ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROFENOLES EN FASE ACUOSA

KINETIC STUDY OF CATALYTIC HYDRODECHLORINATION OF CHLOROPHENOL IN AQUEOUS PHASE

Elena Diaz, José A. Casas, Ángel F. Mohedano* y Juan J. Rodriguez
Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid - España
*autor de contacto (e-mail: angelf.mohedano@uam.es)

Recibido: 24/11/2010 - Evaluado: 04/01/2011 - Aceptado: 14/01/2011

RESUMEN

En este trabajo se estudió la hidrodecloración catalítica de 2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol en fase acuosa empleando un catalizador comercial de Pd/Al_2O_3 (0,5 % w/w), en condiciones suaves de operación (30ºC, 1 bar). La conversión de los reactivos resultó completa en tiempos cortos de reacción. Analizando la evolución de la concentración frente al tiempo de cada uno de los reactivos, intermedios y productos de reacción, se estableció un esquema de reacción serie-paralelo para cada una de las reacciones de hidrodecloración. Se desarrollo un modelo cinético de primer orden respecto al clorofenol de partida que se validó mediante el adecuado ajuste de los resultados experimentales. La posición de los átomos de cloro en la molécula orgánica y el número de los mismos influyeron significativamente tanto en la reactividad de los clorofenoles ensayados como en la velocidad de decloración. Así, la velocidad de decloración siguió el siguiente orden: 4-clorofenol > 2-clorofenol > 2,4-diclorofenol.

ABSTRACT

The catalytic hydrodechlorination of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol in aqueous phase with a Pd/Al_2O_3 commercial catalyst (0.5 % w/w) under mild reaction conditions (30 ºC, 1 bar) was studied. The conversion of the reagents was completed in a short reaction time. From the analysis of the evolution of the concentration opposite to the time of each one of the reactants, intermediates and products of reaction, a parallel series scheme of reaction was established for each of the reactions of hydrodechlorination. A first order kinetic model was developed according to initial chlorophenol concentration that was validated by means of the suitable adjustment of the experimental results. The position of the atoms of chlorine in the organic molecule and the number of them influenced significantly not only in the reactivity of the chlorophenols tested but in the speed of dechlorination as well. So, the speed of dechlorination followed the next order: 4-chlorophenol > 2-chlorophenol > 2,4-dichlorophenol.

Palabras clave: hidrodecloración; catalizador de Pd/Al_2O_3; clorofenoles; estudio cinético
Keywords: hydrodechlorination; Pd/Al_2O_3 catalyst; chlorophenols; kinetic study

INTRODUCCIÓN

Los compuestos clorofenólicos constituyen un grupo particular de compuestos organoclorados incluidos en la lista de contaminantes prioritarios seleccionados por la Comunidad Europea (D76/464/CEE) y la EPA debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad. Entre las diferentes tecnologías desarrolladas para su eliminación, el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con clorofenoles mediante hidrodecloración catalítica se presenta como una interesante alternativa, que se puede llevar a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura, abarcando un amplio intervalo de concentraciones del compuesto clorado y dando lugar a productos de menor toxicidad (Yuan y Keane, 2004).

En las reacciones de hidrodecloración se han analizado diferentes sistemas catalíticos, con una variedad de soportes (alúmina, carbón activado, sílice, entre otros) y de metales preciosos (Pd, Ru, Pt y Rh, principalmente), los cuales han mostrado buenos resultados en la hidrogenolisis de los enlaces carbono-cloro (Urbano y Marinas, 2001; Wiersma et al., 1998; Mackenzie et al., 2006; Ordoñez et al., 2010).

La mayoría de los trabajos publicados sobre la reacción de hidrodecloración de clorofenoles se centran en el estudio de la actividad y selectividad que exhiben los diferentes catalizadores utilizados, prestándose una especial atención tanto al efecto de la fase activa como al soporte catalítico (Hoke et al., 1992; Kovenklioglu et al., 1992; Calvo et al., 2004). Sin embargo, existen pocos estudios en la literatura enfocados al estudio de la cinética de la reacción de hidrodecloración de estos compuestos, los cuales resultan esenciales para la aplicabilidad de este proceso a escala industrial. En fase líquida, la hidrodecloración catalítica se lleva a cabo en un reactor trifásico, sistema que ha tenido un gran desarrollo en los últimos años, en el que se debe prestar especial atención a la aparición de limitaciones difusionales de cara a realizar estudios cinéticos.

Felis et al. (1999), desarrollaron el primer estudio cinético de hidrodecloración catalítica en fase acuosa utilizando 4-clorofenol (4-cp) y un catalizador de Ru/CA. Estos autores propusieron un esquema de reacción en serie en el que 4-clorofenol reacciona con hidrógeno para dar fenol, que se hidrogena para formar ciclohexanol. Shindler et al. (2001), estudiaron la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol con un catalizador de Pd/CA, consiguiendo selectividad completa a fenol (ph). La desaparición de 4-clorofenol se atribuyó tanto a la conversión de este reactivo como consecuencia de la reacción de hidrodecloración como a la adsorción del mismo en el carbón activo. A partir del análisis cinético se estableció una dependencia de primer orden respecto de cada reactivo, 4-clorofenol e hidrógeno. Yuan y Keane (2007), estudiaron la reacción de hidrodecloración de 2,4-diclorofenol (2,4-cp) en un reactor semicontinuo, empleando un catalizador de Pd/Al_2O_3. Estos autores propusieron un esquema de reacción serie–paralelo en el que el 2,4-diclorofenol reacciona con hidrógeno para producir 2-clorofenol (2-cp), fenol y ciclohexanona (c-ona). Los datos experimentales de velocidad inicial de desaparición de 2,4-diclorofenol se ajustaron a un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood, basado en la adsorción competitiva del H_2 y el 2,4-diclorofenol en la superficie de reacción. Recientemente Diaz et al. (2008), realizaron un estudio cinético de la hidrodecloración de 4-clorofenol utilizando catalizadores de Pd, Pt y Rh soportados en Al_2O_3 con configuración en cáscara de huevo y utilizando un reactor semicontinuo tipo cesta. Asumiendo una cinética de primer orden respecto al reactivo de partida, el estudio de la evolución de la concentración de los compuestos de reacción frente al tiempo dio lugar a la propuesta de un esquema de reacción en el que la hidrodecloración de 4-clorofenol da lugar a fenol y ciclohexanona, y a su vez la hidrogenación de fenol, origina ciclohexanona y ciclohexanol.

En este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos en la hidrodecloración de 2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol, así como la propuesta de un esquema de reacción y el estudio cinético para cada uno de ellos, realizándose un análisis de la influencia de la posición y del número de átomos de cloro en la velocidad de decloración.

MATERIALES Y MÉTODOS

En las reacciones de hidrodecloración catalítica de 2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol, en fase acuosa, se empleó una concentración inicial de cada uno de estos compuestos equivalente a una concentración de Cl_0 de 0,77 mmol/L. Las reacciones se realizaron por duplicado en un reactor trifásico encamisado de vidrio de 150 mL que operó en discontinuo para la fase acuosa y en continuo para la fase gas ($Q(H_2)$: 50 mLN/min). Los ensayos se llevaron a cabo a 30 ºC empleando un baño termostatizado (Julabo F25), presión atmosférica y a una velocidad de agitación de 600 rpm, utilizándose un catalizador comercial de Pd/Al_2O_3 (C_{cat}: 0,25 g/L; 0,5 % w/w, Engelhard). El catalizador suministrado en forma esférica con configuración en cáscara de huevo, fue triturado y tamizado, utilizando en reacción la fracción de catalizador con un tamaño inferior a 100 µm.

La concentración de cada clorofenol y la de los productos de reacción (fenol y ciclohexanona) se determinó mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (CG 430/FID, Varian), equipado con una columna capilar CP-Wax 52 CB (Varian) de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno y utilizando un caudal de 30 mLN/min de N_2 como gas portador. La temperatura inicial del método de análisis se situó en 70 ºC, y alcanzó los 240 ºC utilizando una rampa de calentamiento de 15 ºC/min. La temperatura del inyector se fijó en 150 ºC y la del detector en 300 ºC. La reproducibilidad de los resultados obtenidos se situó en un ± 5%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compuestos orgánicos detectados en las diferentes reacciones de hidrodecloración estudiadas fueron 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol, 2-clorofenol, fenol y ciclohexanona. El balance de carbono se cumplió por encima del 95 % en todos los ensayos realizados, indicando que todos los intermedios de reacción fueron adecuadamente identificados y cuantificados.

Los primeros ensayos realizados se centraron en estudiar las limitaciones difusionales del proceso, evaluando el empleo de diferentes velocidades de agitación del medio de reacción (400 – 1000 rpm) y tamaños de partícula de catalizador (25 – 500 μm), para asegurar que las reacciones de hidrodecloración se llevan a cabo en régimen de control químico. La mayor conversión del compuesto clorado con el tiempo se alcanzó en el intervalo de velocidades de agitación comprendido entre 600 y 800 rpm, seleccionándose 600 rpm como la velocidad de agitación óptima de trabajo en la que se minimizan las limitaciones al transporte externo. Por otra parte, cuando las partículas de catalizador utilizadas en reacción fueron iguales o inferiores a 100 μm, no se observó un incremento de la conversión del reactivo de partida con el tiempo, encontrándose el sistema en ausencia de limitaciones al transporte interno. Para completar el estudio experimental, la estimación teórica de la existencia de limitaciones de transferencia de materia por problemas de difusión externa se realizó calculando el número de Carberry gas-líquido y líquido-sólido, siendo estos menor que 0,1 en todos los casos estudiados. Por su parte, el análisis de las limitaciones debidas a las difusión interna se realizó aplicando el criterio Weisz-Prater, pudiéndose afirmar que el sistema no opera bajo limitaciones de transferencia por difusión interna al obtenerse valores muy inferiores a 1.

A continuación, se realizó el estudio cinético de las diferentes reacciones de hidrodecloración llevadas a cabo, teniendo en cuenta la evolución de las concentraciones de los distintos compuestos de reacción con el tiempo. Para todos los casos se estableció un modelo cinético de primer orden respecto al reactivo de partida. La concentración de hidrógeno, alimentado en exceso durante todo el experimento, y la concentración de catalizador se mantuvieron constantes durante la reacción.

Hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa

La hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa dio lugar como productos orgánicos de reacción a fenol y ciclohexanona. Como se muestra en la Figura 1, a partir de 50 min de reacción no se detectó presencia de 4-clorofenol, mientras que la concentración de fenol y ciclohexanona aumentan de manera progresiva con el tiempo de reacción. De acuerdo al esquema de reacción preestablecido para la hidrodecloración de 4-clorofenol

(Diaz et al., 2008), las velocidades de producción de cada compuesto de reacción (R_i), expresadas como variación del número de moles de cada especie por unidad de tiempo para un volumen constante de reacción, se relacionaron con las velocidades de cada reacción (r_n), como se recoge en las siguientes expresiones (ec. 1-3):

$$R_{4-cp} = \frac{dC_{4-cp}}{dt} = -r_1 - r_2 = -k_1 \cdot C_{4-cp} - k_2 \cdot C_{4-cp} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{4-cp} \quad (1)$$

$$R_{ph} = \frac{dC_{ph}}{dt} = r_1 - r_3 = k_1 \cdot C_{4-cp} - k_3 \cdot C_{ph} \quad (2)$$

$$R_{c-ona} = \frac{dC_{c-ona}}{dt} = r_2 + r_3 = k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph} \quad (3)$$

Las ecuaciones diferenciales (ec. 1-3) se ajustaron simultáneamente a los valores experimentales de concentración frente a tiempo, por medio de un ajuste múltiple no lineal para la convergencia de los parámetros, empleando el paquete comercial de software matemático Scientist 3.0 (Micromath Research), que incluye el paquete EPISODE para la resolución de ecuaciones diferenciales.

En la Tabla 1, se recogen los valores de los parámetros cinéticos (k_1 – k_3) y el error obtenidos en la estimación del intervalo de confianza al 95 % para estos parámetros, junto con el coeficiente de correlación (r^2). En la Figura 1 se muestra como el modelo propuesto ajusta de manera precisa los datos experimentales.

Tabla 1: Resultados obtenidos en el ajuste del modelo propuesto.

Constante cinética	Valor (min^{-1})	Error (min^{-1})	r^2
k_1	0,068	± 0,002	
k_2	0,007	± 0,001	0,995
k_3	0,001	± $2,5 \cdot 10^{-4}$	

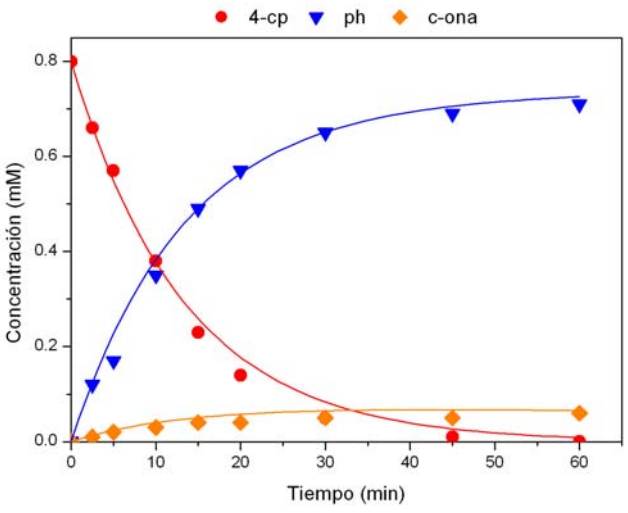

Fig. 1: Evolución de la concentración de los compuestos de reacción. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas).

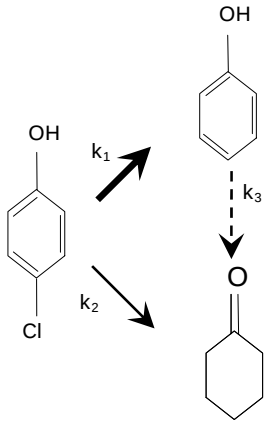

Fig. 2: Modelo cinético propuesto. El grosor de las líneas es función de su significación: ➡ > → > - →

La diferencia de magnitud entre las constantes cinéticas que definen a las tres reacciones involucradas en el proceso queda evidente en la Figura 2, donde se muestra el esquema de reacción. La constante cinética k_1 es un orden de magnitud superior a las obtenidas para las reacciones r_2 y r_3, por lo que la reacción predominante que controla la ruta de reacción propuesta viene determinada por la hidrogenación de 4-clorofenol a fenol.

A la vista de los resultados del ajuste, parece que un esquema serie-paralelo ajusta mejor los datos experimentales que un esquema en serie en el que la hidrodecloración de 4-clorofenol sólo diese lugar a fenol (Felis et al., 1999; Shindler et al., 2001; Xia et al., 2004).

Hidrodecloración de 2-clorofenol en fase acuosa

Los productos de reacción identificados en la hidrodecloración de 2-clorofenol fueron los mismos que los detectados en la hidrodecloración de 4-clorofenol, fenol y ciclohexanona (Figura 3). La pendiente que describe la evolución de la concentración de 2-clorofenol con el tiempo de reacción es menos pronunciada que la observada en la hidrodecloración de 4-clorofenol, aunque también se alcanzó la conversión total de 2-clorofenol. El esquema de reacción propuesto para la reacción de hidrodecloración de 2-clorofenol fue similar al empleado en la hidrodecloración de 4-clorofenol. Las velocidades de producción de las especies involucradas en la reacción (R_i), se relacionaron con las velocidades de cada reacción (r_n), resultando las siguientes ecuaciones diferenciales (ec. 4-6):

$$R_{2-cp} = \frac{dC_{2-cp}}{dt} = -r_1 - r_2 = -k_1 \cdot C_{2-cp} - k_2 \cdot C_{2-cp} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{2-cp} \quad (4)$$

$$R_{ph} = \frac{dC_{ph}}{dt} = r_1 - r_3 = k_1 \cdot C_{2-cp} - k_3 \cdot C_{ph} \quad (5)$$

$$R_{c-ona} = \frac{dC_{c-ona}}{dt} = r_2 + r_3 = k_2 \cdot C_{2-cp} + k_3 \cdot C_{ph} \quad (6)$$

En la Tabla 2, se recogen los valores de los parámetros calculados y el error obtenido en la estimación del intervalo de confianza al 95 %, determinado mediante el ajuste de las ecuaciones diferenciales que describen el modelo cinético (ec. 4-6) a los datos experimentales por medio de un ajuste múltiple no lineal, tal y como se especificó para el caso previo.

Tabla 2: Resultados obtenidos en el ajuste del modelo propuesto.

Constante cinética	Valor (min^{-1})	Error (min^{-1})	r^2
k_1	0,056	± 0,002	
k_2	0,005	± 0,001	0,993
k_3	0	-	

A la vista de los valores de las constantes cinéticas aparentes, la desaparición de 2-clorofenol con el tiempo se produce a una velocidad algo inferior a la que se produce la eliminación de 4-clorofenol. Este hecho puede estar relacionado con la no predicción de la hidrogenación de fenol a ciclohexanona por el modelo, ya que parece que la extensión de la reacción es menor cuando el reactivo es 2-clorofenol. A pesar de esto, el ajuste del modelo a los datos experimentales es preciso, tal y como se muestra en la Figura 3.

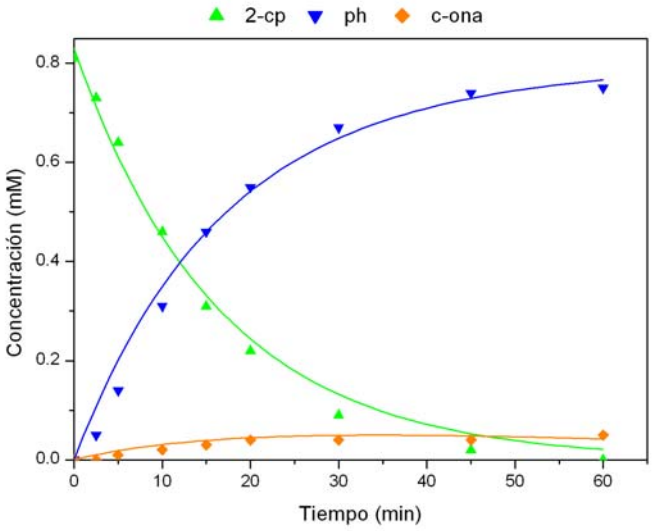

Fig. 3: Evolución de la concentración de los compuestos de reacción. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas).

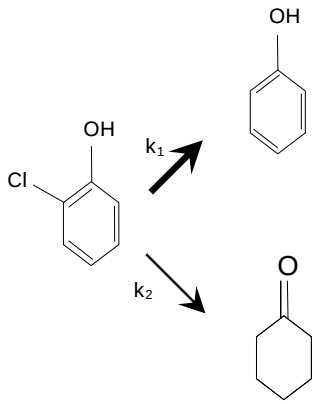

Fig. 4: Modelo cinético propuesto. El grosor de las líneas es función de su significación: → > →

La importancia de unas reacciones frente a otras y el esquema final de reacción que describe el modelo se recogen en la Figura 4. De nuevo, la reacción de hidrogenación a fenol es la reacción principal, no existiendo aporte a la concentración de ciclohexanona por hidrogenación de fenol. Estos resultados indicarían que el sistema no evolucionaría con el tiempo en estas condiciones de operación, sin embargo, es previsible, de acuerdo al anterior experimento, que aumentando el tiempo de reacción se produzca la hidrogenación de fenol a ciclohexanona a baja velocidad (Xia et al., 2009a).

Hidrodecloración de 2,4-diclorofenol en fase acuosa

La hidrodecloración de 2,4-diclorofenol en fase acuosa dio lugar como productos de reacción a fenol y ciclohexanona, mientras el 4-clorofenol y el 2-clorofenol aparecieron como intermedios de reacción. La conversión total del reactivo de partida se alcanzó a los 50 min, momento en el cual dejan de identificarse compuestos organoclorados en el efluente de reacción. Los esquemas de reacción establecidos para la reacciones de hidrodecloración de 4-clorofenol y 2-clorofenol se tuvieron en cuenta para establecer el esquema de reacción en el que se propone que la hidrogenación de 2,4-diclorofenol da lugar a 4-clorofenol (r_1), 2-clorofenol (r_2), fenol (r_3) y ciclohexanona (r_8), tal y como establecieron Yuan y Keane (2007), para la misma reacción. La producción de fenol es también consecuencia de la hidrogenación de 4-clorofenol (r_4) y 2-clorofenol (r_6), que en un esquema en paralelo también producen ciclohexanona (r_5 y r_7), respectivamente. Finalmente, también se tiene en cuenta el posible aporte de la hidrogenación de fenol a la producción de ciclohexanona (r_9). Las velocidades de producción de cada compuesto de reacción (R_i), se relacionaron con las velocidades de cada reacción (r_n), resultando las siguientes ecuaciones diferenciales (ec. 7-11):

$$R_{2,4-cp} = \frac{dC_{2,4-cp}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_8 = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_8) \cdot C_{2,4-cp} \quad (7)$$

$$R_{4-cp} = \frac{dC_{4-cp}}{dt} = r_1 - r_4 - r_5 = k_1 \cdot C_{2,4-cp} - (k_4 + k_5) \cdot C_{4-cp} \quad (8)$$

$$R_{2-cp} = \frac{dC_{2-cp}}{dt} = r_2 - r_6 - r_7 = k_2 \cdot C_{2,4-cp} - (k_6 + k_7) \cdot C_{2-cp} \quad (9)$$

$$R_{ph} = \frac{dC_{ph}}{dt} = r_3 + r_4 + r_6 - r_9 = k_3 \cdot C_{2,4-cp} + k_4 \cdot C_{4-cp} + k_6 \cdot C_{2-cp} - k_9 \cdot C_{ph} \quad (10)$$

$$R_{c-ona} = \frac{dC_{c-ona}}{dt} = r_5 + r_7 + r_8 + r_9 = k_5 \cdot C_{4-cp} + k_7 \cdot C_{2-cp} + k_8 \cdot C_{2,4-cp} + k_9 \cdot C_{ph} \quad (11)$$

El ajuste del modelo a los datos experimentales, da lugar a los valores de las constantes cinéticas que se recogen en la Tabla 3, junto con el error establecido al determinar un intervalo de confianza al 95 %. El modelo predice que la aparición de ciclohexanona es únicamente consecuencia de la hidrogenación de 2,4-diclorofenol, mientras que el resto de rutas establecidas carecen de sentido en el ajuste de los datos de este experimento. Este hecho puede estar relacionado con las bajas concentraciones de ciclohexanona cuantificadas en esta reacción.

En la Figura 5 se representan los resultados de evolución de las concentraciones de los compuestos presentes en el medio de reacción con el tiempo, junto con las curvas resultantes del ajuste de los mismos utilizando el modelo cinético propuesto. Como queda evidente, el ajuste describe correctamente la tendencia esperada. Comparando las concentraciones de los intermedios de reacción, se observa una mayor concentración de 2-clorofenol en el efluente de reacción, lo que refuerza la idea de que este compuesto es más difícil de hidrogenar que el 4-clorofenol.

Tabla 3: Resultados obtenidos en el ajuste del modelo propuesto.

Constante cinética	Valor (min^{-1})	Error (min^{-1})	r^2
k_1	0,020	± 0,001	
k_2	0,028	± 0,003	
k_3	0,012	± 0,003	
k_4	0,284	± 0,015	
k_5	0	-	0,990
k_6	0,127	± 0,018	
k_7	0	-	
k_8	0,008	± 0,002	
k_9	0	-	

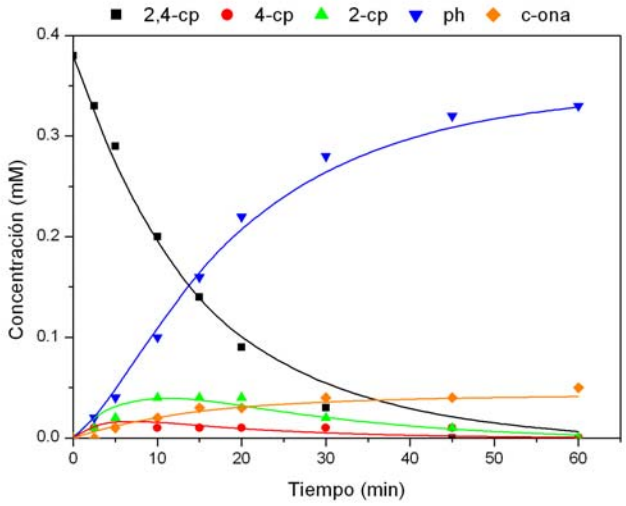

Fig. 5: Evolución de la concentración de los compuestos de reacción. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas).

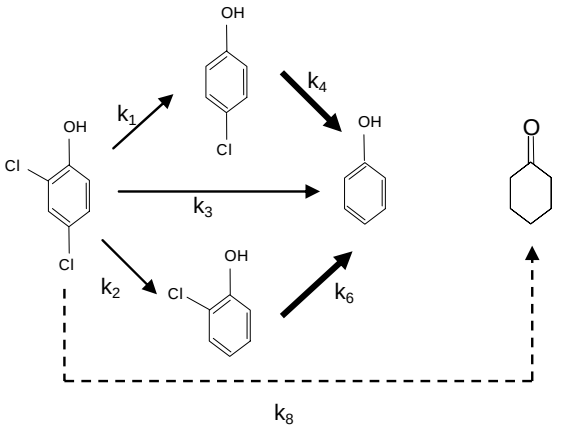

Fig. 6: Modelo cinético propuesto. El grosor de las líneas es función de su significación: → > ⟶ > - -→

Como puede deducirse de los valores de los parámetros cinéticos, la velocidad de hidrodecloración de los compuestos monoclorados es superior a la que caracteriza al compuesto diclorado. Este hecho, que queda representado en la Figura 6, evidencia la mayor facilidad para hidrodeclorar moléculas con menor contenido en cloro (Yuan y Keane, 2003).

Velocidades de decloración

Los valores de las constantes cinéticas determinados en las reacciones de hidrodecloración dan idea de la mayor o menor facilidad de decloración de los diferentes clorofenoles. En la Figura 7 se representa el grado de decloración alcanzado en cada una de las reacciones estudiadas en función del tiempo. Parece evidente que la posición de los átomos de cloro en la molécula influye en la velocidad de decloración, aunque las diferencias en cuanto a velocidad inicial de decloración obtenida en la hidrodecloración de 2-clorofenol (r_{Cl}: 0,031 mmol/(L·min)) y de 4-clorofenol (r_{Cl}: 0,033 mmol/(L·min)) no son tan significativas en este estudio como las encontradas en otros trabajos y pueden estar relacionadas por el mayor impedimento estérico que presenta la molécula de 2-clorofenol para reaccionar con hidrógeno (Xia et al., 2004; Xia et al., 2009b). Además, resulta evidente que un aumento en el número de átomos de cloro en la molécula conlleva un descenso de la velocidad de decloración, que en términos de velocidad inicial alcanza un valor de 0,025 mmol/(L·min), siendo este hecho consistente con un mecanismo electrofílico (Xia et al., 2009b; Gómez-Quero et al., 2010).

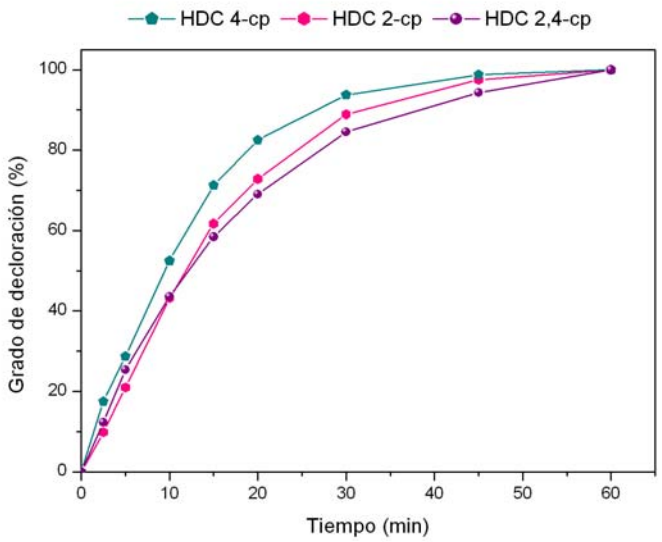

Fig. 7: Representación del grado de decloración alcanzado en función del tiempo de reacción.

CONCLUSIONES

La hidrodecloración catalítica de 2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol se ha llevado a cabo en condiciones suaves de operación con un catalizador de Pd/Al_2O_3, alcanzando conversión completa de los compuestos clorados de partida. Los únicos compuestos identificados en el efluente final de reacción fueron fenol y ciclohexanona, resultando esta técnica efectiva en la disminución de la toxicidad del efluente de partida. Se han establecido esquemas de reacción serie-paralelo para cada reacción de hidrodecloración y se ha propuesto un modelo cinético de primer orden respecto al reactivo de partida, que ha sido validado adecuadamente con los resultados experimentales, lo que ha permitido obtener las constantes cinéticas aparentes de cada una de las reacciones involucradas en el proceso de hidrodecloración. Finalmente, se ha evaluado la influencia de la posición y el número de átomos de cloro en la velocidad de decloración, estableciéndose el siguiente orden: 4-clorofenol > 2-clorofenol > 2,4-diclorofenol.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida de la CM y del MEC a través de los S-2009/AMB-1588 y CSD2006-0044, respectivamente. Los autores agradecen a R. Sepúlveda el trabajo realizado.

REFERENCIAS

Calvo, L.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J. (2004); *Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts*. Carbon: 42, 1377-1381.

Diaz, E.; Casas, J.A.; Mohedano, A.F.; Calvo, L.; Gilarranz, M.A.; Rodriguez, J.J. (2008); *Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol using Pd, Pt and Rh/Al_2O_3 catalysts*. Industrial and Engineering Chemistry Research: 47, 3840-3846.

Felis, V.; De Bellefon, C.; Fouilloux, P.; Schweich, D. (1999); *Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions*. Applied Catalysis B: Environmental: 20, 91-100.

Gómez-Quero, S.; Díaz, E.; Cárdenas-Lizana, F.; Keane, M.A. (2010); *Solvent effects in the catalytic hydrotreatment of haloaromatics over Pd/Al_2O_3 in water + organic mixtures*. Chemical Engineering Science: 65, 3786-3797.

Hoke, J.B.; Gramiccioni, G.A.; Balko, E.N. (1992); *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols*. Applied Catalysis B: Environmental: 1, 285-296.

Kovenklioglu, S.; Cao, Z.; Shah, D.; Farrauto, R.J.; Balko, E.N. (1992); *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. AIChE Journal: 38, 1003-1012.

Mackenzie, K.; Frenzel, H.; Kopinke, F-D. (2006); *Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition*. Applied Catalysis B: Environmental: 63, 161-167.

Ordoñez, S.; Vivas, B.P.; Diez, F.V. (2010) *Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters.* Applied Catalysis B: Environmental: 95, 288-296.

Shindler, Y.; Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. (2001); *Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth*. Industrial and Engineering Chemical Research: 40, 3301-3308.

Urbano, F.J. y Marinas, J.M. (2001). *Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palldium supported catalysts*. Applied Catalysis A: General, 173(1-2), 329-345.

Wiersma, A.; van de Sandt, E.J.A.X.; den Hollander, M.A.; van Bekkum, H.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. (1998); *Comparison of the performance of activated carbon-supported noble metal catalysts in the hydrogenolysis of CCl_2F_2*. Journal of Catalysis: 177, 29-39.

Xia, C.; Xu, J.; Wu, W.; Liang, X. (2004); *Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure*. Catalysis Communications: 5, 383-386.

Xia, C.; Liu, Y.; Xu, J.; Yu, J.; Qin, W.; Liang, X. (2009a); *Catalytic hydrodechlorination reactivity of monochlorophenols in aqueous solutions over palladium/carbon catalyst*. Catalysis Communications: 10, 456-458.

Xia, C.; Liu, Y.; Zhou, S.; Yang, C.; Liu, S.; Xu, J.; Yu, J.; Chen, J.; Liang, X. (2009b); *The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater*. Journal Hazardous Materials: 169, 1029-1033.

Yuan, G.; Keane, M.A. (2003); *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K*. Catalysis Communications: 4, 195-201.

Yuan, G.; Keane, M.A (2004); *Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al_2O_3 and Pd/C*. Journal of Catalysis: 225, 510-522.

Yuan, G.; Keane, M.A. (2007); *Aqueous-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al_2O_3: reaction under controlled pH*. Industrial and Engineering Chemistry Research: 46, 705-715.