

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS

**ELIMINACION DE AMONIACO Y AMINAS ALIFATICAS POR
OXIDACION CATALITICA EN MEDIO ACUOSO, CON
CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS EN CARBON
ACTIVADO**

**Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencias con mención en Química**

Crosvel Eduardo Aguilar Quiroz

2004

RESUMEN

Se estudió la oxidación parcial de amoníaco acuoso a nitrógeno y agua por el proceso “Catalytic Wet Air Oxidation” (CWAO) utilizando como catalizadores carbón activado (AC), Pt/AC y Pd/AC. Se hizo además, un estudio exploratorio de la oxidación de metilamina y dimetilamina a nitrógeno, agua y dióxido de carbono, empleando los mismos sistemas catalíticos. Los sistemas catalíticos empleados fueron eficientes para eliminar el amoníaco acuoso, sin embargo, disminuye en la eliminación de aminas alifáticas. Se utilizó un carbón activado de hueso de durazno, el cual fue modificado por procesos de oxidación con ácido nítrico y/o reducción con hidrógeno, con el objetivo de cambiar su naturaleza y composición química superficial. La identificación y cuantificación de los grupos superficiales del carbón activado se realizó combinando las técnicas de caracterización: descomposición térmica programada, infrarrojo con transformada de Fourier, y análisis por el método Boehm. En condiciones ambientales el amoníaco es adsorbido principalmente por los grupos superficiales tipo carboxílicos, lactónicos y anhídridos del carbón. Cuando el carbón activado fue utilizado como catalizador en el proceso CWAO, los grupos superficiales tipo quinónicos serían los responsables de oxidar parcialmente el amoníaco, mientras que, los grupos carboxílicos, lactónicos y anhídridos adsorbieron fuertemente al amoníaco inhibiendo la actividad catalítica. La presencia de grupos carboxílicos, lactónicos y anhídridos en el soporte dieron origen a menores dispersiones metálicas. En ausencia de éstos grupos, las dispersiones metálicas mejoran notablemente debido posiblemente a que los precursores metálicos $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ son adsorbidos en los planos basales del soporte. La fase metálica de Pt^0 fue más activa que la de Pd^0 , debido a su mayor actividad intrínseca y estabilidad química en el sistema de reacción oxidándose solo en 5%, en contraste con el Pd^0 que fue superior al 55%. El estudio exploratorio de la oxidación de metilamina y dimetilamina por el proceso CWAO empleando los catalizadores AC, Pt/AC y Pd/AC, mostró que éstos compuestos son adsorbidos por los mismos grupos funcionales observados en el caso del amoníaco, siendo la tendencia: dimetilamina > metilamina > amoníaco. La actividad de los sistemas catalíticos disminuyó con el incremento de la cantidad de compuesto amino adsorbido. La formación de productos de oxidación total (nitritos y nitratos), fue favorecida por la adsorción fuerte de los compuestos nitrogenados y por la presencia de aglomerados metálicos en el catalizador.

ABSTRACT

The aqueous ammonia partial oxidation to nitrogen and water by the "Catalytic Wet Air Oxidation" (CWAO) process was studied. The catalyst were activated carbon (AC), Pt/AC and Pd/AC. An exploratory study of methylamine and dimethylamine oxidation to nitrogen, water and carbon dioxide was also carried out using the same catalytic systems. The catalytic system were efficient for aqueous ammonia elimination, but their decrease for aliphatic amine elimination. Activated carbon from peach stone was used as precursor. The nature and surface chemical composition of carbon was modified by aqueous oxidation with nitric acid and/or reduction with hydrogen. The surface groups on activated carbons were identified and quantified by a combination of techniques: thermal programmed decomposition, infrared with Fourier's transformed and analysis by Boehm's method. Under environmental conditions the ammonia adsorption occurred mainly by carboxylic, lactonic and anhydrides surface group interactions. When the activated carbon was used as catalyst in the CWAO process, the quinonic surface groups were the responsible of the partial oxidation of aqueous ammonia to nitrogen. While the carboxylic, lactonic and anhydrides surface groups strongly adsorbed ammonia inhibiting the catalytic activity. The presence of carboxylic lactonic and anhydrides surface groups on the support produce smaller metallic dispersions. In the absence of these groups, the dispersions improve notably possibly due to metallic precursors adsorption ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$ and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) in the basal planes of the support. The platinum metallic phase was more active than the palladium one, due to its larger intrinsic activity and chemical stability in the reaction system: Pt^0 was only 5% oxidized in contrast to the 55% palladium oxidation. The exploratory study of methylamine and dimethylamine by the CWAO process using AC, Pt/AC and Pd/AC as catalysts showed that the adsorption process was carried out by the same functional groups as in the ammonia case, the tendency being: dimethylamine > methylamine > ammonia. The activity of the catalytic systems decrease with the increment of the amount of amine adsorbed. The total oxidation of N-compounds to nitrite and nitrate was privileged by the strong adsorption of the nitrogen containing compounds, as well as, by the presence of metallic agglomerates formed on the catalyst.