



NUEVOS CATALIZADORES COMPOSITOS PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE BENCENO

Delconte Sofía

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (CONICET-FIQ-UNL)

Director: Badano, Juan
Codirectora: Lederhos, Cecilia

Área: Ingenierías

Palabras claves: Hidrogenación, Benceno, Catalizadores Composites.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno presenta gran interés ya que el ciclohexeno es un intermediario para la producción de una gran cantidad de importantes productos de alto valor agregado como por ejemplo, ciclohexanona, ácido adípico, nylon 6 y 66, poliéster, poliamidas, fármacos, agroquímicos y productos de Química fina. El proceso de obtención de ciclohexeno mediante la hidrogenación selectiva de benceno se lleva a cabo en un solo paso, y presenta una ventaja energética y económica frente a la de deshidrogenación de ciclohexano (Kluson & Cerveny, 1995; Sun et al., 2018a, 2018b).

La mayoría de los trabajos de investigación reportados emplean distintos promotores de naturaleza orgánica u inorgánica en fase acuosa (Sun et al., 2018a); obteniendo valores de selectividades a ciclohexeno hasta 80 %, dependiendo fuertemente del grado de conversión de benceno (Sun et al., 2018b). Los mejores resultados en este sistema se obtuvieron utilizando soportes de óxidos metálicos hidrofílicos, como por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , La_2O_3 y ZnO (Sun et al., 2018b).

En medio acuoso, la reacción permite obtener altas selectividades, siendo una de las causas la diferencia en la solubilidad en agua del benceno y del ciclohexeno (Foppa & Dupont, 2015). De esta forma, el sistema de reacción se compone de 4 fases: sólido (catalizador), gas (H_2), fase líquida orgánica (benceno y productos de hidrogenación) y fase líquida acuosa (agua y sales metálicas promotoras en solución). Uno de los primeros promotores metálicos utilizados en esta reacción fue $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (proceso Asahi) (Ashida & Kaisha, 1999). Lo ideal es eliminar las sales

Título: DISEÑO DE PROCESOS Y NUEVOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA VALORIZACIÓN DE COMPUESTOS PROVENIENTES DEL PETRÓLEO Y DE LA PIROLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (Agencia I+D+i)

Director: Dr. Badano, Juan M.

metálicas y/o aditivos promotores del sistema debido a las dificultades de operación que generan (da Silva & Cobo, 2003).

OBJETIVOS

Desarrollar catalizadores del tipo metal noble monometálicos a base de Rutenio soportados sobre los nuevos materiales de naturaleza química mixta orgánica-inorgánica (desarrollados por el grupo de investigación), con buena selectividad para la hidrogenación parcial de aromáticos, particularmente de benceno a ciclohexeno, en fase orgánica y en una sola etapa.

Se pretende que los nuevos catalizadores y procesos asociados sean una alternativa superadora a las tecnologías actual que involucran sales metálicas en solución, lo que trae aparejado numerosos problemas de operación y contaminación.

METODOLOGÍA

Preparación de soportes y catalizadores, y caracterización de los catalizadores:

Se sintetizaron dos soportes (UTAI y BTAI) utilizando relaciones molares de 1:1 para los monómeros y de 4,4% de peróxido de benzoílo: BPO, que es un iniciador típico de polimerización que se disocia térmicamente; y una relación final de 44,5% m/m de monómeros/alúmina. Para la preparación de UTAI, se mezclaron dimetacrilato de diuretano (UDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEG) y BPO durante 30 min, luego se adicionaron partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se homogenizó la mezcla durante 1 h. El material se extrudó para obtener pellets cilíndricos de 2 mm de diámetro. Se colocaron en estufa a 393 K durante 1 h para activar el iniciador de polimerización y obtener un material rígido para ser utilizado como soporte. El BTAI fue preparado de manera similar, pero se reemplazó en el procedimiento UDMA por glicidil-dimetacrilato de bisfenol A (BGMA).

Para la preparación de los catalizadores, se emplearon como soportes UTAI, BTAI y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para depositar el metal sobre la superficie de los soportes se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente, empleándose una solución ácida de RuCl_3 para obtener una concentración final de 1% Ru m/m. Los detalles de la preparación de los soportes composites se pueden consultar en el trabajo de Badano y colaboradores (2010).

Para caracterizar los catalizadores se utilizaron las siguientes técnicas: SEM (microscopia electrónica de barrido) y XRD (difracción de rayos X).

Evaluación catalítica:

Las experiencias catalíticas se realizaron en un reactor tanque agitado utilizando los cuatro catalizadores mencionados (los de soportes Composites BTAI y UTAI, y los comerciales de Al_2O_3 sin calcinar y calcinado a 550°C por 6 horas), manteniendo constantes la temperatura (150°C), la velocidad de agitación (1000 rpm) y la presión (35 KPa) de operación del reactor; y el tiempo (1 hora) de reducción del catalizador. Reactivos y productos fueron analizados mediante cromatografía gaseosa.

Se llevaron a cabo tres series de reacciones para estudiar el comportamiento de los catalizadores en distintas condiciones de reacción. La primera serie se caracteriza por una masa de catalizador en polvo de 0,14 g, dos fases líquidas de agua (40 mL) y benceno (20 mL), y la presencia del aditivo $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,35 g). La segunda serie se caracteriza las mismas condiciones de masa de catalizador y cantidades de fases, con la ausencia de aditivo. La tercera serie se caracteriza por una masa de catalizador en polvo de 0,28 g, una única fase líquida de benceno (40 mL), y la

ausencia de aditivo. Las tres series se repitieron para distintas temperaturas de reducción de los catalizadores: 125°C, 150°C y 250°C. Para los catalizadores comerciales de Al₂O₃ sin calcinar y calcinado, también se repitieron las series a temperaturas de reducción de 400°C.

CONCLUSIONES

En la Figura 1 se presentan las selectividades a ciclohexeno máximas obtenidas según las distintas temperaturas de reducción de los catalizadores 1% de Rutenio en los cuatro soportes, en las condiciones de reacción objetivo (sin agua ni sales promotoras agregadas). En las series de catalizadores reducidos a 125°C se observa que las selectividades alcanzadas para los soportes UTAI, BTAI y γ -Al₂O₃ calcinado son similares. Mientras que para reducciones a 150°C se destaca una mayor selectividad para el catalizador preparado con BTAI, y a 250°C se visualizan altas selectividades para los soportes de γ -Al₂O₃ calcinada y UTAI. Las selectividades alcanzadas con los catalizadores reducidos a 400°C son menores. Para todos los soportes empleados, se obtienen mayores selectividades a ciclohexeno a 250°C como temperatura de reducción.

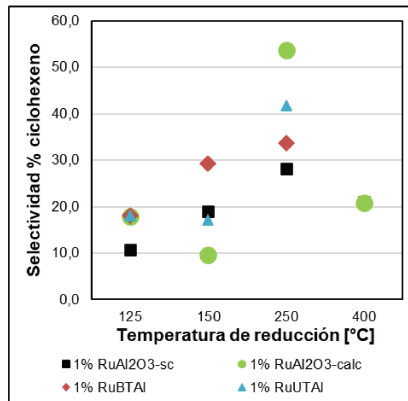


Figura 1. Resultados para la reacción de hidrogenación en sistema trifásico (sólido-gas-líquido orgánico) de selectividad a ciclohexeno máxima vs temperatura de reducción del catalizador.

En la Figura 2 se presentan los resultados para la reacción de hidrogenación de selectividad a ciclohexeno vs. conversión de benceno para los catalizadores elaborados. Se observa que, en las distintas condiciones de reacción, los catalizadores elaborados con soportes Composite son más selectivos en valores de conversiones iniciales que los elaborados con γ -Al₂O₃, exceptuando el caso del

soporte de γ -Al₂O₃ calcinada en ausencia de agua, ya que en ese caso presentó selectividades a ciclohexeno mayores.

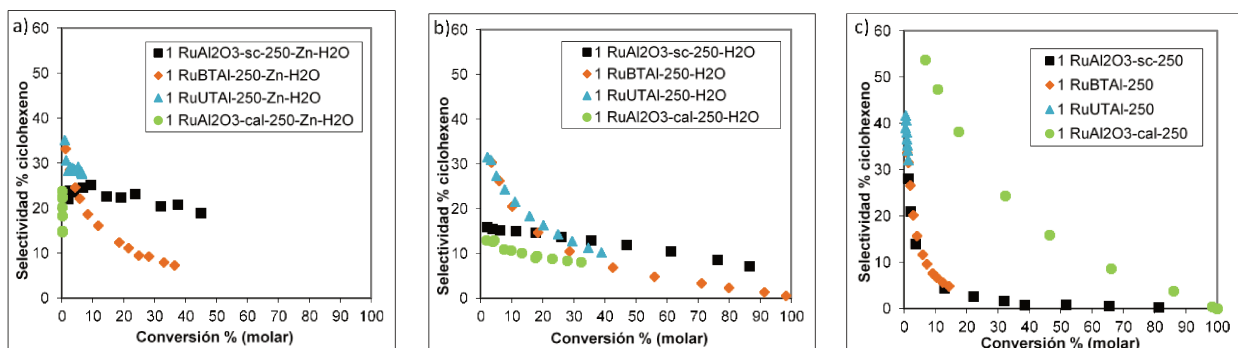


Figura 2. Resultados para la reacción de hidrogenación de selectividad a ciclohexeno vs. conversión de benceno. Temperatura de reducción de los catalizadores 250°C. a) Serie 1 (1% Ru, 2 fases líquidas, con aditivo), b) Serie 2 (1% Ru, 2 fases líquidas, sin aditivo), c) Serie 3 (1% Ru, una fase líquida, sin agua y sin aditivo).

En la Figura 3 se puede observar los espectros de XRD obtenidos para los catalizadores reducidos 1 h a 250°C. Comparando las series que contienen 1% de Rutenio se pueden observar espectros similares para los catalizadores de Ru-Al₂O₃-SC y Ru-UTAI, lo mismo se puede decir si se comparan los espectros de Ru-Al₂O₃-C y Ru-BTAI. En todos los espectros se pueden

observar tres picos de máxima intensidad $2\theta = 37,7^\circ$, $45,98^\circ$ y $66,98^\circ$ correspondientes a la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Huang, Zhang & He, 2008). En los espectros de Ru- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ y Ru-BTAI se pueden observar un pico intenso en $2\theta = 43,95^\circ$ y otro de menor intensidad en $2\theta = 42,50^\circ$ correspondientes a las fases (100) y (101) del Ru^0 (Huang, Chang & Yeh, 2006). Los picos correspondientes al Ru^0 no se observan en los espectros de los catalizadores Ru- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SC}$ y Ru-UTAI.

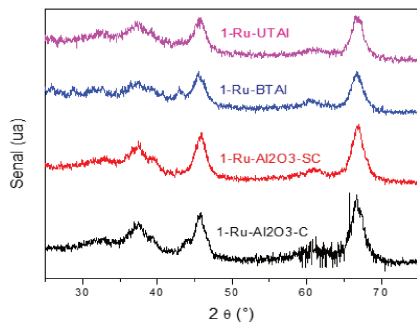


Figura 3. Resultados de DRX de los catalizadores 1% m/m Rutenio reducidos 250°C.

En la Figura 4 se presentan las imágenes obtenidas por SEM para un corte de los catalizadores de 1-Ru-BTAI y 1-Ru-UTAI. En la figura 4a y 4b se observan las imágenes con el detector en modo primario, en donde se aprecia la morfología de la superficie. Mientras que las figuras 4c y 4d fueron obtenidas con el detector en modo backscattering.

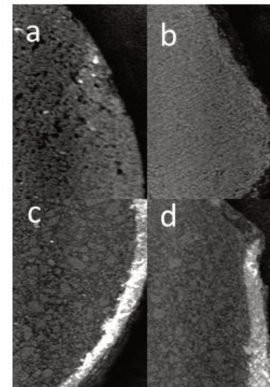


Figura 4. Imágenes SEM. Serie 1% m/m Rutenio. Obtenidas detector primario a) 1-Ru-BTAI, b) 1-Ru-UTAI, y detector backscattering c) 1-Ru-BTAI, d) 1-Ru-UTAI.

En ellas se puede observar de manera bien definida la fase polimérica y las partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que componen el soporte composite. La franja observada en color blanco, corresponde al Rutenio depositado sobre la superficie del catalizador.

Las imágenes dejan en evidencia la composición dual inorgánica-polímero de los soportes composites, como también la estructura metálica egg-shell obtenida con esta tecnología, que es una ventaja en reacciones consecutivas (Huang, Zhang & He, 2008).

La diferencia en el comportamiento en la reacción de los soportes composites y los elaborados por alúmina se puede deber a la diferencia en la naturaleza del soporte, los composites tienen un carácter hidrofílico-hidrofóbico mientras que el de alúmina sólo es hidrofílico (Badano et al., 2010).

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Ashida, K.; & Kaisha, K.** 1999. Process for producing cycloolefin. (US Patent 5,973,218). U.S. Department of Commerce, Patent and Trademark Office.
- Badano, J. et al.** 2010. New composite materials as support for selective hydrogenation; Egg-shell catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 390 (1), 166-174.
- da Silva, J.; & Cobo, A.** 2003. The role of the titania and silica supports in Ru-Fe catalysts to partial hydrogenation of benzene. *Applied Catalysis A: General* 252 (8), 9-16.
- Foppa, L.; & Dupont, J.** 2015. Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 44 (7), 1886-1897.
- Huang, S.; Chang, S.-M.; & Yeh, C.-T.** 2006. Characterization of Surface Composition of Platinum and Ruthenium Nanoalloys Dispersed on Active Carbon. *Physical Chemistry B*, 110 (1), 234-239.
- Huang, S.; Zhang, C.; & He, H.** 2008. Complete oxidation of o-xylene over Pd/ Al_2O_3 catalyst at low temperature. *Catalysis Today*, 139 (1-2), 15-23.
- Kluson, P.; & Cervený, L.** 1995. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128 (1), 13-31.
- Sun, H.; Chen, Z.; Chen, L.; Li, H.; Peng, Z.; Liu, Z.; & Liu, S.** 2018a. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ru-Zn Catalysts: Investigations on the Effect of Zn Content. *Catalysts*, 8 (11), 513-530.
- Sun, H.; Chen, Z.; Li, C.; Chen, L.; Peng, Z.; Liu, Z.; & Liu, S.** 2018b. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ru-Zn Catalysts: Mechanism Investigation on NaOH as a Reaction Additive. *Catalysts*, 8 (3), 104-117.