), la velocidad experimenta un descenso, de 2.7×10^{-8} a 1.7×10^{-8} . Las selectividades se mantienen, a diferencia de $\text{N}_{1\text{R}}$, bastante estables durante el tiempo. La selectividad a CH_2F_2 tiene una paulatina disminución del 80 al 70 % en 40 h de reacción, aumentando la cantidad de otros productos de un 5 a un 20 %. La selectividad a metano disminuye de un 17 a un 12 % en el mismo período.

En estado estacionario a 523 K se modificó la composición de la alimentación, cuyos resultados se muestran en la Fig. 53. La velocidad aumenta a medida que aumenta la presión parcial de H_2 , siendo esta aumento más acusado a relaciones $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ menores de 1. La selectividad a metano se mantiene prácticamente constante en todo el rango de composiciones de alimentación estudiado, situándose en torno al 10 %. La selectividad a CH_2F_2 también aumenta cuando aumenta la cantidad de hidrógeno en la alimentación, disminuyendo la cantidad de otros productos. Para estos últimos, a partir de relaciones de 1 y superiores se mantienen constantes, con valores en torno a un 70% para CH_2F_2 y de un 20 % para otros productos.

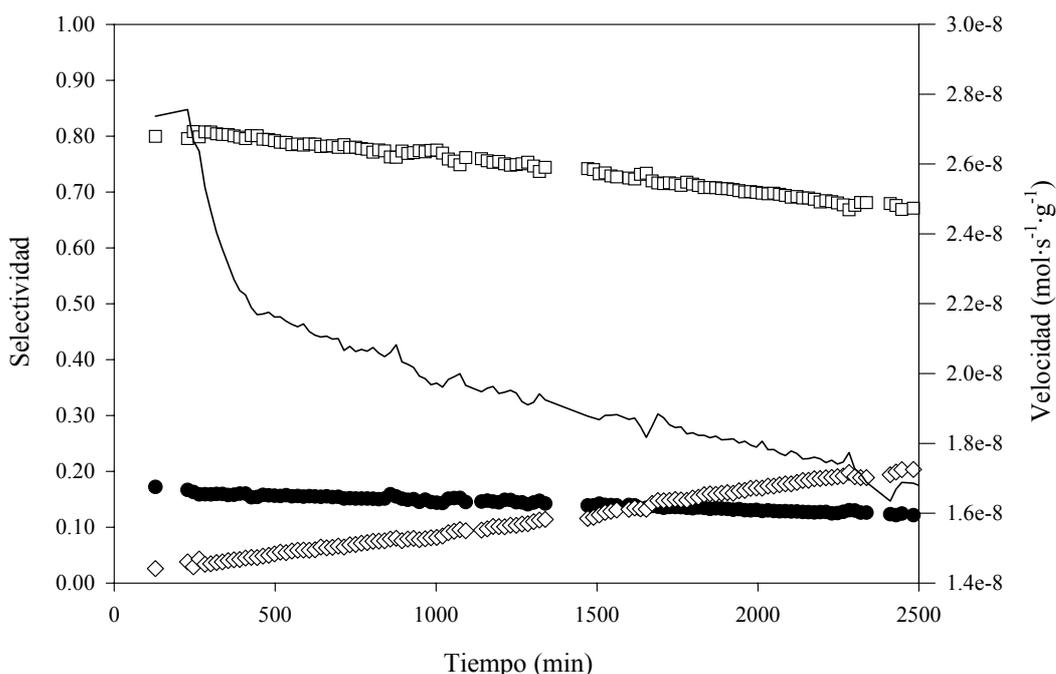


Fig. 52: Evolución de la actividad con el tiempo para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre el catalizador $\text{N}_{2\text{R}}$ a 523 K. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (◊) otros, (—) velocidad

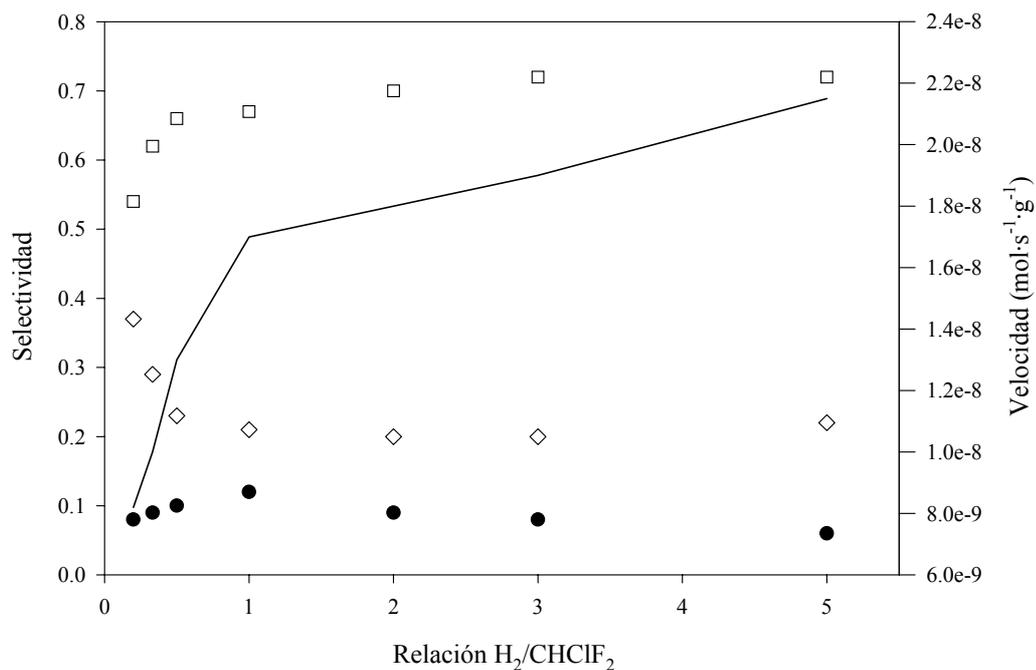


Fig. 53: Efecto de la composición de la alimentación en la hidrodechloración de CHClF_2 sobre el catalizador $\text{N}_{2\text{R}}$ a 523 K. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (◇) otros, (—) velocidad.

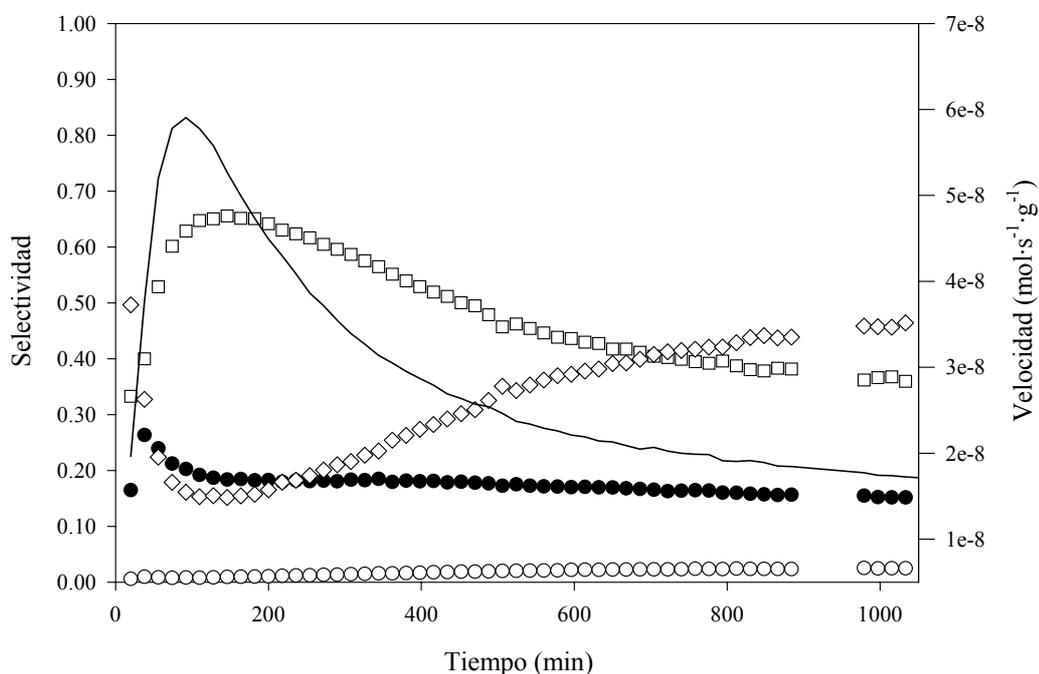


Fig. 54: Evolución de la actividad con el tiempo en la hidrodechloración de CHClF_2 sobre el catalizador $\text{N}_{2\text{R}}$ a 573 K. (●) metano, (○) etano, (□) CH_2F_2 , (◇) otros, (—) velocidad

El aumento de la temperatura de reacción a 573 K con una relación de $H_2/CHClF_2$ provoca un aumento temporal de la velocidad hasta un máximo de $6 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (Fig. 54). Posteriormente la velocidad va disminuyendo, de manera más intensa al principio, hasta disminuir a $10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Esta variación en la velocidad va acompañada de cambios en la selectividad. Para CH_2F_2 , se produce un aumento inicial hasta alcanzar el 70 %, produciéndose luego una paulatina disminución hasta *ca.* 40 %. Paralelamente, hay una disminución de la selectividad a otros productos a tiempos de reacción bajos, que aumentan a medida que disminuye la selectividad a CH_2F_2 , situándose ésta en cerca del 50 %. La selectividad a metano experimenta una disminución inicial en las dos primeras horas, para continuar disminuyendo lentamente a lo largo del tiempo. A la vez, va apareciendo etano como producto secundario, alcanzando conversiones de un 4 % después de 45 h. de reacción.

Los difractogramas de XRD de los catalizadores usados se muestran en las Fig. 45 y 46 (espectros c).

En ambos catalizadores se observan las fases Pd y $NaMgF_3$, tal y como era de esperar. El tamaño de la partícula de Pd disminuye en ambos casos (de 34 a 30 nm para N_{1R} y de 41.5 a 37 nm para N_{2R}). Esta disminución ya se comentó en la introducción^{37,40} que puede ser debida a la acción del HCl generado durante la reacción. Se observa además una fase NaCl, de muy baja intensidad para ambos catalizadores. Esta fase, al igual que en los materiales tipo perovskita $KMgF_3$, puede haberse producido por la reacción del HCl producido durante la reacción con NaF no eliminado durante la preparación de los materiales. No se observa, para ninguno de los dos catalizadores, la presencia de la fase PdC_x . Esto podría ser debido al elevado tamaño de partícula, por lo que esta fase solamente se formaría a nivel superficial y no sería detectable por XRD.

La baja actividad observada para estos materiales puede ser atribuida a sus bajas áreas metálicas. Comparando las velocidades de reacción de N_{1R} y de N_{2R} a 573 K, se observa que ésta es unas 5 veces mayor para N_{1R} . Esto podría ser explicado en términos de densidad electrónica del Pd. En lo referente a las selectividades, a esta temperatura el comportamiento es similar a las perovskitas $KMgF_3$, en las que el catalizador obtenido por coprecipitación presenta una mejor selectividad a CH_2F_2 , y el obtenido por impregnación una mejor selectividad a CHF_3 .

En la Fig. 55 se muestran los espectros de FT-IR del catalizador $\text{N}_{2\text{R}}$, utilizando CO como molécula sonda. Se intentó también caracterizar con esta técnica el catalizador $\text{N}_{1\text{R}}$, sin embargo no fue posible debido a que este material es opaco a la radiación infrarroja.

Los resultados obtenidos para las bandas B, C y D son 1991 , 1937 y 1900 cm^{-1} , muy parecidas a las obtenidas para el catalizador obtenido a partir de $\text{KMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$.

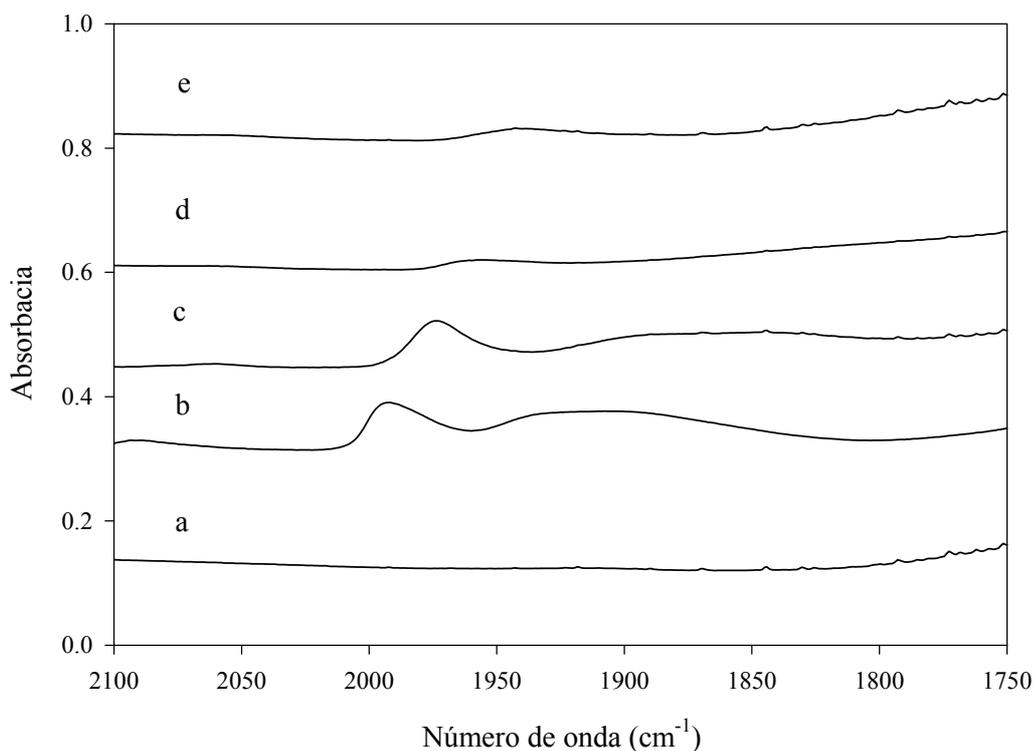


Fig. 55: Espectros de adsorción de CO para el catalizador N_2 . (a) activado a 10^{-6} Torr, (b) CO adsorbido a 10 Torr y 298 K, (c) evacuado a 10^{-6} Torr y 298 K, (d) evacuado a 323 K, (e) evacuado a 373 K.

La progresiva disminución de la velocidad de reacción puede ser explicada teniendo en cuenta dos factores. En primer lugar, la formación de una fase PdC_x a nivel superficial, ya que esta fase se cree es menos activa para estas reacciones de hidrodechloración, aunque más selectiva²⁹. En segundo lugar, la formación de la fase NaCl , que podría ir decorando la superficie activa durante la reacción.

PEROVSKITAS KMgNiF_3

Es conocido que el Ni y el Mg son isomorfos, esto es, presentan estructuras cristalinas de idéntica estructura, variando únicamente los parámetros de celda. Además, por su radio iónico muy similar (0.072 nm para Mg y 0.069 para Ni)⁶⁹ pueden intercambiarse en sus posiciones en prácticamente todo el rango de composiciones en multitud de compuestos sólidos.

El Ni ya fue ensayado en este trabajo utilizando como soporte carbón activo. Como los resultados obtenidos con los materiales tipo perovskita fueron muy satisfactorios, se decidió probar la actividad catalítica del Ni utilizando estos soportes. El efecto del Mg podría ser beneficioso tanto para la selectividad como para la actividad en la reacción de hidrodecloración.

Los materiales se prepararon siguiendo la misma metodología que para los demás compuestos tipo perovskita, coprecipitando los hidróxidos de Ni y Mg y realizando el ataque con HF en presencia de la cantidad estequiométrica de KOH. Se preparó un material de fórmula $\text{KMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_3$ con una carga de Ni del 10 % (K_1) y otro con una carga de Ni del 20 % (K_2)

Los catalizadores se obtuvieron mediante la reducción de K_1 y K_2 en flujo de 1 ml s^{-1} de H_2/Ar al 5%, siguiendo una rampa de 1 K min^{-1} hasta 673 K, donde se mantuvo una isoterma durante 2 h. (catalizadores K_{1R} y K_{2R}).

Las áreas BET obtenidas para estos materiales son de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para K_1 y de $44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para K_2 . Las isotermas pueden clasificarse en el tipo IV de la IUPAC, correspondiente a materiales mesoporosos. El tamaño de poro que presentan ambos materiales es de aproximadamente 300 Å, ya en la zona alta de mesoporo. Estas áreas son muy parecidas a las obtenidas para los materiales de tipo KMgF_3 .

Los espectros de difracción para los precursores se representan en la Fig. 56. En ambos casos se observan las fases perovskita, KMgF_3 , KNiF_3 o KMgNiF_3 , muy cristalinas. Para el material con mayor contenido en Ni se observa además una fase amorfa Ni(OH)_2 . La aparición de esta fase indica que la estructura KMgNiF_3 no se obtiene como única fase. No fue posible

determinar mediante tratamiento matemático del difractograma el contenido relativo de las distintas perovskitas. Se puede pensar que para el material con menor carga de Ni también se obtiene $\text{Ni}(\text{OH})_2$, posiblemente muy dispersa y no observable por XRD.

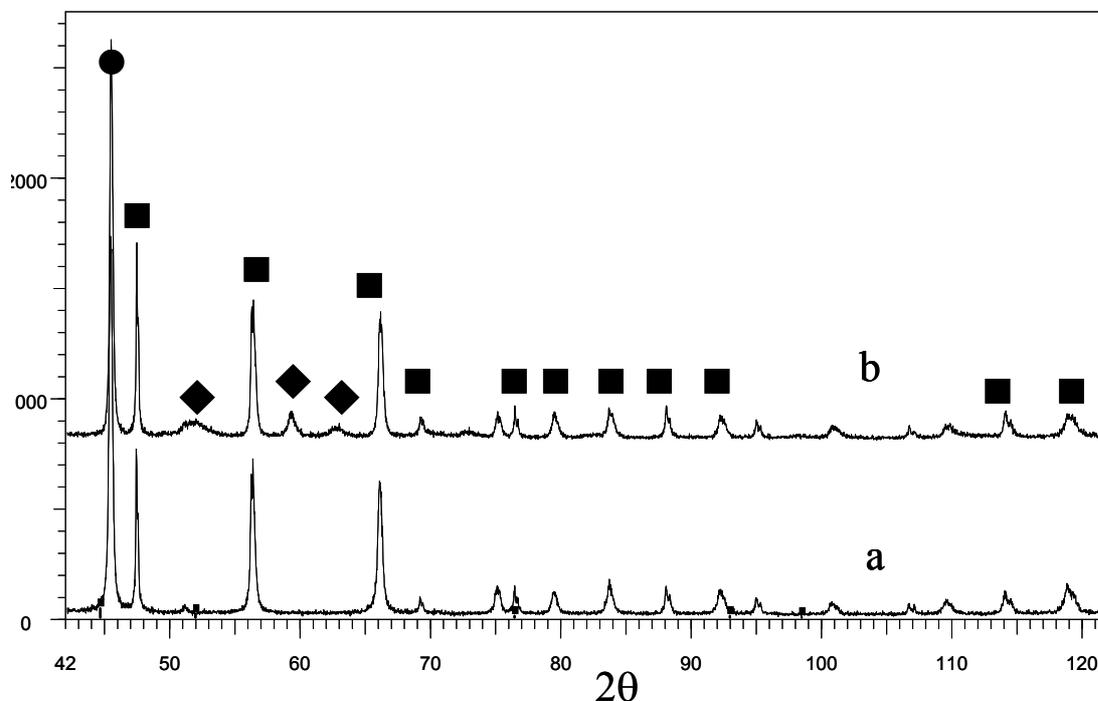


Fig. 56: Espectros de difracción para los precursores catalíticos K_1 (a) y K_2 (b). (■) $\text{KMgF}_3/\text{KNiF}_3$, (●) Si (patrón interno), (◆) $\text{Ni}(\text{OH})_2$

En las Fig. 57-58 se representan los gráficos de TPR de ambos materiales, en escala de tiempos. Tanto en K_1 como en K_2 se observan dos picos de consumo de hidrógeno, que implica dos tipos distintos de especies Ni^{2+} . El primero situado en torno a 673 K, y el segundo está situado en 787 K para K_1 y en 829 K para K_2 . Si además comparamos la intensidad relativa de los picos, se observa que para K_1 el primer consumo de H_2 es menor, mientras que para K_2 la situación es la contraria. Esto puede ser relacionado con la fases observadas mediante XRD. Para el K_1 no se observa fase $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y el primer pico de reducción es más pequeño que el segundo. Para K_2 se observa la fase amorfa (más fácilmente reducible) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por XRD, obteniéndose un mayor pico de reducción a menor temperatura. El TPR de K_1 muestra además un hombro a mayor temperatura. Éste puede ser debido a la presencia de mezcla de fases KNiF_3 y KMgNiF_3 , cuya presencia no es descartable por XRD. Es conocido que la presencia de Mg aumenta la temperatura de reducción del NiO^{88} , por lo que se puede pensar que el pico más importante corresponde a la reducción de la KNiF_3 y el hombro

corresponde a la reducción de KMgNiF_3 . Para K_2 a parece una cola en el pico a 829 K que puede ser interpretado en los mismos términos.

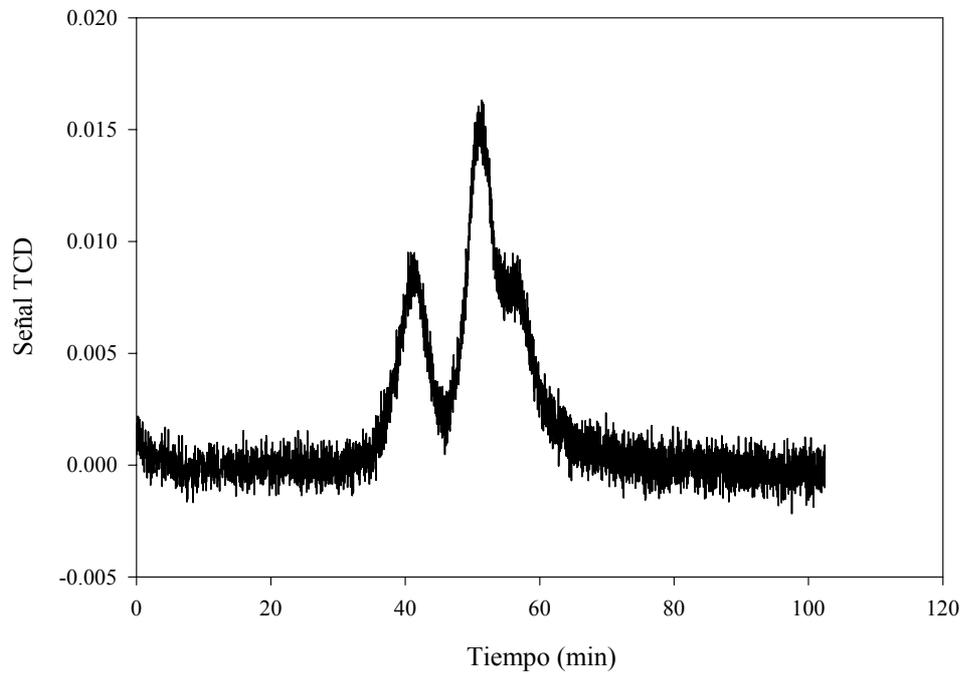


Fig. 57: Perfil TPR para la reducción de K_1 en función del tiempo.

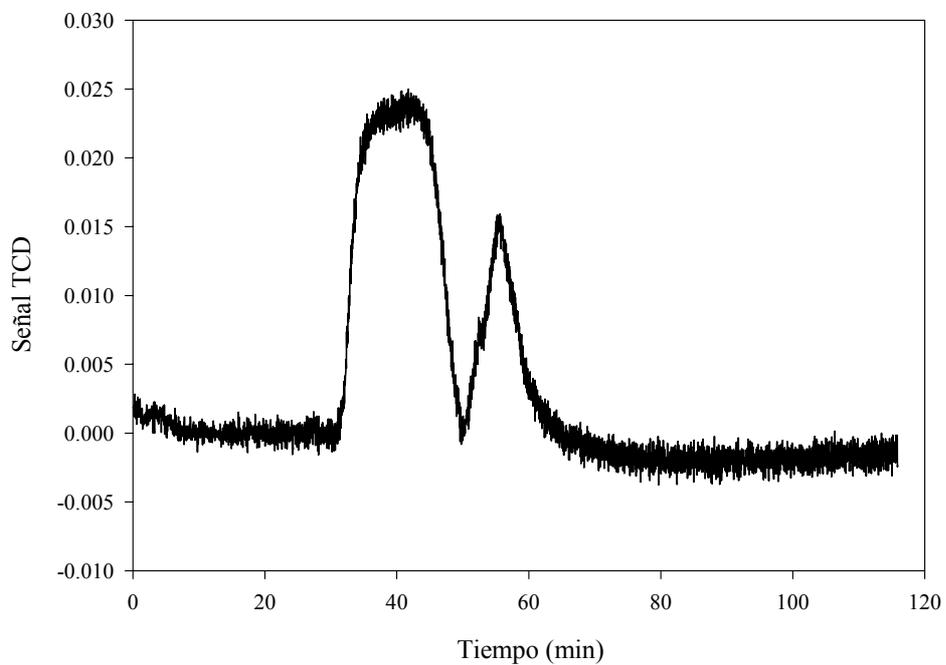


Fig. 58: Perfil TPR para la reducción de K_1 en función del tiempo.

Se puede decir por tanto que el método de síntesis empleado no es utilizable en la síntesis de KMgNiF_3 . Cuando se intentó sintetizar un material tipo perovskita que sólo contuviera Ni, se obtuvo únicamente una fase $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lo que está de acuerdo con los resultados observados por XRD y TPR cuando se trata de perovskitas fluoradas de Ni-Mg.

Los catalizadores se caracterizaron por quimisorción de H_2 . Los resultados se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28. Caracterización de los catalizadores frescos

Catalizador	K_{1R}	K_{2R}
Área metálica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0.68	1.02
Dispersión (%)	2.05	1.53

El área es más pequeña para K_1 , y con una mayor dispersión que K_2 . Teniendo en cuenta que la temperatura de reducción empleada fue de 673 K, no todo el níquel está reducido, tal y como muestran los TPR. Según esto, el área metálica de K_1 debería ser aún menor, ya que la cantidad de Ni metálico también es menor. Sin embargo, una mayor dispersión de éste explicaría que el área metálica sea, en relación a K_2 , más alta de lo esperado.

En las Fig. 59-60 se muestran los resultados de actividad catalítica para K_1 a 573 y 623 K para la hidrodechloración de CHClF_2 en función de la composición de la alimentación.

La velocidad se comporta de manera similar a los demás catalizadores, presentando un mínimo a relaciones $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ de *ca.* 1. Como se ha comentado anteriormente, este comportamiento está relacionado con la metodología experimental seguida y con el mecanismo de reacción.

En cuanto a las selectividades a 573 K (Fig. 59), la correspondiente a CH_2F_2 se mantiene prácticamente constante (entre un 20 y un 30 %), con un ligero aumento a medida que aumenta la presión parcial de H_2 . La selectividad a metano también aumenta con la presión parcial de H_2 , manteniéndose prácticamente constante cuando la relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ es mayor de 2. La selectividad a CHF_3 y otros productos disminuye con la presión de hidrógeno, lo que puede sugerir que la formación de estos productos está relacionada.

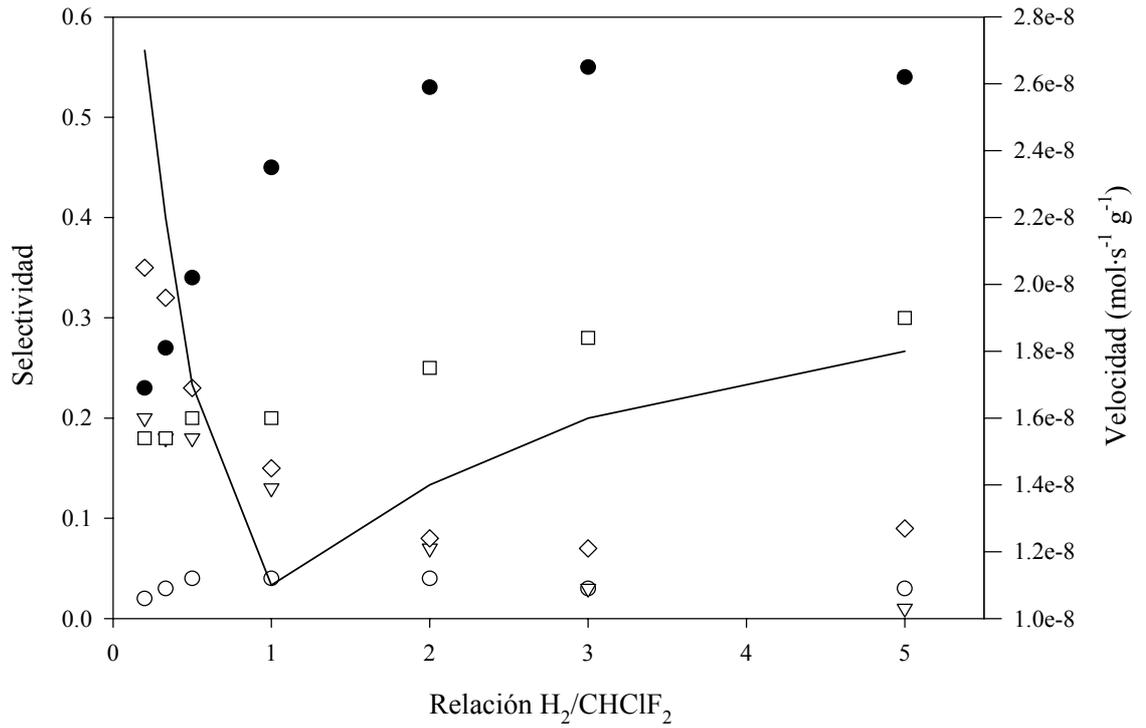


Fig. 59: Efecto de la relación $H_2/CHClF_2$ sobre K_1 a 573 K. (●) metano, (○) etano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (♣) otros, (—) velocidad

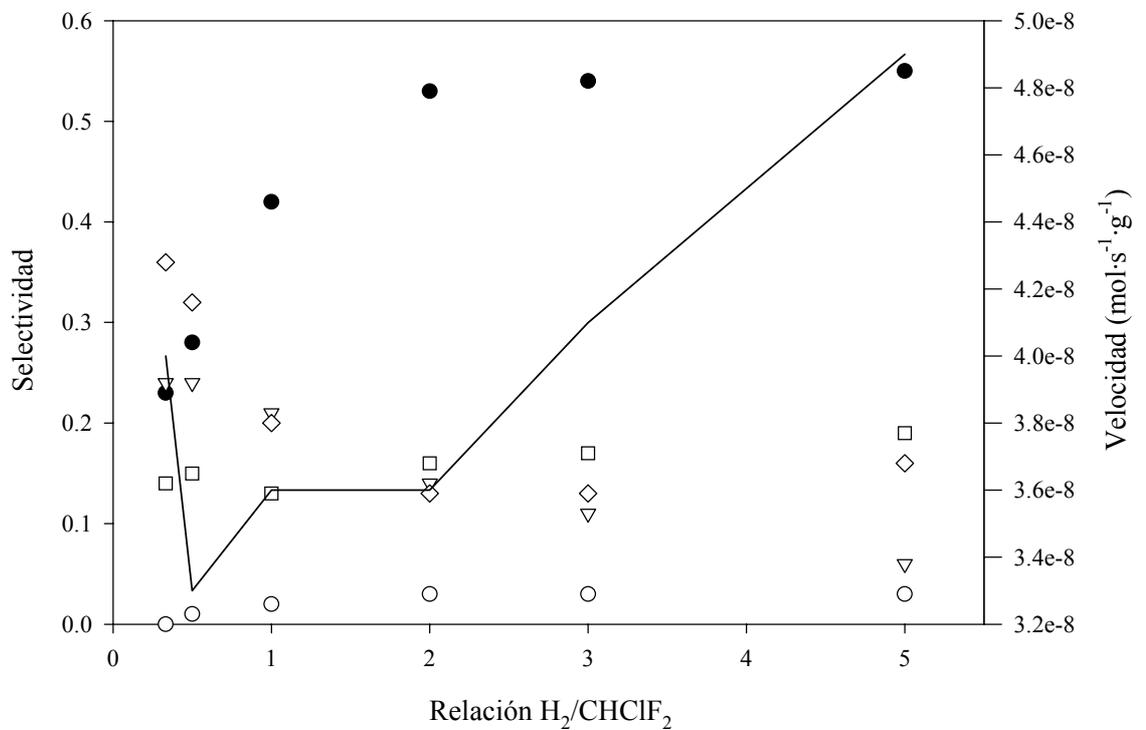


Fig. 60: Efecto de la relación $H_2/CHClF_2$ sobre K_1 a 623 K. (●) metano, (○) etano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (♣) otros, (—) velocidad

Un aumento de temperatura a 623 K (Fig. 60) provoca, como era de esperar, un aumento de la velocidad en un factor de aproximadamente 3. Las selectividades tienen un comportamiento parecido a esta temperatura, obteniéndose menor cantidad de CH_2F_2 (entre el 15 y el 20 %), aumentando la selectividad a CHF_3 y a otros productos.

En las Fig. 61-62 se muestran los resultados obtenidos para la hidrodecloración de CHClF_2 a 573 y 623 K sobre el catalizador K_2 .

La velocidad tiene el mismo comportamiento, aumentando en un orden de magnitud al aumentar la carga de Ni en el catalizador. La selectividades tienen una evolución similar en función de la composición de la alimentación, aunque en este caso se obtiene una mayor selectividad a metano (en torno al 70 %), disminuyendo el resto de los productos. El aumento de temperatura, al igual que en el caso anterior, provoca una disminución en la selectividad a CH_2F_2 , aumentando la de CHF_3 y otros productos.

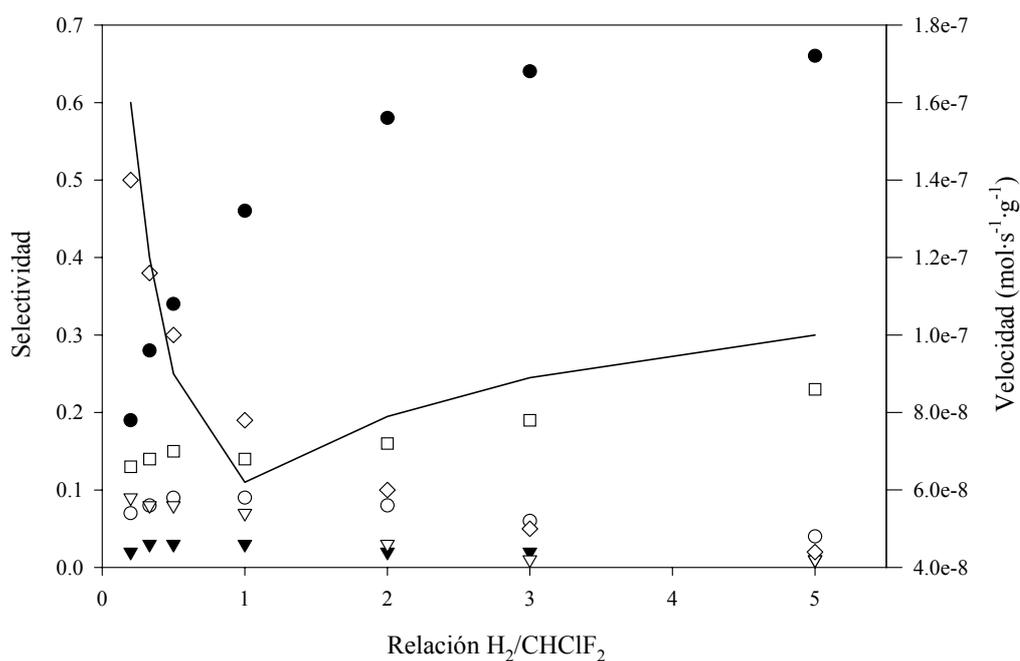


Fig. 61: Efecto de la relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ sobre $\text{K}_{2\text{R}}$ a 573 K. (●) metano, (○) etano, (θ) propano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (♣) otros, (—) velocidad

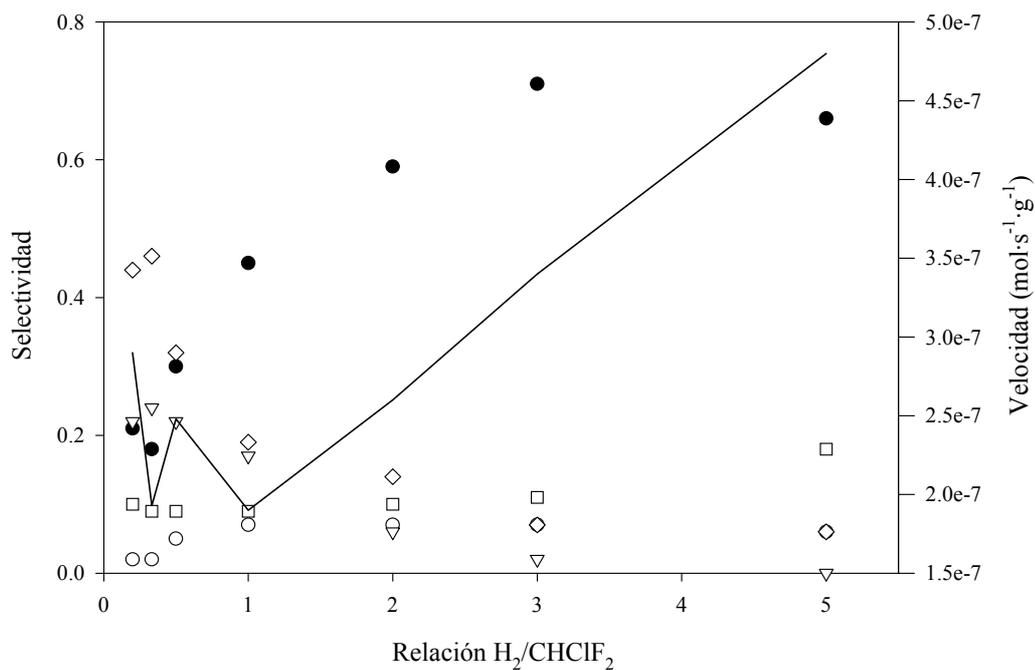


Fig. 62: Efecto de la relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ sobre $\text{K}_{2\text{R}}$ a 623 K. (●) metano, (○) etano, (◐) CHF_3 , (◑) CH_2F_2 , (◒) otros, (—) velocidad

Los resultados de la caracterización por XRD después de la reacción se muestran en la Fig. 63. Aparecen diferencias importantes entre ambos catalizadores, que se comentan a continuación.

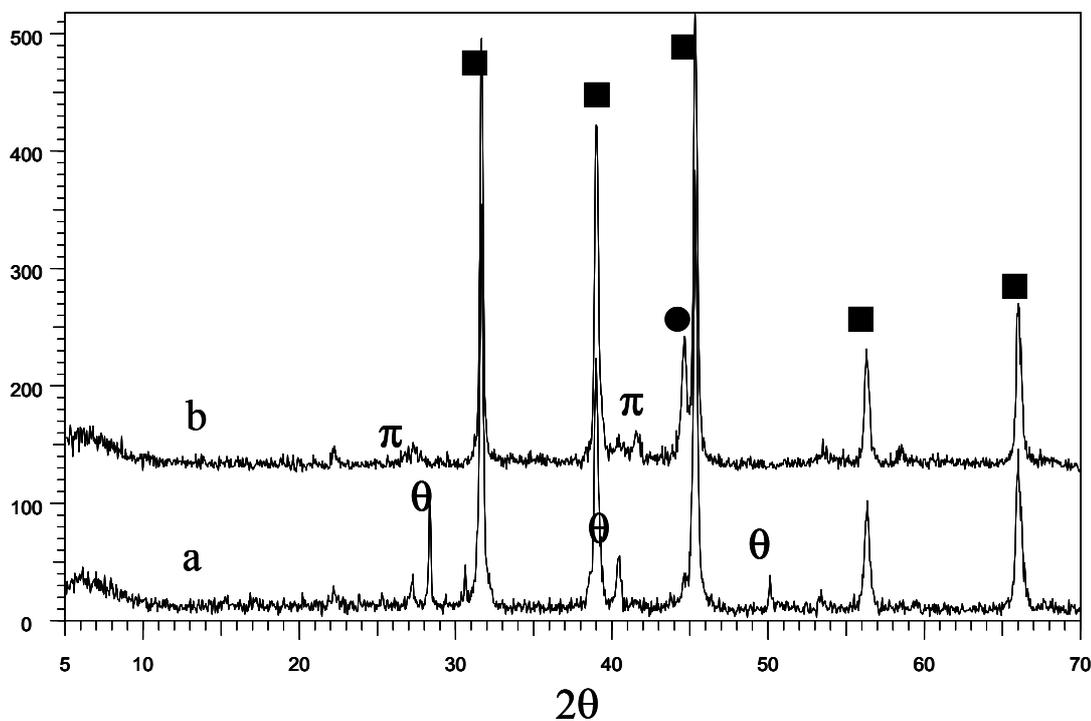


Fig. 63: Espectros de difracción para los catalizadores usados $\text{K}_{1\text{R}}$ (a) y $\text{K}_{2\text{R}}$ (b). (■) $\text{KMgF}_3/\text{KNiF}_3$, (θ) KCl , (π) MgF_2 , (●) Ni

Tanto en K_{1R} como en K_{2R} se conserva la estructura perovskita $KMgF_3$ (o $KNiF_3$). También aparece en ambos casos una fase MgF_2 , no muy importante. Para K_1 aparece una fase KCl , que al igual que en los materiales tipo perovskita $KMgF_3$ podría formarse por la segregación del material, aunque en este caso la aparición de estas fases podría estar más relacionada con la preparación de los materiales.

La difracción correspondiente al Ni aparece en ambos difractogramas, siendo mucho más intensa para K_2 . La intensidad de los picos de XRD está relacionada con la cantidad en la muestra. Ya que los picos de la perovskita muestran una intensidad similar, podemos concluir que para K_2 hay una mayor cantidad de Ni metálico, con un tamaño de partícula similar, y de aquí una mayor área.

Esta diferencia en la cantidad de metal activo explicaría la diferencia de velocidad de reacción (unas 10 veces mayor para K_2). Por otro lado, la presencia de la fase KCl podría hacer disminuir la actividad para K_1 . La pequeña diferencia de selectividades entre ambos (mayor relación metano CH_2F_2 para K_2) puede explicarse en función de la velocidad teniendo en cuenta los resultados obtenidos para catalizadores de Ni soportados en carbón activo, en los que un aumento de la conversión (y por tanto de la velocidad) aumenta la selectividad a metano.

FLUORUROS DE Mg

El MgF_2 (sellaita) tiene una estructura tipo rutilo (TiO_2) deformada, perteneciente al grupo puntual $P42/mnm$ (Fig. 64). El Mg tiene en esta estructura coordinación octaédrica, mientras que el F está coordinado a tres cationes Mg^{2+} .

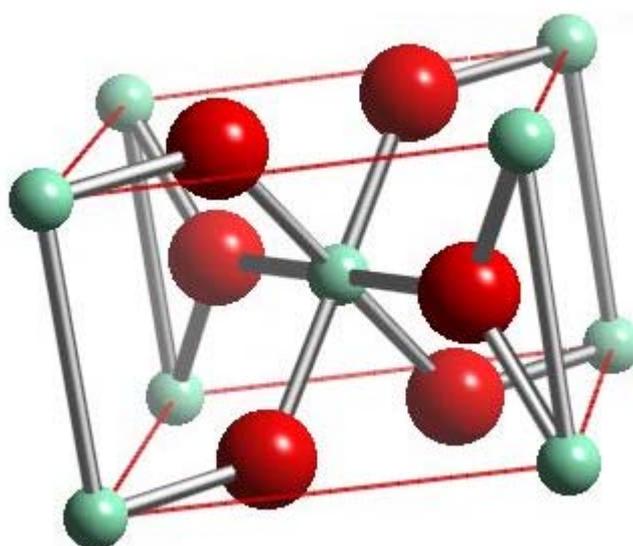


Fig. 64: Celda unidad del MgF_2 . (★) Mg, (●) F

El MgF_2 fue utilizado como soporte para Pd por Karpinski et al.⁸⁹ en la hidrodechloración de CFC-12, obteniendo buenos resultados a HFC-32. Sin embargo, no ha sido ensayado en la hidrodechloración de HCFC-22. Partiendo de los resultados obtenidos para los materiales tipo perovskita KMgF_3 , se pensó que sería posible introducir el paladio en la estructura de la sellaita. De hecho, el PdF_2 también presenta una estructura cristalina tipo rutilo, en la que el Pd^{2+} ocupa posiciones en coordinación octaédrica⁹⁰.

Los materiales se prepararon siguiendo el método de coprecipitación a baja temperatura. Se sintetizó un material con una carga de Pd del 6 % coprecipitando una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 10$, atacándolo posteriormente con una disolución

de HF hasta alcanzar pH neutro (precursor M_1). El soporte MgF_2 se sintetizó precipitando una disolución de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $pH = 10$, obteniendo un gel de $Mg(OH)_2$, que se filtró y lavó. El precipitado se suspendió en H_2O y se fue adicionando gota a gota una disolución de NH_4F 1 M, hasta alcanzar pH neutro. Este soporte se impregnó con una disolución de $Pd(acac)_2$ para conseguir una carga del 6 % (precursor M_2).

El precursor M_2 se calcinó en flujo de 1 ml s^{-1} de aire siguiendo un rampa de temperatura de 1 K min^{-1} hasta 623 K, donde se mantuvo isoterma durante 2 h (M_{2C}).

Los catalizadores se obtuvieron por reducción de los precursores M_1 y M_{2C} en flujo 1 ml s^{-1} de H_2/Ar al 5 %, siguiendo la secuencia de temperaturas anterior (catalizadores M_{1R} y M_{2R}).

El área BET obtenida para el soporte M_2 es de $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y para el material M_1 el área obtenida es de $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta diferencia podría estar relacionada con el método preparativo utilizado, ya que la reacción con NH_4F es más lenta que cuando se utiliza HF, lo que podría hacer que aumente la superficie específica.

En las Fig. 65-66 se muestran los espectros de difracción de XRD de los materiales M_1 y M_{2C} respectivamente (espectros A), y en la Tabla 29 se muestran algunos datos relevantes.

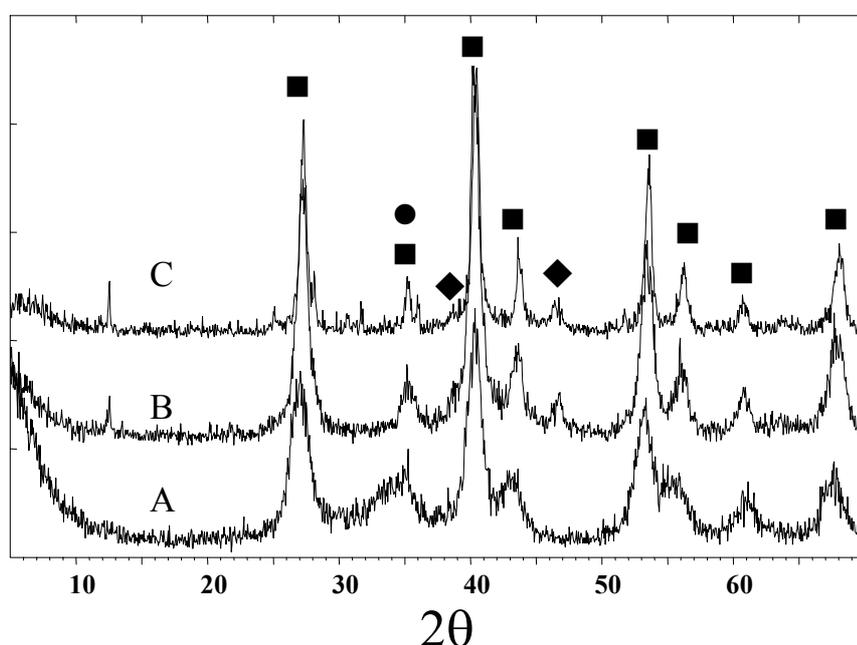


Fig. 65: Espectros XRD de M_1 (A), M_{1R} (B) y M_{1R} después de la actividad catalítica (C), (■) MgF_2 , (●) PdO , (◈) Pd

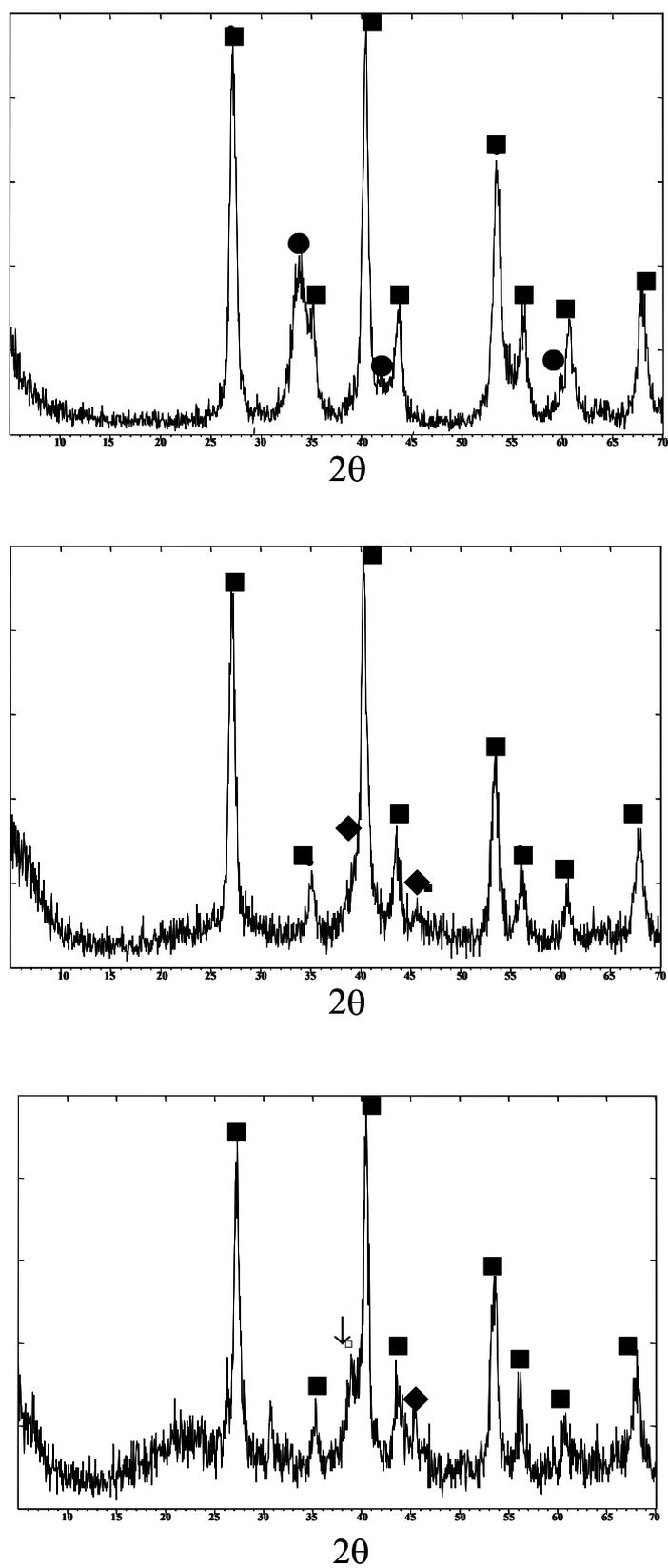


Fig. 65: Espectros XRD de M_2 (arriba), M_{2R} (centro) y M_{2R} después de la actividad catalítica (abajo). \square , \blacksquare MgF_2 , \bullet PdO , \blacksquare Pd , \blacklozenge PdC_x

Tabla 29: Caracterización por XRD de M_1 y M_{2C} .

Precursor	M_1	M_{2C}
Fases	MgF ₂ , PdO	MgF ₂ , PdO
Tamaño PdO (nm)	3.0	5.6

Únicamente se observan dos fases por XRD para ambos precursores, MgF₂ y PdO. El tamaño de partícula para PdO es de aproximadamente la mitad para M_1 , aunque a diferencia de las perovskitas KMg_{1-x}Pd_xF₃ si es visible mediante esta técnica. Aunque el área BET es de menos de la mitad para M_1 , el método preparativo permite la obtención de una fase PdO más dispersa.

La reducibilidad de M_1 se estudió mediante TPR a una rampa de 10 K min⁻¹, y el perfil se muestra en la Fig. 67. Se pueden observar hasta cuatro picos, dos negativos a 333 K y 405 K, y dos positivos a 341 K y 598 K, respectivamente, indicando diferentes interacciones de especies Pd²⁺ con el soporte. Los tres picos observados a baja temperatura parecen estar muy relacionados y, al igual que para los materiales KMg_{1-x}Pd_xF₃, los picos de desorción de H₂ pueden ser asociados a la descomposición de una fase β-PdH, por lo que se puede pensar que la reducción de este material se produce a temperaturas menores de 323 K. El pico positivo a 341 K correspondería a la reducción de especies Pd²⁺, que no han sido reducidas a menor temperatura. Finalmente, el pico a 598 K puede ser asociado a la reducción de Pd²⁺ que tiene una diferente interacción con el soporte (i.e, especies PdO con diferente situación sobre la superficie del MgF₂).

En las Fig. 65 (difractograma B) y 66 (centro) se muestran los espectros de difracción para los catalizadores M_{1R} y M_{2R} . Se observan dos fases para ambos catalizadores: MgF₂ y Pd. Para este último no se pudo calcular el tamaño de partícula con suficiente precisión, ya que la reflexión más intensa aparece superpuesta con una de las reflexiones del MgF₂, y la otra reflexión no está suficientemente resuelta.

Las áreas metálicas se midieron por quimisorción de H₂. Para M_1 no fue posible la medida, no presentando adsorción de H₂ a 333 K. Para M_2 se obtiene un área de 1.8 m² g⁻¹, con una dispersión del 6.6 %.

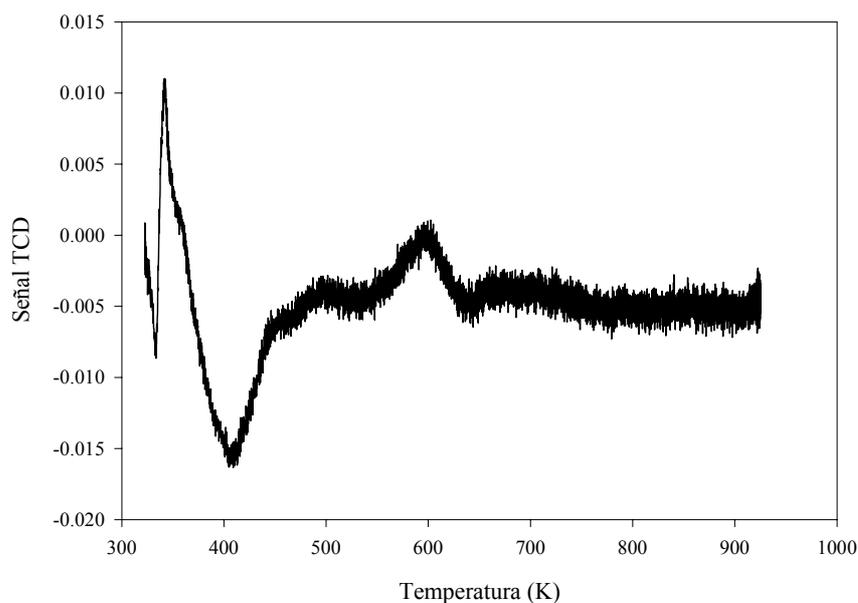


Fig. 67: Perfil de TPR de M_1 en función de la temperatura.

En las Fig. 68-71 se muestran los resultados en la reacción de hidrodecloración del CCl_2F_2 para el catalizador M_{1R} . La evolución con el tiempo se muestra en la Fig. 68 a 523 K para una relación H_2/CCl_2F_2 de 1.

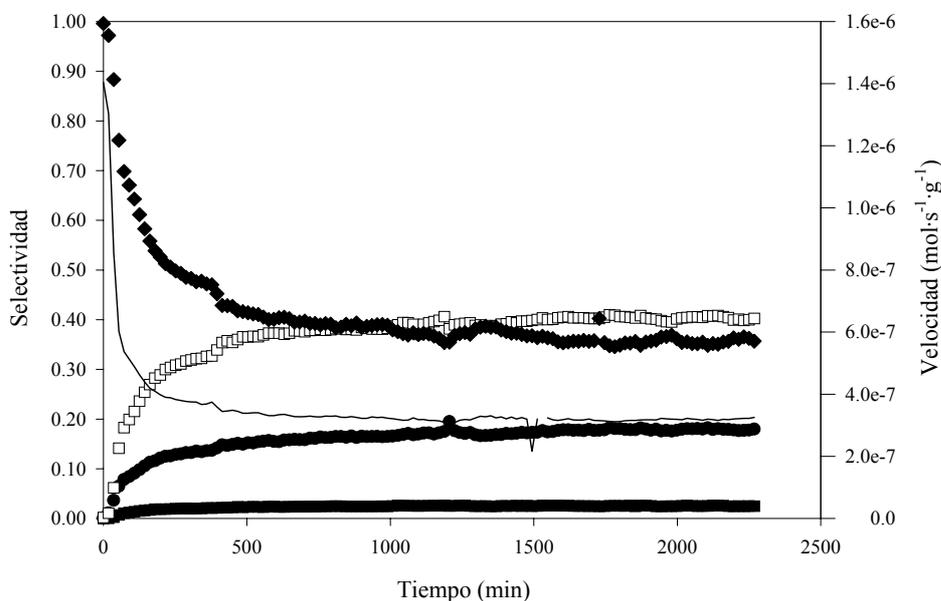


Fig. 68: Evolución temporal para la hidrodecloración de CCl_2F_2 sobre M_{1R} , $H_2/CCl_2F_2 = 1$. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (▣) $CHClF_2$, (—) velocidad.

En los primeros minutos se observa una fuerte desactivación, disminuyendo la velocidad de reacción en unas 4 veces (de 1.4×10^{-6} a 4×10^{-7} mol s^{-1} g^{-1}). En lo que respecta a la

selectividad, en un primer momento el producto mayoritario es el CHClF_2 , producto de la monodecloración, disminuyendo con el tiempo hasta un 40 % aproximadamente. La selectividad a metano y CH_2F_2 aumenta cuando disminuye la de CHClF_2 , situándose la de metano en menos de un 20 % y la de CH_2F_2 en torno al 40 %. Se obtiene también como producto secundario CH_3F con una selectividad de en torno al 3 %.

En las Fig. 69-71 se muestran los resultados cuando se modifica la composición de la alimentación a 523, 573 y 623 K.

Para todos los casos se observa un comportamiento de la velocidad similar, con un mínimo para la relación $\text{H}_2/\text{CCl}_2\text{F}_2$ de 1. Como en casos anteriores, la variación de velocidad es mayor cuando aumenta la presión parcial de CCl_2F_2 , siendo esta variación de velocidad menos evidente cuando aumenta la cantidad de H_2 en la alimentación.

En cuanto a las selectividades, a altas presiones parciales de CCl_2F_2 el producto mayoritario es el CHClF_2 , disminuyendo éste cuando aumenta la relación. El metano y el CH_2F_2 aumentan con la presión de H_2 , llegando a aproximadamente un 20 % para metano y un 45 % para CH_2F_2 . La suma de los productos minoritarios (CH_3F , CHF_3 y otros) no alcanzan el 5 % de la selectividad en todo el rango de composiciones.

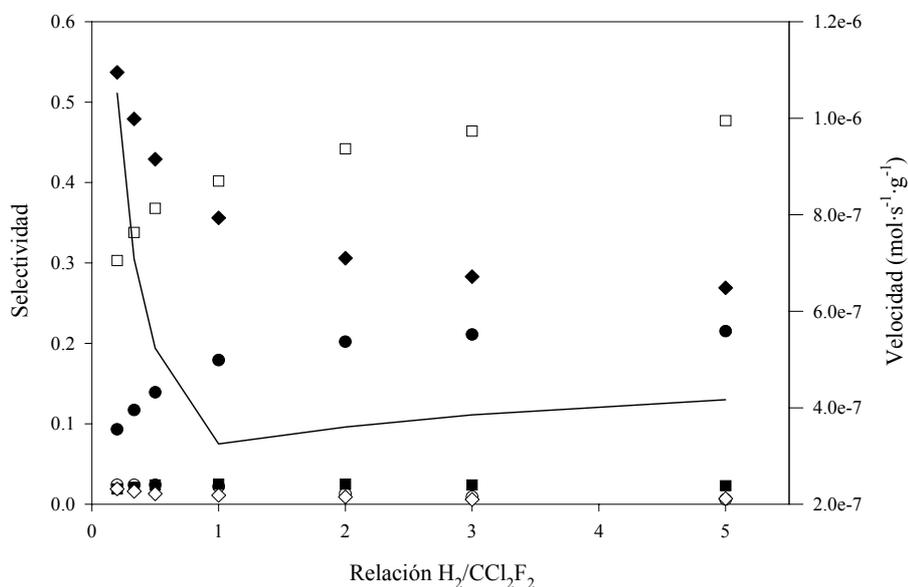


Fig. 69: Efecto de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de CCl_2F_2 sobre M_{1R} a 523 K. (●) metano, (○) etano (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (◼) CHClF_2 , (◻) otros, (—) velocidad

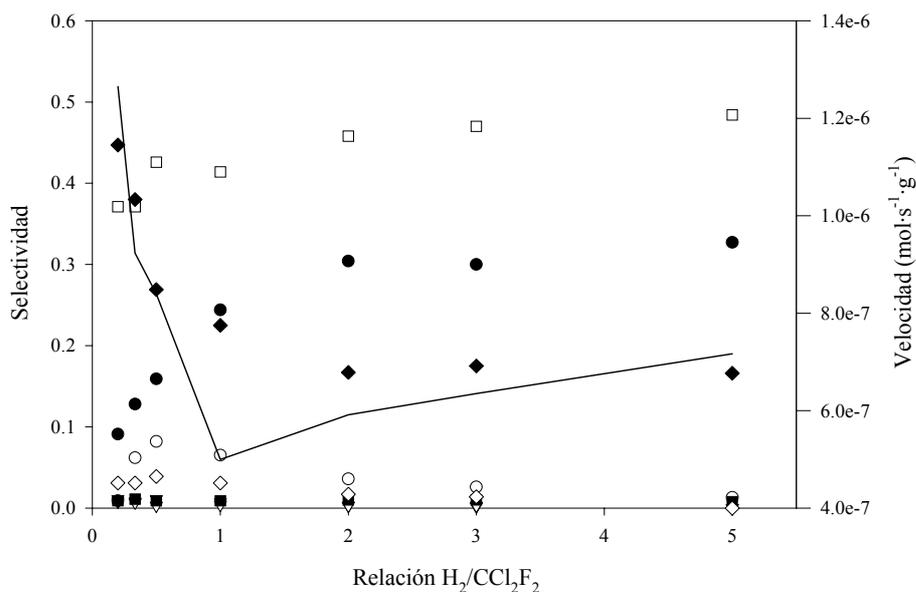


Fig. 70: Efecto de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de CCl_2F_2 sobre $\text{M}_{1\text{R}}$ a 573 K. (●) metano, (○) etano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (▣) CHClF_2 , (♠) otros, (—) velocidad

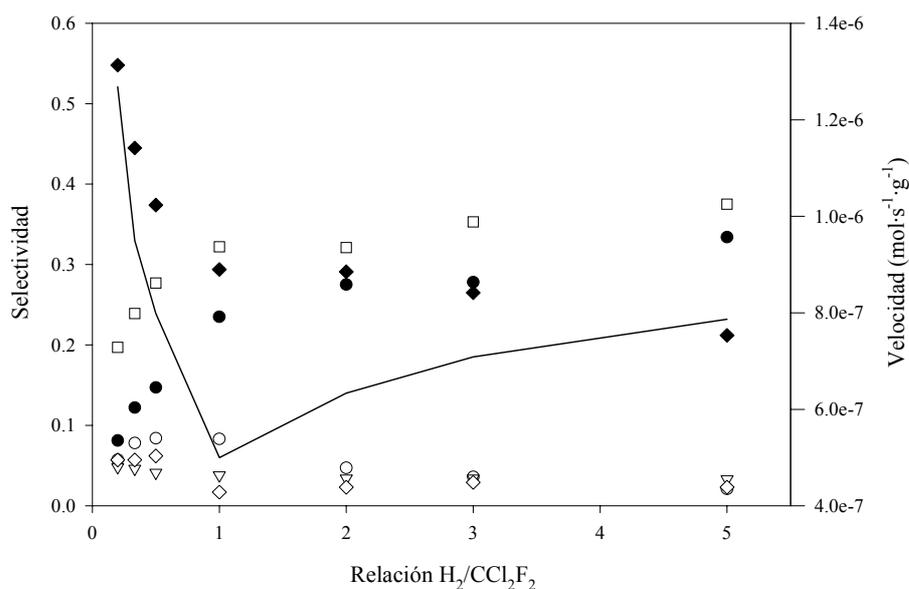


Fig. 71: Efecto de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de CCl_2F_2 sobre $\text{M}_{1\text{R}}$ a 623 K. (●) metano, (○) etano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (▣) CHClF_2 , (♠) otros, (—) velocidad

La variación con la temperatura se muestra en la Fig. 72 para una relación $\text{H}_2/\text{CCl}_2\text{F}_2$ de 1. Como puede observarse, la velocidad aumenta al pasar de 523 a 573 K, manteniéndose en el mismo valor para 623 K. Este comportamiento es idéntico en todo el rango de relaciones estudiado (Fig. 70 y 71). No se observan cambios importantes en las selectividades, siendo los productos principales metano, CH_2F_2 y CHClF_2 . El aumento de temperatura hace que se produzcan mayores cantidades de etano y CHF_3 .

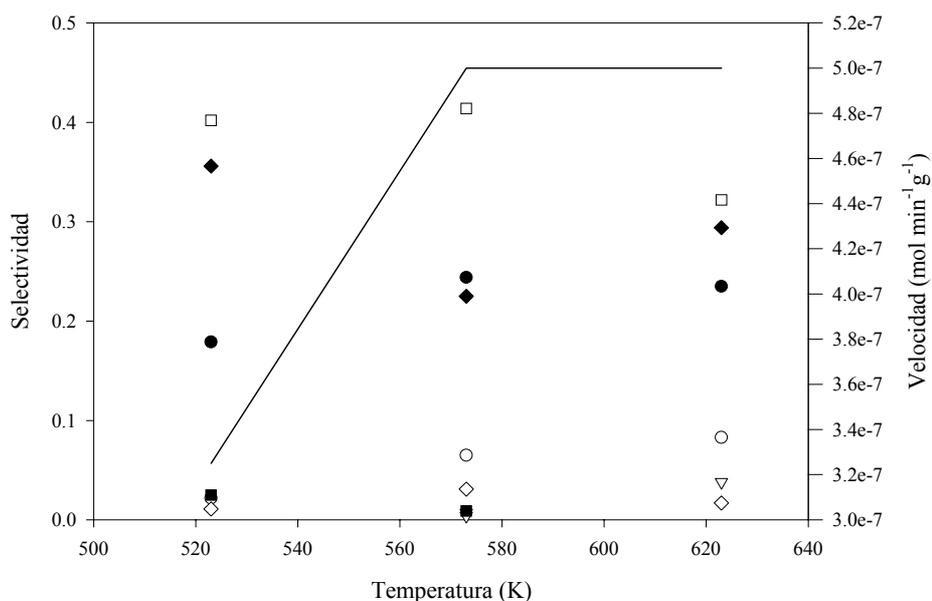


Fig. 72: Efecto de la temperatura a una relación de la alimentación $H_2/CCl_2F_2 = 1$ sobre M_{1R} . (●) metano, (○) etano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (▣) $CHClF_2$, (♣) otros, (—) velocidad

En la Fig. 73 se muestran los resultados para la hidrogenación de CCl_2F_2 sobre el catalizador M_{2R} en función de la composición a 523 K. La velocidad sigue un comportamiento similar, con un mínimo para una relación H_2/CCl_2F_2 de 1, aunque en este caso el aumento cuando a alta presión parcial de H_2 es más evidente.

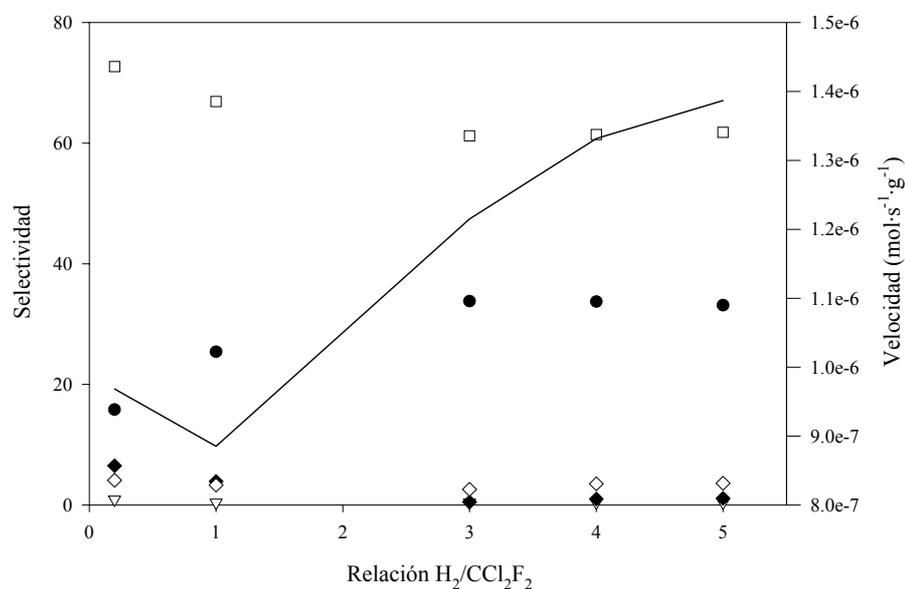


Fig. 73: Efecto de la composición de la alimentación para la hidrogenación de CCl_2F_2 sobre M_{2R} a 573 K. (●) metano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (▣) $CHClF_2$, (♣) otros, (—) velocidad

En cuanto a las selectividades, el comportamiento es muy distinto a M_{1R} . En este caso, los productos mayoritarios son CH_2F_2 (por encima del 60 %) y metano (30 %). Se obtienen también productos minoritarios con una selectividad total de alrededor del 5 %. La selectividad a CH_2F_2 tiene una ligera disminución (de 75 a 60 %) aumentando correspondientemente la cantidad de metano (del 15 a 40 %).

La variación con la temperatura se muestra en el Fig. 74. El aumento de temperatura hace que la velocidad aumente unas 10 veces entre 473 y 573 K. La selectividad a CH_2F_2 disminuye, aumentando la selectividad a metano. La selectividad a otros productos se mantiene en todo el rango inferior al 5 %.

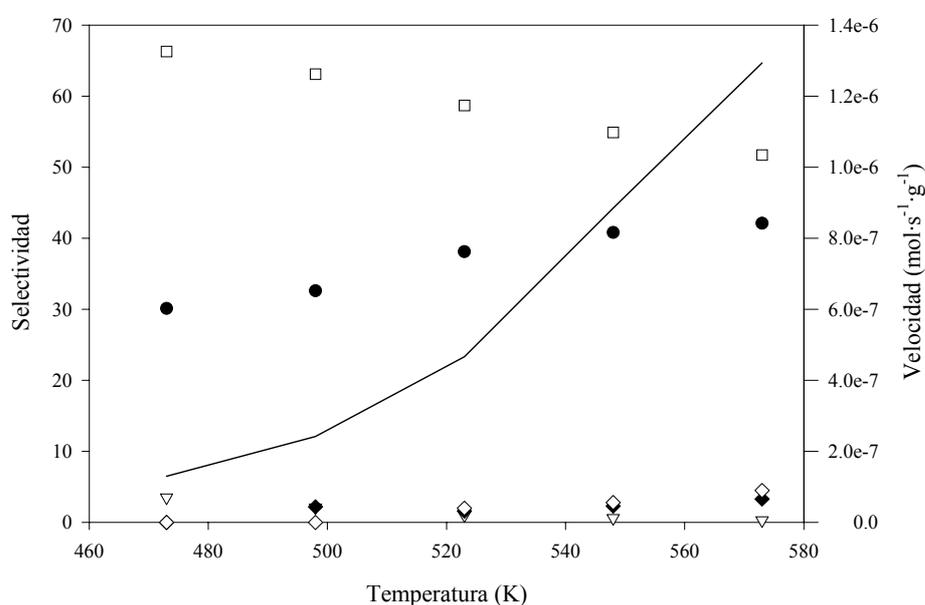


Fig. 74: Efecto de la temperatura a una relación de la alimentación $\text{H}_2/\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1$ sobre M_{2R} . (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (▣) CHClF_2 , (♣) otros, (—) velocidad

Los resultados para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre el catalizador M_{1R} se exponen en las Fig. 75-76.

La evolución con el tiempo a una temperatura de 523 K y una relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ de 1 se representa en la Fig. 75. La velocidad experimenta un aumento en la primera hora de reacción, para posteriormente ir disminuyendo ligeramente de manera continua.

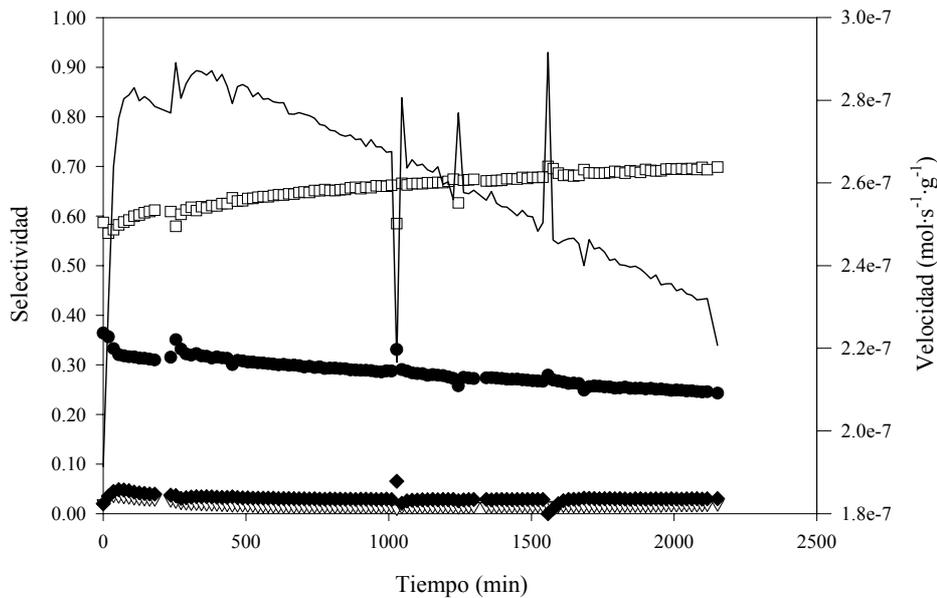


Fig. 75: Evolución temporal para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre $\text{M}_{1\text{R}}$ a 523 K, $\text{H}_2/\text{CHClF}_2 = 1$. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) CHClF_2 , (◆) otros, (—) velocidad

Las selectividades, como puede observarse, tienen poca variación, siendo los productos mayoritarios CH_2F_2 y metano. La cantidad de CH_2F_2 aumenta del 60 al 70 %, disminuyendo todas las demás, especialmente la de metano (de un 35 a un 28 %). Se obtienen además en pequeña cantidad CH_2FCF_3 y otros productos (< del 5 %).

En la Fig. 76 se muestra el comportamiento de $\text{M}_{1\text{R}}$ en función de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de CHClF_2 a 573K.

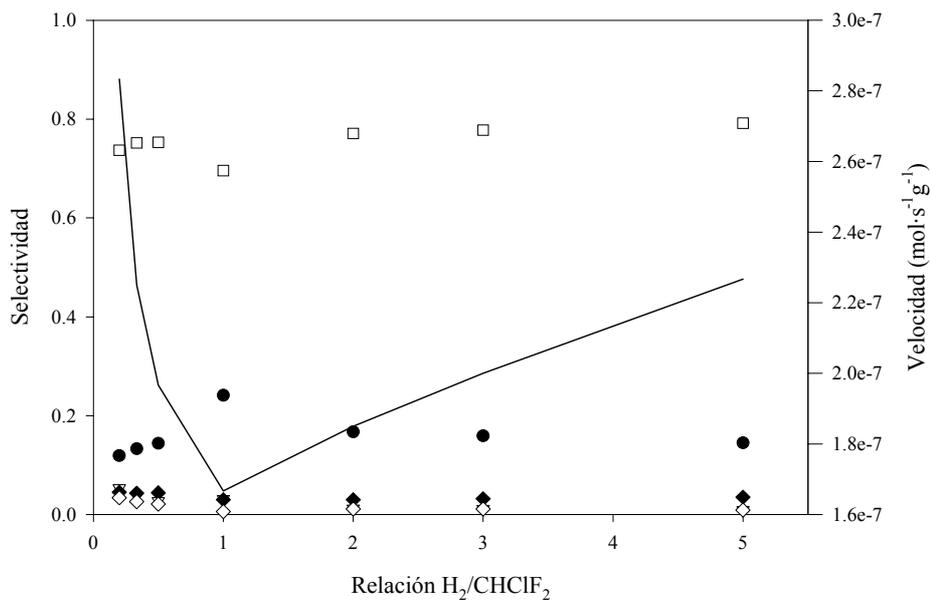


Fig. 76: Efecto de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre $\text{M}_{1\text{R}}$ a 573 K. (●) metano, (σ) CHF_3 , (□) CH_2F_2 , (■) CH_2FCF_3 , (◆) otros, (—) velocidad

La velocidad de reacción tiene un comportamiento similar a todos los anteriores, con un mínimo para una relación en la alimentación de 1, y la variación de la velocidad con el aumento de presión de H_2 menor que para el aumento de la presión de $CHClF_2$. En cuanto a las selectividades se mantienen prácticamente constantes en todo el intervalo, y entre un 70-80 % para CH_2F_2 y un 10-20 % para metano, que son los productos mayoritarios. Como productos secundarios se obtienen CHF_3 y CH_2FCF_3 , además de otros más minoritarios.

En la Fig. 77 se muestran los resultados para el catalizador M_{2R} en función de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de $CHClF_2$ a 523K. El comportamiento de la velocidad es similar, pero en este caso es más evidente la variación de la velocidad con el aumento de la presión parcial de H_2 . Los productos mayoritarios son CH_2F_2 y metano, obteniéndose también CH_3F . La selectividad a CH_2F_2 permanece prácticamente constante, con un valor algo mayor del 50 %. La selectividad a metano aumenta con la presión parcial de H_2 a relaciones menores de 1, y para CH_3F la situación es la contraria, disminuyendo a medida que aumenta la relación de reactivos.

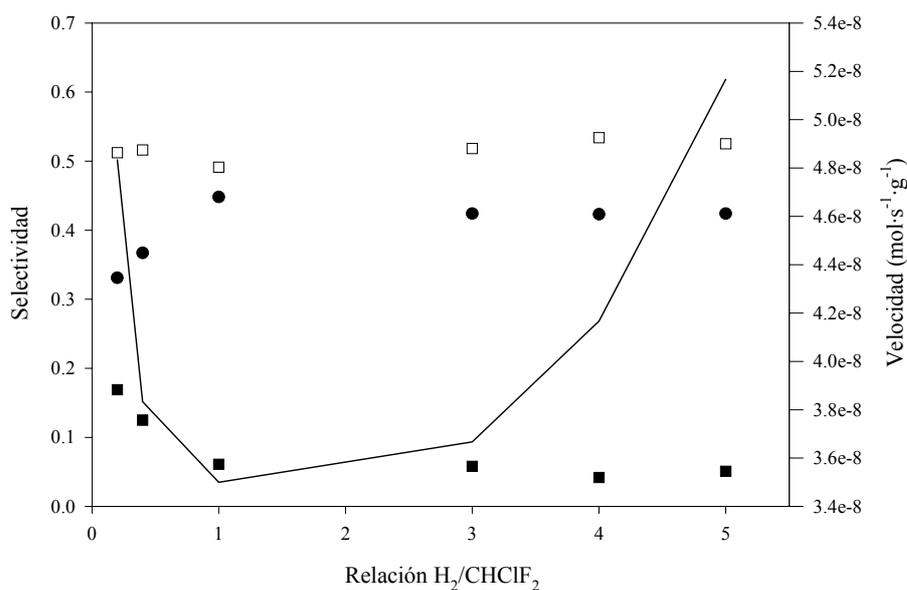


Fig. 77: Efecto de la composición de la alimentación para la hidrodechloración de $CHClF_2$ sobre M_{2R} a 523 K. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (—) velocidad

El efecto de la temperatura para M_{2R} se muestra en la Fig. 78. Un aumento de temperatura conlleva, como era de esperar, un aumento en la velocidad. Este aumento es casi de un orden de magnitud. En cuanto a las selectividades, un aumento de la temperatura hace que

disminuya la selectividad a CH_2F_2 del 50 al 30 %, aumentando las demás (metano de 30 a 40 %, CHF_3 de 20 a 25 % y otros productos de 0 a 6 %).

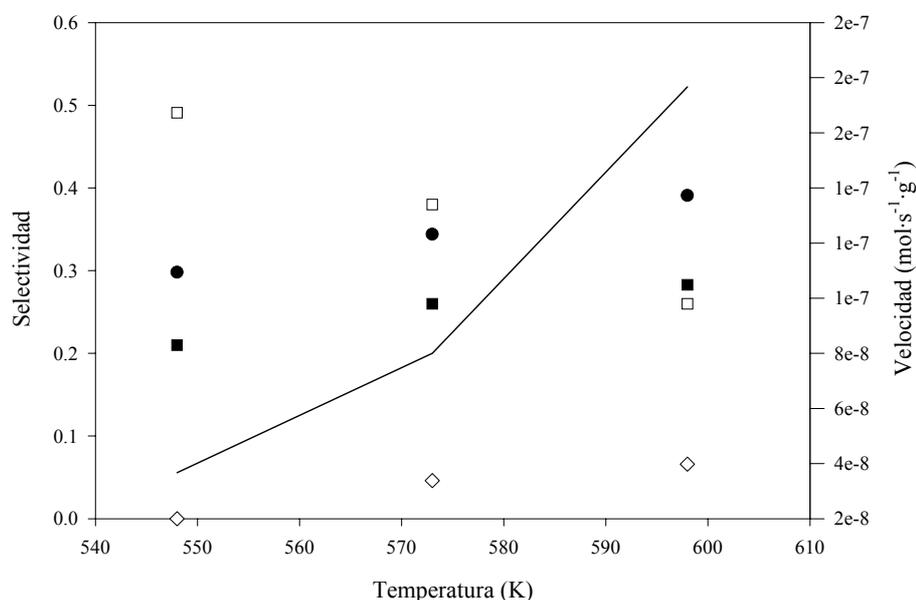


Fig. 78: Efecto de la temperatura para la hidrodechloración de CHClF_2 sobre $\text{M}_{2\text{R}}$. (●) metano, (□) CH_2F_2 , (■) CH_3F , (◊) otros, (—) velocidad

La caracterización mediante XRD de los catalizadores después de la reacción están representados en las Fig. 65 (espectro C) y 66 (abajo) para $\text{M}_{1\text{R}}$ y $\text{M}_{2\text{R}}$ respectivamente. Para $\text{M}_{1\text{R}}$ no es posible distinguir alguna variación en las fases respecto al catalizador fresco. Para $\text{M}_{2\text{R}}$, sin embargo, sí se distingue una nueva fase, identificada como PdC_x y con un tamaño de partícula de 8 nm, algo mayor que el tamaño de Pd para el catalizador fresco (5.6 nm). Para $\text{M}_{1\text{R}}$ no se puede descartar que esta fase exista, ya que al estar más disperso es posible que debido a la superposición de fases ésta no sea fácilmente distinguible. Tampoco es posible determinar si para $\text{M}_{2\text{R}}$ todo el Pd ha sido transformado en esta fase PdC_x .

El comportamiento de estos catalizadores es muy parecido a los catalizadores de Pd perovskitas KMgF_3 , en lo que respecta a la selectividad en las reacciones de hidrodechloración de CCl_2F_2 y CHClF_2 . Se puede explicar este comportamiento teniendo en cuenta una diferente interacción metal-soporte, que se produce por los diferentes métodos de preparación empleados para la obtención de cada uno de los materiales.

RECAPITULACIÓN

En el presente capítulo se trata de realizar una compilación de los resultados obtenidos en la reacción de hidrodecloración de CCl_2F_2 y CHClF_2 sobre los distintos catalizadores.

Los catalizadores de Ni soportados sobre diferentes soportes carbonosos muestran un buen comportamiento en la reacción de hidrodecloración entre 523 y 563 K para los dos reactivos, con velocidades en torno a $3 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aunque para el níquel soportado en carbón activo ésta aumenta un orden de magnitud. Respecto a las selectividades obtenidas, es importante destacar los siguientes puntos:

- se obtienen los productos de la monodecloración para los dos reactivos con todos los catalizadores, en contraposición a los datos previos recogidos en la bibliografía para catalizadores de Pd.
- se observa la formación de compuestos de dimerización, sobre todo en los catalizadores soportados, más importantes en la reacción de hidrodecloración de CCl_2F_2 .
- un aumento en la conversión, bien aumentando la presión parcial de H_2 o bien la temperatura, hace aumentar la selectividad a metano.

Con estos resultados se ha propuesto un mecanismo de reacción en serie, que explica el comportamiento observado para estos materiales (Fig. 14).

El uso de Pd como metal activo permite disminuir la temperatura de reacción entre 450 y 500 K. La temperatura de reacción es de unos 20 K más baja para la hidrodecloración de CCl_2F_2 para obtener velocidades similares. Este Pd fue soportado en estructuras tipo hidrotalcita a diferentes cargas. El comportamiento de las hidrotalcitas de Pd es diferente para los dos reactivos. La hidrogenación de CCl_2F_2 da como resultado metano, CH_2F_2 y CHClF_2 , mientras que para la hidrogenación de CHClF_2 se obtiene el producto de la fluoración CHF_3 . Este comportamiento puede ser explicado mediante consideraciones termodinámicas y teniendo en cuenta la presencia de especies AlO_xF_y presentes en la superficie de la hidrotalcita.

La variación de selectividad con la velocidad es también diferente en ambos casos. Un aumento de velocidad a base de temperatura para CCl_2F_2 mantiene prácticamente constantes las selectividades, mientras que para CHClF_2 se produce un aumento en la selectividad a metano y a CHF_3 , disminuyendo la cantidad de CH_2F_2 . Cuando se aumenta la presión de H_2 en ambos casos las selectividades se mantienen prácticamente constantes, con un pequeño aumento en la velocidad. Disminuyendo la relación H_2/CFC (o HCFC) aumenta en ambos casos la velocidad. Para la hidrodechloración de CCl_2F_2 , hay un ligero aumento de la selectividad a CH_2F_2 . Sin embargo, para CHClF_2 aumenta la selectividad a CHF_3 , el producto de la fluoración.

Estos resultados muestran que el mecanismo de reacción es diferente para los dos reactivos, en parte debido a la naturaleza del soporte y en parte por la diferente reactividad de los dos compuestos clorados. Para CCl_2F_2 podemos pensar que el mecanismo es similar a los propuestos por otros autores, en los que se favorece la eliminación de los dos átomos de cloro en una sola etapa. Para CHClF_2 la reacción parece tener lugar mediante un mecanismo paralelo e independiente, produciendo por un lado metano y CH_2F_2 y por otro se lleva a cabo la reacción de fluoración, cada uno de ellos en distintos sitios activos del catalizador.

Utilizando como catalizador Pd soportado en estructuras fluoradas tipo perovskita KMgF_3 se mejoran considerablemente los resultados en la reacción de hidrodechloración de clorofluorocarbonos. La síntesis de los precursores catalíticos por coprecipitación modifica las propiedades electrónicas de la fase metálica, obteniendo selectividades de en torno al 90 % a CH_2F_2 para el catalizador obtenido a partir del precursor que se prepara por coprecipitación con una carga de Pd del 6 %.

Para la hidrodechloración de CCl_2F_2 , se observa que con estos materiales se obtienen grandes cantidades del producto de la monohidrodechloración. Aumentando la conversión (Tabla 24), se observa que para los catalizadores obtenidos por coprecipitación las selectividades no se modifican de forma apreciable. Sin embargo, para el catalizador soportado un aumento de la conversión hace que aumente la selectividad a CH_2F_2 , disminuyendo la de CHClF_2 .

La variación en la composición de la alimentación en la reacción de hidrodechloración de CHClF_2 para estos materiales es similar a la de las hidrotalcitas de Pd, aumentando la velocidad cuando aumenta la presión parcial de cualquiera de los reactivos. Este aumento es

mayor cuando aumenta la cantidad de CHClF_2 , lo que confirma que el orden de reacción global para este reactivo es mayor que para el H_2 .

En lo referente a las selectividades, éstas no parecen influenciadas a altas presiones de H_2 : A bajas presiones de H_2 . Para los catalizadores obtenidos por reducción de la perovskita aumenta la selectividad a CH_2F_2 , mientras que para el catalizador soportado se obtiene CH_3F .

Un aumento de temperatura provoca, como era de esperar, un aumento en la velocidad. Las selectividades para los catalizadores obtenidos por coprecipitación permanecen prácticamente aunque la velocidad aumente prácticamente un orden de magnitud. Para el catalizador obtenido por impregnación, un aumento de velocidad hace que aumente la selectividad al producto de eliminación de dos átomos de halógeno.

Este comportamiento catalítico, junto a la caracterización de los catalizadores, permite afirmar que las propiedades electrónicas de la fase metálica empleada son las que determinan el mecanismo de reacción.

Cuando en los materiales tipo perovskita se cambia el K por Na, se observa un buen comportamiento respecto a la selectividad a CH_2F_2 , que supera, según las condiciones, el 70 %. Sin embargo, la baja velocidad obtenida para la reacción de hidrodechloración de CHClF_2 con estos materiales hace que no sean utilizables a escala industrial.

Cuando el metal activo es Ni en lugar de Pd, con estos soportes tipo perovskita se obtienen unos buenos resultados para la actividad en la reacción de hidrodechloración de CHClF_2 , pero se obtienen elevadas selectividades a metano (mayores de 50 % en casi todos los casos) y productos de dimerización no utilizables, lo que los hace también descartables a escala industrial.

Finalmente, aunque el MgF_2 ya había sido empleado como soporte en la reacción de hidrodechloración de CCl_2F_2 no se había ensayado para la hidrogenación de CHClF_2 . Para la hidrodechloración de CCl_2F_2 , el catalizador obtenido a partir del precursor impregnado con $\text{Pd}(\text{acac})_2$ presenta mejor velocidad y selectividad a CH_2F_2 (mayores del 60 %), obteniéndose para el catalizador preparado a partir del precursor coprecipitado importantes cantidades de CHClF_2 , producto de la monohidrodechloración. Para la hidrodechloración de CHClF_2 este catalizador obtenido por coprecipitación es el que presenta mejor actividad y selectividad a CH_2F_2 , con selectividades en torno al 80 %. Al igual que para los materiales tipo perovskita

KMgF₃, la preparación de los materiales determina las diferentes propiedades electrónicas del Pd, que a su vez influye en la actividad y la selectividad en las reacciones de hidrodechloración.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han preparado y caracterizado una serie de catalizadores soportados de paladio y níquel con el fin de estudiar su actividad y selectividad en la hidrodecloración de CFCs y HCFCs, concretamente CCl_2F_2 (CFC-12) y CHClF_2 (CFC-22), con el fin de obtener de forma selectiva CH_2F_2 , un producto de alto valor añadido y que no es perjudicial para el medio ambiente.

Las conclusiones más importantes de este trabajo se detallan a continuación agrupadas en dos apartados:

1. Preparación y caracterización de catalizadores.
2. Estudio comparativo de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados en la reacción de hidrodecloración de CCl_2F_2 (CFC-12) y CHClF_2 (CFC-22).

1. Preparación y caracterización de catalizadores.

1.1. Catalizadores de níquel

- ✓ Se han preparado diferentes catalizadores de níquel con diferentes tamaños de partícula tanto másicos como soportados en carbón y grafito y promocionados con diferentes agentes dopantes. Tanto el níquel másico, níquel soportado en grafito así como los de níquel soportado en carbón activo mostraron una única fase mediante difracción de rayos X correspondiente al Ni metálico. Cuando el níquel soportado en carbón activo está dopado con K ó Al, también se observa una única fase debida al Ni metálico mientras que para el dopado con Cu se puede apreciar una pequeña cantidad de Cu metálico.
- ✓ Se prepararon y también hidrotalcitas de Ni-Mg-Al (takovitas) a diferentes composiciones de Ni.

✓ Se han preparado también catalizadores de Ni soportados en perovskitas fluoradas KMgF_3 . Se ha diseñado un método de coprecipitación para la obtención de materiales de níquel con estructuras del tipo KMgNiF_3 . No obstante, mediante difracción de rayos X se ha podido determinar que se obtiene este tipo de estructura pero no de forma pura, obteniéndose también otras fases del tipo oxihidróxidos, probablemente también parcialmente fluorados. Mediante TPR se observan varios picos, indicando con ello un proceso complejo de reducción que probablemente corrobora la formación de diferentes fases.

1.2. Catalizadores de paladio

✓ Se han sintetizado varias hidrotalcitas de Pd/Mg/Al aunque no ha sido posible demostrar que éste se halle incorporado en su totalidad en la estructura. No obstante, sólo se detecta la fase correspondiente a la hidrotalcita por XRD.

✓ Las hidrotalcitas calcinadas muestran una fase de PdO bien dispersa sobre una fase de Mg(Al)O . Se observa un tamaño de partícula de PdO algo mayor cuando el contenido de Pd aumenta. Tras la calcinación se produce la desaparición de la estructura laminar de la hidrotalcita y por eso el área superficial aumenta considerablemente.

✓ Cuando se reducen las hidrotalcitas calcinadas, se obtiene una fase metálica de Pd bien dispersado sobre el Mg(Al)O , resultando el tamaño de partícula de Pd es menor para el catalizador con el mayor contenido de Pd. Este hecho está probablemente relacionado con su mayor área BET.

✓ Se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de materiales del tipo perovskita KMgF_3 y $\text{KMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$ mediante coprecipitación a temperatura ambiente (no hay datos anteriores en la bibliografía). Se observa un aumento en el parámetro de celda para las perovskitas de paladio que confirma la incorporación del Pd dentro de la estructura de la perovskita. Mediante análisis termogravimétricos e espectros de infrarrojos se demostró su elevada estabilidad térmica. Después de reducir, el Pd se segrega de la estructura observándose mediante XRD la aparición también de una fase de KMgF_3 y trazas de MgF_2 y KF.

- ✓ Esta misma metodología ha sido aplicada a la síntesis de NaMgF_3 y $\text{NaMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$. Se consiguió la síntesis de estos materiales, aunque los catalizadores preparados por este método presentan bajas áreas superficiales y elevados tamaños de partícula de Pd.
- ✓ La misma metodología fue aplicada a la síntesis MgF_2 y de $\text{Mg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_2$. Se obtienen soportes de alta área, con pequeños tamaños de partícula. Mediante TPR se observa que hay varios tipos de especies reducibles Pd^{2+} , que pueden asociarse a distintas interacciones entre éstas y el soporte MgF_2 .

2. Estudio comparativo de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados en la reacción de hidrodecloración de CCl_2F_2 (CFC-12) y CHClF_2 (CFC-22).

- ✓ Todos los catalizadores se mostraron activos en las dos reacciones de hidrodecloración. Para las mismas condiciones de reacción la actividad es mayor en la hidrodecloración de CCl_2F_2 que para la hidrodecloración de CHClF_2 debido a que el enlace C-Cl es más débil para el primer reactivo.
- ✓ Entre los catalizadores de níquel, el Ni másico es el más activo (en valor de TOF) para las dos reacciones de hidrodecloración y el más selectivo a CH_2F_2 fue el catalizador de níquel soportado en grafito con un 55% a 523 K y $\text{H}_2/\text{CHClF}_2 = 1.0$.
- ✓ Durante el período de pasivación se observa un aumento en la actividad del catalizador de níquel soportado en carbón activo y dopado con Al que es debida a la formación de una nueva fase de Ni_3C (detectada por XRD y TPR). Los principales productos de reacción obtenidos con los catalizadores de Ni fueron CH_2F_2 y CH_4 para la hidrodecloración de CHClF_2 mientras que se obtuvieron principalmente CHClF_2 y CH_3F para la hidrodecloración de CCl_2F_2 .
- ✓ Se observó también una apreciable formación de dímeros, especialmente durante la hidrodecloración de CCl_2F_2 y para los catalizadores que tenían menor conversión (30-40%). Estos productos de dimerización prácticamente no se observan para catalizadores de paladio, por lo que se puede concluir que las reacciones de dimerización compiten con las de hidrodecloración cuando se utilizan catalizadores de níquel.

- ✓ Los estudios del efecto de la temperatura de reacción y de la alimentación en la hidrodecloración de CHClF_2 se realizaron para valores de conversión $< 4\%$. Un aumento en la temperatura de reacción mejora la selectividad a CH_3F y dímeros a expensas de CH_2F_2 mientras que con el aumento de la relación $\text{H}_2/\text{CHClF}_2$ aumenta la proporción de CH_2F_2 , CH_3F y dímeros a costa del metano.
- ✓ Se ha propuesto un mecanismo de reacción simplificado para esta reacción de hidrodecloración sobre catalizadores de níquel, basados en los datos obtenidos en la caracterización y en la actividad catalítica. Este mecanismo transcurre mediante la eliminación selectiva de un átomo de halógeno sustituyendo éste por hidrógeno.
- ✓ Los catalizadores de Ni obtenidos por reducción de las hidrotalcitas de Pd presentan actividad en las reacciones de hidrodecloración. En cuanto a la selectividad, los productos principales son metano para la hidrodecloración de CCl_2F_2 y metano y CHF_3 para la hidrogenación de CHClF_2 .
- ✓ Entre los catalizadores obtenidos a partir de las hidrotalcitas de paladio se observa un aumento de la conversión cuando aumenta el contenido de Pd y una fuerte pérdida de actividad hasta llegar al estado estacionario.
- ✓ Los principales productos obtenidos con los catalizadores preparados a partir de hidrotalcitas de Pd son CH_2F_2 y CH_4 tanto para la hidrodecloración de CCl_2F_2 como para la de CHClF_2 . Estos catalizadores son más selectivos a CH_2F_2 que los anteriores de Ni, con un valor máximo de 76% a partir de CCl_2F_2 y de 68% a partir de CHCl_2F_2 a 423 K y $\text{H}_2/\text{CFC}(\text{HCFC}) = 1$.
- ✓ La aparición de las fases MgF_2 y PdC_x durante la reacción ha podido ser relacionada con la selectividad a CH_2F_2 . La fase MgF_2 parece que favorece la promoción del Pd mientras que la fase de carburo de paladio también favorece la selectividad a CH_2F_2 aunque en menor grado que el Pd metálico.
- ✓ En estado estacionario, tanto la temperatura de reacción como la composición en la alimentación tiene una fuerte influencia en la formación de CH_2F_2 a partir de CHClF_2 pero muy poca para la hidroconversión de CCl_2F_2 con los catalizadores a base de hidrotalcita de Pd.

- ✓ Los catalizadores obtenidos a partir de la reducción de perovskitas $\text{KMg}_{1-x}\text{Pd}_x\text{F}_3$ son los que han mostrado mejor selectividad en la obtención de CH_2F_2 para la hidrodecloración de CHClF_2 con un valor máximo de 91% a 523 K y $\text{H}_2/\text{CFC}=1$ para la perovskita reducida con mayor contenido de Pd.
- ✓ Cuando se comparó la actividad y selectividad de las perovskitas reducidas con un catalizador Pd/KMgF_3 obtenido por impregnación-calcinación y posterior reducción se observó un comportamiento catalítico totalmente diferente, sobre todo para la hidrodecloración de CHClF_2 .
- ✓ Mediante la caracterización de estos catalizadores de Pd a partir de perovskita se ha podido relacionar el comportamiento catalítico con las propiedades de la fase activa, observándose que una disminución en la densidad electrónica del Pd aumenta la selectividad hacia CH_2F_2 .
- ✓ Se ha propuesto un mecanismo general de reacción para la hidrodecloración de CHClF_2 y CCl_2F_2 sobre estos catalizadores, que explica los diferentes comportamientos observados.
- ✓ Para los catalizadores tipo perovskita en los que se ha sustituido el K por Na (NaMgF_3) las selectividades a CH_2F_2 se mantienen en torno al 70 % para ambos reactivos. La velocidad de reacción presenta una gran disminución debido a la baja dispersión del Pd en estos soportes, que a su vez está influenciada por la baja área observada para dichos soportes.
- ✓ El níquel soportado en KMgF_3 presenta buena actividad en la reacción de hidrodecloración de CHClF_2 . El producto principal obtenido es metano, con una selectividad superior al 50 %. El incremento de temperatura hace que aumente la selectividad a este producto. Se obtienen también cantidades importantes de productos de dimerización (en torno al 30 %).
- ✓ Este comportamiento es muy parecido al de los catalizadores de níquel soportados en carbón, por lo que cabe pensar que la reacción transcurre siguiendo un mecanismo en serie.

- ✓ El uso de MgF_2 como soporte para Pd da lugar a catalizadores que presentan buenas actividades y selectividades en la reacción de hidrodechloración de CCl_2F_2 y de CHClF_2 , estando éstas influenciadas por el método de preparación del precursor.
- ✓ Cuando el precursor se obtiene por impregnación del MgF_2 con $\text{Pd}(\text{acac})_2$, éste es muy selectivo a los productos en los que se sustituyen dos átomos de halógeno, siendo los productos principales CH_2F_2 (60 % a 500 K) para la hidrodechloración de CCl_2F_2 y CH_2F_2 y CH_3F (40 % para ambos a 520 K) para la hidrodechloración de CHClF_2 .
- ✓ Cuando el precursor se obtiene por coprecipitación, con el método de síntesis empleado para las perovskitas, éste presenta buena selectividad a los productos de monohidrodechloración, CHClF_2 para la hidrogenación de CCl_2F_2 y CH_2F_2 (> 70 % a 573 K) para la hidrogenación de CHClF_2 .
- ✓ Este diferente comportamiento puede ser relacionado con una diferencia en las propiedades electrónicas del Pd según sea el método de obtención de los catalizadores.

Como conclusiones generales, que engloben todos los catalizadores estudiados a lo largo de este trabajo, puede decirse que:

- Los catalizadores de Pd son más eficientes que los de Ni en la reacción de hidrodechloración de CCl_2F_2 y CHClF_2 en fase gas.
- El soporte tiene un papel fundamental en el comportamiento catalítico para esta reacción, modificando las propiedades electrónicas de la fase activa.
- El mecanismo de reacción está determinado, fundamentalmente, por la interacción entre la fase activa y el soporte.

BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Lovelock, J.E., *Nature*, **230** (1971) 379
- ² Molina, M.J., Rowland, F.S., *Nature*, **249** (1974) 810-812
- ³ Rowland, F. S., *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.*, **35** (1996) 810
- ⁴ Molina, M. J., *Pure and Appl. Chem.*, **35** (1996) 1749
- ⁵ Campbell, N. J., McCulloch, A., *Trans. IChemE.*, **76** (1998) 239
- ⁶ Imamura, S., Higashihara, T., Jindai, H., *Chem. Lett.*, **10** (1993) 1667
- ⁷ Chase, M.W., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1998, 1-1951.
- ⁸ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82th Ed., 2001-2002
- ⁹ Campbell, J. S., Kemball, C., *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961) 809
- ¹⁰ Van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., den Hollander, M.A., Van Bekkum, H., Makkee, M., Moulijn, J.A., *J. Catal.*, **177** (1998) 29
- ¹¹ Kulkarni, P.P., Deshmukh, S.S, Kovalchuk, V.I., d'Itri, J.L., *Cat. Lett.*, **61** (1999) 161
- ¹² Coq, B., Hub, S., Figueras, F., Tournigant, D., *Appl. Cat. A*, **101** (1993) 41
- ¹³ Bonarowska, M., Malinowski, A., Juszczuk, W., Karpinski, Z., *Appl. Cat. B*, **30** (2001) 187
- ¹⁴ Malinowski, A., Juszczuk, W., Pielaszek, J., Bonarowska, M., Wojciechowska, M., Karpinski, Z., *Chem. Comm.*, (1999) 685
- ¹⁵ Malinowski, A., Juszczuk, W., Bonarowska, M., Pielaszek, J., Karpinski, Z., *J. Catal.*, **177** (1998) 153
- ¹⁶ Murena, F., Gioia, J., *Hazard. Mater.*, **60** (1998) 271
- ¹⁷ Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E., *Appl. Catal. B*, **25**, (2000) 213
- ¹⁸ Kutnetsova, N. N., Lokteva, E. S., Lunin, V. V., Yudina, S. L., *Kinet. and Cat.*, **36** (1996) 121
- ¹⁹ Boudart, M., Djega-Mariadassou, G. "La cinétique des réactions en catalyse hétérogène", Ed. Masson, Paris, 1982
- ²⁰ Binet, C., Jadi, A., Lavalley, J. C., *J. Chim. Phys.*, **86** (1990) 451

- ²¹ Fung, S.C., Sinfelt, J.H., *J. Catal.*, **103** (1987) 220
- ²² Ribeiro, F.H., Gerken, C.A., Somorjai, G.A., *Cat. Lett.*, **45** (1997) 149
- ²³ Ribeiro, F.H., Gerken, C.A., Rupprechter, G., Somorjai, G.A., Kellner, C.S., Coulston, G.W., Manzer, L.E., Abrams, L., *J. Catal.*, **176** (1998) 352
- ²⁴ Weiss, A.H., Gambhir, B.S., Leon, R.B., *J. Catal.*, **22** (1971) 245
- ²⁵ Coq, B., Cognion, J.M., Figueras, F., Tournigant, D., *J. Catal.*, **141** (1993) 21
- ²⁶ Ahn, B.S., Lee, S.C., Moon, D.J., Lee, B.G., *J. Mol. Cat. A*, **106** (1996) 83
- ²⁷ Van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Makkee, M., Luteijn, C.P., Van Bekkum, H., Moulijn, J.A., *Cat. Today*, **27** (1996) 257
- ²⁸ Van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Van Bekkum, H., Makkee, M., Moulijn, J.A., *Recl. Trav.Pays-Bas*, **115**, (1996) 505
- ²⁹ Karpinski, Z., Early, K., d'Itri, J.L., *J. Catal.*, **164** (1996) 378
- ³⁰ Deshmukh, S., d'Itri, J.L., *Cat. Today*, **40** (1998) 377
- ³¹ Ribeiro, F.H., Rioux, R.M., Chen, N., Thomson, C.D., *J. Phys.Chem. B*, **104** (2000) 3067
- ³² Chan, C.W., Gellman, A.J., *Cat. Lett.*, **53** (1998) 139
- ³³ Buelow, M.T., Zhou, G., Gellman, A.J., Immaraporn, B., *Cat. Lett.*, **59** (1999) 9
- ³⁴ Zhou, G., Gellman, A.J., *J. Catal.*, **194** (2000) 233
- ³⁵ Coq, B., Figueras, F., Hub, S., Tournigant, D., *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 11159
- ³⁶ Juszcyk, W., Malinowski, A., Karpinski, Z., *Appl. Cat. A*, **166** (1998) 311
- ³⁷ Foeger, K. y Jaeger, H., *J. Catal.* **92** (1985) 64
- ³⁸ Borgna, A., Garetto, T. F., Apesteguía, C. R., Le Normand, F., Moraweck, B., *J. Catal.* **186** (1999) 433
- ³⁹ Ziemecki, S. B., Jones, G. A., Swartzfager, D. G., Harlow, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4547
- ⁴⁰ Ahn, B. S., Jeon, S. G., Lee, H., Park, K. H., Shul, Y. G., *Appl. Cat. A*, **193** (2000) 87
- ⁴¹ Delannoy, L., Giraudon, J. M., Granger, P., Leclercq, L., Leclercq, G., *J. Catal.*, **206** (2002) 358
- ⁴² Delannoy, L., Giraudon, J. M., Granger, P., Leclercq, L., Leclercq, G., *Appl. Cat. B*, **37** (2002) 161
- ⁴³ Schoebrechts, J.P., Vilmet, V., US Patent 5561096 (1996), para Solvay

-
- ⁴⁴ Moore, G.F., O'Kelly, J., Eur. Pat. Appl. 0586601A1 (1998), para ICI
- ⁴⁵ Estellé, J. *Tesis doctoral*, Universitat Rovira i Virgili, Febrero 1998
- ⁴⁶ Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E., *Appl. Cat. B*, **22** (1999) 135
- ⁴⁷ Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E., *Appl. Cat. B*, **25** (2000) 213
- ⁴⁸ Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E., *Appl. Cat. B*, **32** (2001) 25
- ⁴⁹ Argudo, M., *Tesis doctoral*, Universitat Rovira i Virgili, Mayo 2000
- ⁵⁰ Estellé, J. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 2811
- ⁵¹ Oyama, S.T., Dhandapani, B., *Cat. Lett.*, **35** (1995) 353
- ⁵² Morikawa, Y., *Jpn. Patent* 319492, para Asahi Glass Co., Ltd.
- ⁵³ Tomioka, S., Mori, T., Ueda, W., Morikawa, Y., Ikawa, T., *Chem. Lett.*, (1991) 1825
- ⁵⁴ Mori, T., Ueda, W., Morikawa, Y., *Cat. Lett.*, **38** (1996) 73
- ⁵⁵ Allmann, R., Lohse, H.H., *N. Jhb. Miner. Mh.*, **6** (1966) 161
- ⁵⁶ Ingram, L., Taylor, H.F.W., *Miner. Mag.*, **36** (1967) 465
- ⁵⁷ Allmann, R., Jepsen, H.P., *N. Jhb. Miner. Mh.*, **12** (1969) 544
- ⁵⁸ Allmann, R., *Chimia*, **24** (1970) 99
- ⁵⁹ Brindley, G.W., Kikkawa, S., *Amer. Min.*, **64** (1979) 836
- ⁶⁰ Pausch, I., Lohse, H.H., Schumann, K., Allmann, R., *Clays and Clay Minerals*, **34** (1986) 507
- ⁶¹ Rives, V., Ulibarri, M.A., *Coordination Chemistry Reviews*, **189** (1999) 61
- ⁶² Parida, K., Das, J., *J. Mol. Catal. A*, **151** (2000) 185
- ⁶³ Medina, F., Tichit, D., Coq, B., Vaccari, A., Dung, N.T., *J. Catal.*, **167** (1997) 142
- ⁶⁴ Basile, F., Basini, L., Fornasari, G., Gazzano, M., Trifiro, F., Vaccari, A., *Chem. Comm.*, (1996) 2435
- ⁶⁵ Li, J., Zhang, W., Gao, L., Gu, P., Sha, K., Wan, H., *Appl. Catal. A*, **165** (1997) 411
- ⁶⁶ De Vos, D.E., Sels, B.F., Jacobs, P.A., *Cattech*, **6** (2002) 14
- ⁶⁷ Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., *Catal. Today*, **11** (1991) 192
- ⁶⁸ Douglas, B.E., McDaniel, D.H., Alexander, J.J., *Concepts and models of inorganic chemistry*, (1994) Wiley, NY

- ⁶⁹ Greenwood, N.N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements, (1998) Pergamon, Oxford
- ⁷⁰ Basile, F. Fornasari, G., Gazzano, M., Vaccari, A., *Appl. Clay Sci.*, **16** (2000) 185
- ⁷¹ Narayanan, S., Krishna, K., *Chem. Comm.*, (1997) 1991
- ⁷² Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., *Cat. Lett.*, **60** (1999)133
- ⁷³ Basile, F. Fornasari, G., Gazzano, M., Vaccari, A., *Appl. Clay Sci.*, **16** (2000) 185
- ⁷⁴ Rodríguez Carvajal, J., Collected abstracts of powder diffraction meeting, Toulouse, Francia, (1990) 127
- ⁷⁵ Tichit, D., Lhouty, M.H., Guida, A., Chiche, B.H., Figueras, F. Auroux, A., Bartalini, D., Garrone, E., *J. Catal.*, **151** (1995) 50
- ⁷⁶ Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., *Catal. Today*, **11** (1991) 173
- ⁷⁷ Baiker, A., Ocal, M., Maciejewski, M., *Appl. Cat. B*, **21** (1999) 279
- ⁷⁸ Early, K., Kovalchuk, V.I., Lonyi, F., Desmukh, S., d'Itri, J.L., *J. Catal.*, **182** (1999) 219
- ⁷⁹ Hannus, I., Konya, Z., Nagy, J. B., Lentz, P., Kiricsi, I., *Appl. Cat. B*, **17** (1999) 157
- ⁸⁰ d'Itri, J.L., Deshmukh, S.S., Kovalchuk, V.I., Borovkov, V.Y., *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 1277
- ⁸¹ Alonso, C., Morato, A., Medina, F., Cesteros, Y., Salagre, P., Sueiras, J. E., *Appl. Cat. B*, 2002, en prensa
- ⁸² Yamazoe, N., Teraoaka, Y., *Cat. Today*, **8** (1990) 175
- ⁸³ Petunchi, J.O., Lombardo, E.A., *Cat. Today*, **8** (1990) 201
- ⁸⁴ Zhao, Y., et al., *Am. Miner.*, **79** (1994) 615
- ⁸⁵ Zhao, C., Feng, S., Chao, Z., Shi, C., Xu, R., Ni, J., *Chem. Comm.*, (1996) 1641
- ⁸⁶ Nag, N.K., *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 5945
- ⁸⁷ Karpinski, Z. d'Itri, J. L., *Polish J. Chem.*, **74** (2000) 1421
- ⁸⁸ Serra, M., Salagre, P., Cesteros, Y., Medina, F., Sueiras, J. E., *Solid State Ionics*, **134** (2000) 229
- ⁸⁹ Malinowski, A., Juszczak, W., Pielaszek, J., Bonarowska, M., Wojciechowska, M., Karpinski, Z., *Chem. Comm.* (1999) 685
- ⁹⁰ Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Química Inorgánica Avanzada", 4ª Ed., Ed. Limusa, 1986.