



DISEÑO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE AROMÁTICOS

Sofía Delconte

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

Director: Juan Badano

Codirector: Nicolás Carrara

Área: Ingenierías

Palabras claves: Hidrogenación, Benceno, Catalizadores Composites.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno presenta gran interés, pues el ciclohexeno es un intermediario para la producción de una gran cantidad de importantes productos de alto valor agregado (ciclohexanona, ácido adípico, nylon 6, nylon 66, fármacos, agroquímicos y otros). 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.

La mayoría de los trabajos de investigación reportados en la bibliografía, inclusive el proceso utilizado industrialmente (Asahi), son realizados en un sistema líquido-líquido-gas-sólido, en donde una de las fases líquida es de naturaleza orgánica y contiene el reactivo, la otra fase líquida por lo general es agua, la fase gas está compuesta por hidrógeno a alta presión y el sólido es el catalizador; sin embargo se obtienen selectividades de benceno a ciclohexeno de 10 al 60 % con conversiones que se pueden mover entre 10 y 70 %. Los mejores resultados en este sistema se obtuvieron utilizando soportes de óxidos metálicos hidrofílicos (como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y ZnO). La utilización de medios de reacción acuosos permite obtener altas selectividades mediante un sistema que utiliza la baja solubilidad de benceno y sus productos de hidrogenación en agua, y la modificación de adsorción de reactivos y productos a partir de sales promotoras (como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el proceso Asahi).

Título del proyecto: Síntesis catalítica de productos de mayor valor agregado vía hidrogenación estereo, regio y enantio selectiva de bajo impacto ambiental

Instrumento: PICT 2016 N° 1453

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Dra. Mónica Quiroga

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), que presenten alta selectividad y conversión en la reacción de hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno, en una única fase líquida orgánica.
- Obtener procesos viables alternativos a los actualmente empleados, que no empleen agua ni sales agregadas al medio de reacción como alternativa al método Asahi (en el cual el agua de proceso, antes de ser descartada, debe ser tratada para la eliminación total de aromáticos y/o la recuperación de los promotores metálicos).

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 adicionó partículas de γ -Al₂O₃ y se homogenizó la mezcla durante 1h; luego el material se extruyó 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 empleó como soporte UTAI, BTAI y γ -Al₂O₃. Para depositar el metal sobre la superficie de los soportes se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente, empleándose una solución ácida de RuCl₃ para obtener una concentración final de 1% y 4% Ru m/m. Los detalles de la preparación de los soportes composites se pueden consultar en el trabajo de Badano y colaboradores.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX).

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 Al₂O₃ calcinado a 550 °C por 6 horas y sin calcinar), manteniendo constantes la temperatura (150 °C), la velocidad de agitación (1000 rpm) y la presión (35 KPa) de operación del reactor; la temperatura (250 °C) y el tiempo (1 hora) de reducción del catalizador. Reactivos y productos fueron analizados mediante cromatografía gaseosa.

Se llevaron a cabo cuatro series de reacciones para estudiar el comportamiento de los distintos catalizadores en diversas condiciones de reacción. La primera serie se caracteriza por una carga metálica del soporte de 4% Ru, 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 ZnSO₄.7H₂O (0,35 g). En la segunda serie se modificó la carga metálica del soporte por 1% Ru. La tercera serie tiene las mismas características que la segunda, pero sin la presencia de sales precursoras. La cuarta serie se caracteriza por una carga metálica del soporte de 1% Ru, una masa de catalizador en polvo de 0,28 g, una única fase líquida de benceno (40 mL), y la ausencia de agua y aditivo.

RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los resultados para la reacción de hidrogenación de selectividad a ciclohexeno vs. conversión de benceno. En las series de catalizadores elaborados con 1% de Rutenio se observa que, en las distintas condiciones de reacciones en presencia de la fase acuosa, los catalizadores elaborados con γ - Al_2O_3 son más selectivos en valores de conversiones iniciales.

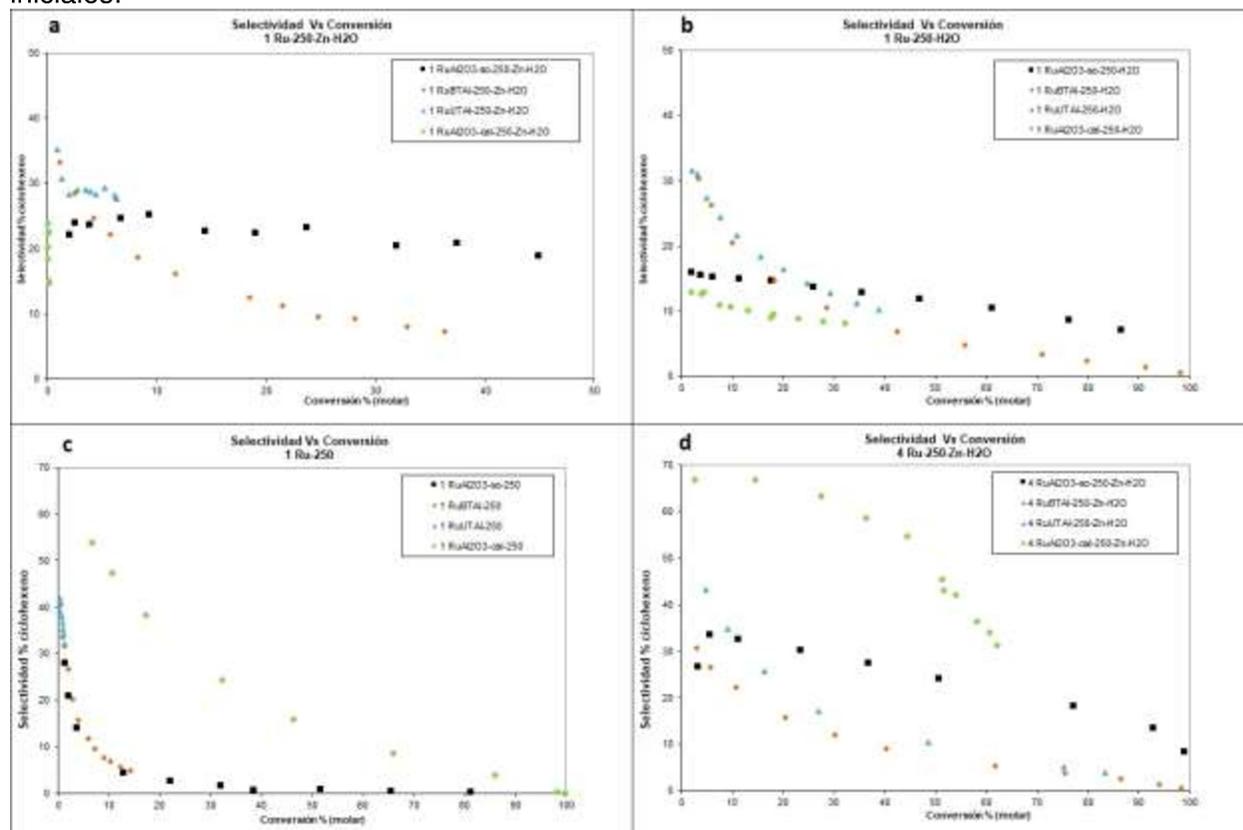
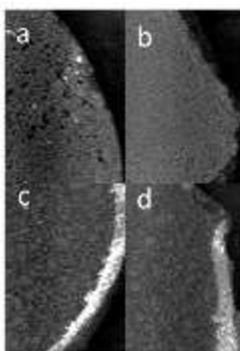


Figura 1. Resultados para la reacción de hidrogenación de selectividad a ciclohexeno vs. conversión de benceno. a) Serie 2 (1% Ru, 2 fases líquidas, con aditivo), b) Serie 3 (1% Ru, 2 fases líquidas, sin aditivo), c) Serie 4 (1% Ru, una fase líquida, sin agua y sin aditivo), d) Serie 1 (4% Ru, 2 fases líquidas, con aditivo).

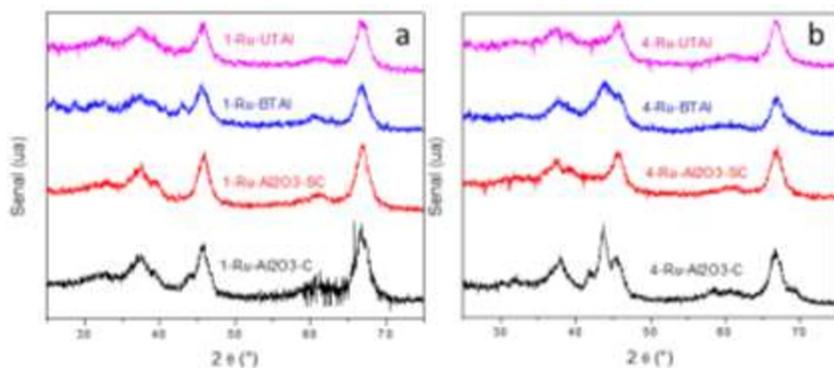


En las imágenes obtenidas por SEM (Figura 2) para un corte de los catalizadores de 1-Ru-BTAI y 1-Ru-UTAI se pudieron observar la morfología de la superficie (con el detector en modo primario), el Rutenio depositado sobre la superficie del catalizador (como una franja color blanco) y de manera bien definida la fase polimérica y las partículas de γ - Al_2O_3 que componen el soporte composite (con el detector en modo backscattering). En las figuras 2c y 2d se puede observar.

En la Figura 3 se puede observar los espectros de DRX obtenidos para los catalizadores reducidos 1 h a 250°C. Comparando las series que contienen 1 y 4 % de Rutenio se obtiene resultados similares, en donde se puede observar espectros similares para los catalizadores de Ru- Al_2O_3 -SC y Ru-

Figura 2. 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.

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 γ -Al₂O₃. En los espectros de Ru-Al₂O₃-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 Ru⁰. Los picos correspondientes al Ru⁰ no se observan en los espectros de los catalizadores Ru-Al₂O₃-SC y Ru-UTAI.

Figura 3. Resultados de DRX de los catalizadores reducidos 250°C. a) Serie 1% m/m Ru b) 4% m/m Ru.

CONCLUSIONES

De los resultados de DRX claramente se puede observar que el comportamiento al tratamiento de reducción entre los catalizadores composites de rutenio es diferente, donde la formación de la especie Ru⁰ pareciera sólo ocurrir en el soporte BTAI. Las imágenes obtenidas por SEM dejan en evidencia la composición dual inorgánica-polímero de los soportes composites, como también la estructura metálica egg-shell obtenida con esta tecnología.

Se observa una clara diferencia en el comportamiento de los catalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno. 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, además los catalizadores composites presentan estructura marcadamente egg-shell siendo una ventaja en reacciones consecutivas. También se tiene que estudiar el estado electrónico del metal en los catalizadores dado que tienen una gran influencia en la conversión y selectividad de la reacción en estudio.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Arcoya A., Seoane X.L., Figoli N.S., L'Argentièrre P.C.**, 1990. Applied Catalysis A: General 62 (1990) 35.
- Badano J.M., Betti C., Rintoul I., Vich-Berlanga J. Cagnola, E., Torres G., Vera C., Yori J., Quiroga M.**, 2010. Appl. Catal. A: Gen. 390 (2010) 166-174.
- Carrara N., Badano J., Betti C., Lederhos C., Rintoul I., Coloma-Pascual F., Vera C., Quiroga M.**, 2015. Cat. Comm. 61 (2015) 72.
- Foppa L., Dupont J.**, 2015. Chem Soc Rev DOI: 10.1039/c4cs00324a.
- Haijie S., Wei G., Xiaoli Z., Zhihao C., Zhongyi L., Shouchang Chin L.**, 2011. Catal. 32 (2011) 1.
- da Silva J.W., Cobo A.J.G.**, 2003. Applied catalysis A: General 252 (2003).
- Huang S-Y, Chang S-M, Yeh C-T, Phys J.**, 2006. Chem. B 110 (2006) 234.
- Huang S., Zhang C., He H.**, 2008. Catal. Today 133 (2008) 509.
- Liu S., Liu Z., Wang Z., Zhao S., Wu Y.**, 2006. Applied Catalysis A: General 313 (2006) 49.
- Mazzieri V., Coloma-Pascual F., González M., L'Argentièrre P., Figoli N., Kinet R.**, 2002. Catal. Lett. 76 (2002) 53.
- Zhao Y., Zhou J., Zhang J., Wang S.**, 2008. Catalysis Communications 9 (2008) 459.