



Encuentro
de Jóvenes
Investigadores

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE BENCENO A CICLOHEXENO EMPLEANDO NUEVOS CATALIZADORES COMPOSITOS BIMETALICOS RU-ZN

Bonet, Teresa

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

Director/a: Badano, Juan
Codirector/a: Busto, Mariana

Área: Ingeniería

Palabras claves: Hidrogenación, Benceno, Composites.

INTRODUCCIÓN

El proceso de obtención de ciclohexeno reviste un gran interés industrial debido a que el ciclohexeno es intermediario en la producción de una gran cantidad de productos químicos de alto valor agregado. Un método de obtención es la hidrogenación parcial del anillo aromático de benceno. Esta reacción requiere de un único paso y presenta una ventaja económica y energética frente a la deshidrogenación de ciclohexano. Tanto el proceso utilizado industrialmente (Ashai) como la mayoría de los trabajos de investigación reportados, consisten en un sistema de cuatro fases: el catalizador sólido, H₂ gaseoso a alta presión, una fase líquida orgánica que contiene al reactivo y los productos de reacción, y otra fase líquida acuosa con sales promotoras disueltas. La fase acuosa se incorpora con el propósito de favorecer la selectividad de la reacción a través de un sistema que utiliza la baja solubilidad del benceno y sus productos de hidrogenación en agua, y modifica la adsorción de reactivos y productos a partir de las sales promotoras disueltas. Se logran selectividades de benceno a ciclohexeno de entre 10 y 60 % con conversiones que varían entre 10 y 70% (Wang, S. et. al. 2008 y Haijie, S. et. al. 2011). No obstante, la incorporación del medio acuoso y aditivos metálicos al sistema ocasiona algunas dificultades operativas (Cobo, A. et. al. 2003) y de contaminación, e implica tratamientos de recuperación de promotores metálicos y/o eliminación total de aromáticos del agua de proceso previo a su descarte.

Se proponen como una alternativa los nuevos soportes composites dada su naturaleza química mixta orgánica-inorgánica, la posibilidad de variar los grupos funcionales de ambas fases del soporte, la flexibilidad en el alojamiento superficial de precursores metálicos, la posibilidad de modificar el estado electrónico de metal soportado y de obtener catalizadores con estructura egg-shell.

OBJETIVOS

Título del proyecto: PREPARACIÓN DE SOPORTES COMPOSITE PARA HIDROGENACIÓN ESTEREO Y REGIOSELECTIVA POR IMPRESIÓN MOLECULAR, PARA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE QUIMICA FINA MENOS CONTAMINANTES Y DE ELEVADO VALOR AGREGADO

Instrumento: PICT 2019 N° 04320

Año convocatoria: 2019

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Dra. Mónica Quiroga





Encuentro de Jóvenes Investigadores

- Desarrollar catalizadores bimetálicos Ru-Zn soportados sobre los nuevos materiales composites (diseñados 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.
- Optimizar los parámetros de diseño de los catalizadores y las condiciones de operación de forma que permitan obtener procesos viables alternativos a los actualmente empleados para la obtención de ciclohexeno, que no empleen agua ni sales agregadas al medio de reacción.

METODOLOGÍA

Preparación de catalizadores y caracterización físico-química de los mismos

Se emplearon como soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los composites UTAI y BTAI (sintetizados por el grupo de investigación), debidamente acondicionados (molienda, tamizado y calcinación del soporte industrial). Se prepararon soluciones de cloruro de rutenio III en HCl 1N y soluciones de cloruro de zinc II en HCl 1N, a fin de obtener catalizadores con una carga nominal de 1% en peso de Ru y 0,3% en peso de Zn. Se sintetizaron el catalizador monometálico soportado sobre alúmina, por método de impregnación por humedad incipiente, y los catalizadores bimetálicos por métodos de coimpregnación e impregnaciones sucesivas. Parte del material catalítico soportado sobre alúmina fue calcinado a 550°C durante 6hs. Se guardaron muestras en microtubos tipo Eppendorf rotulados, a fin de disponer de ellas cuando se proceda a realizar las caracterizaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS).

Diseño de experimentos y medida de la actividad catalítica

Las experiencias catalíticas se realizaron en un reactor tanque agitado, manteniendo constantes la temperatura (150°C), la velocidad de agitación (1000 rpm) y la presión (35 Kgf/cm^2) de operación del reactor; las condiciones de reducción del catalizador (250°C durante 1 hs). Las reacciones en medio acuoso se realizaron con una masa de catalizador en polvo de 0,14 g, dos fases líquidas (40 mL de agua y 20 mL de benceno), y 0,34 g de aditivo ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) disuelto si corresponde. Las reacciones en una única fase orgánica se llevaron a cabo con una masa de catalizador de 0,28 g, 40 mL de benceno, y en ausencia de agua y aditivo. Se tomaron muestras durante las experiencias y las mismas se analizaron mediante cromatografía gaseosa.

Se realizaron cuatro series de reacciones utilizando el soporte comercial (Al_2O_3) en pos de optimizar las condiciones de operación y el método de impregnación de los metales catalíticos sobre el soporte. A partir de los resultados obtenidos en estas series, se determinó focalizar las experiencias consecuentes en catalizadores no calcinados preparados por método de impregnación sucesiva invertida (impregnando primero el Zn y luego el Ru). Se realizaron 3 series de reacciones comparando los tipos de soportes utilizados y las demás condiciones de operación (presencia de agua y aditivo en el medio de reacción).

RESULTADOS

Con el fin de evaluar el efecto de las distintas condiciones de operación, se realizaron gráficas de selectividad a ciclohexeno vs. conversión de benceno para las experiencias desarrolladas.



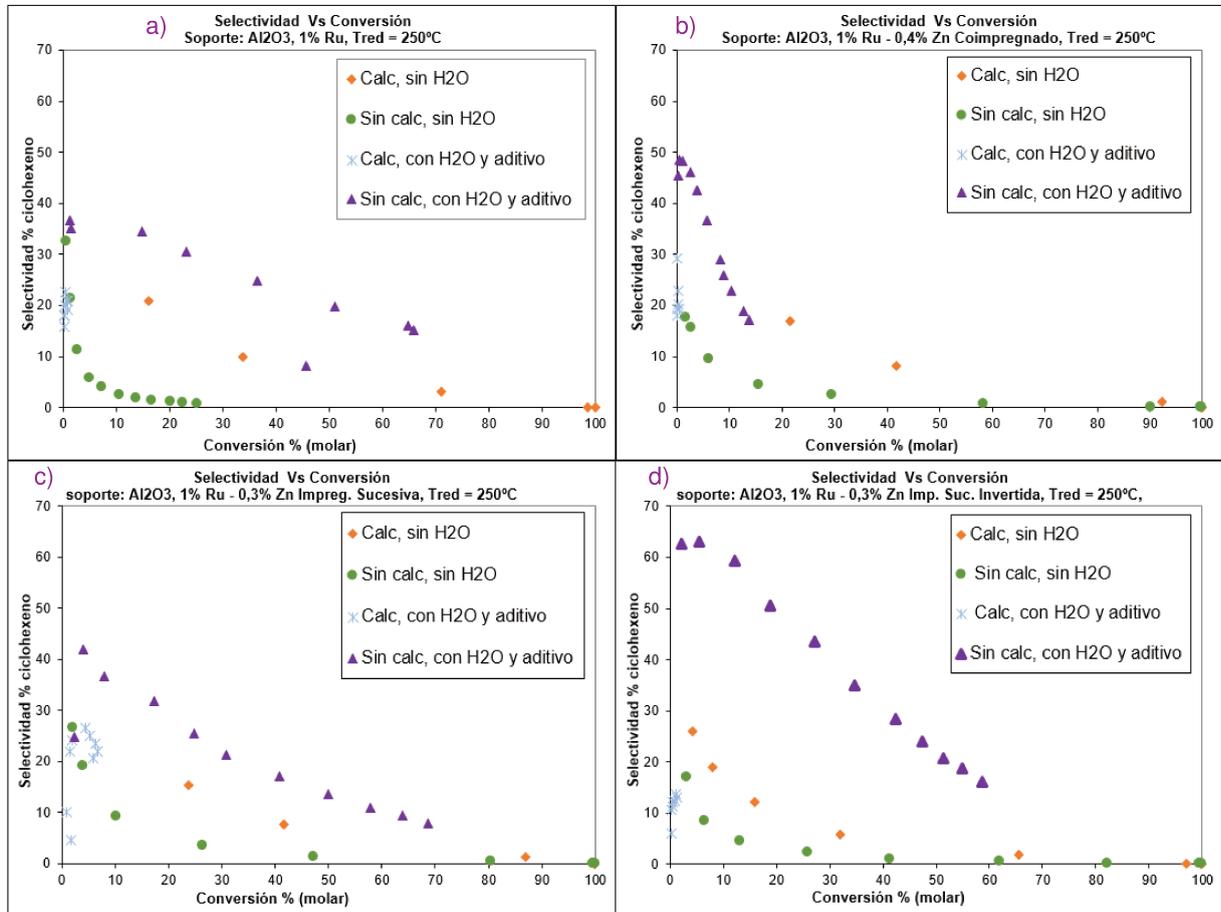


Figura 1. Series de experiencias realizadas sobre soporte Al_2O_3 y temperatura de reducción 250°C . En cada gráfico se comparan las distintas condiciones de operación. Entre las gráficas se comparan los catalizadores monometálicos y los bimetálicos preparados por distintos métodos de impregnación: a) 1% Ru, impregnación incipiente. b) 1% Ru - 0,4% Zn, coimpregnación. c) 1% Ru - 0,3% Zn, impregnación sucesiva. d) 1% Ru - 0,3% Zn, impregnación sucesiva invertida.

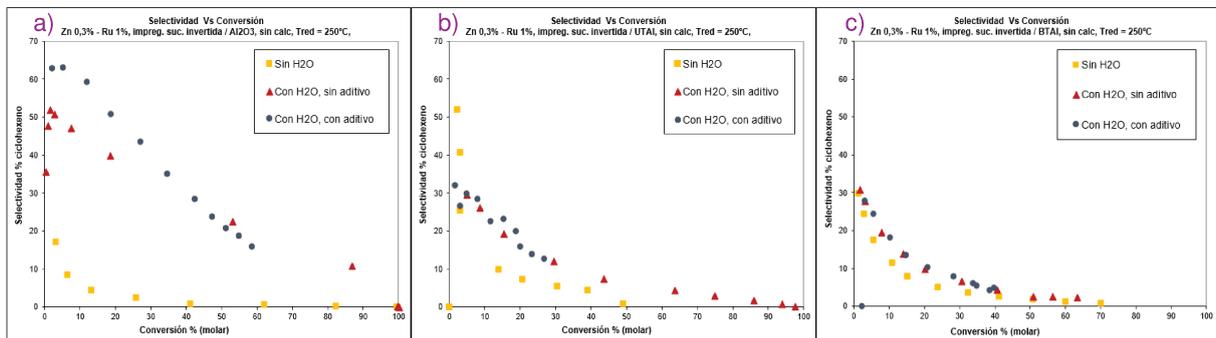


Figura 2. Series de experiencias realizadas con catalizador bimetálico 0,3%Zn -1%Ru preparado por método de impregnación sucesiva invertida, sin calcinar y temperatura de reducción 250°C . En cada gráfico se comparan las distintas condiciones de operación para cada reacción. Soportes utilizados: a) Al_2O_3 . b) UTAI. c) BTAl.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados expuestos en la Figura 1, se observa en la serie de reacciones sin



Encuentro de Jóvenes Investigadores

calcinar y en fase únicamente orgánica, un ligero aumento en la selectividad cuando se emplean los catalizadores bimetálicos respecto del monometálico. Al calcinar los catalizadores la selectividad presentó mejoras, lo que pueden deberse a una mayor interacción de los óxidos metálicos con el soporte, generando especies más electrodeficientes o clústeres metálicos más pequeños. Al incorporar agua y el aditivo en la reacción a partir de los catalizadores calcinados se observa una baja actividad catalítica. Esto puede deberse a que los productos de la calcinación presenten una fuerte interacción con los solutos o solventes, dificultando el proceso de adsorción-desorción entre los sitios metálicos y el reactivo. En las reacciones empleando el catalizador sin calcinar y un medio de reacción acuoso con sales disueltas se obtuvieron marcadas mejoras en la selectividad. Además, se observa un incremento aún mayor para el catalizador bimetálico preparado por impregnación sucesiva invertida (impregnando en primer lugar el Zn y luego el Ru). Esto refleja la fuerte incidencia del método de preparación en las propiedades de absorción y catalíticas de los catalizadores.

En las tres series consecuentes (Figura 2) se comparó la actividad catalítica de catalizadores sin calcinar, preparados por método de impregnación sucesiva invertida sobre soportes composites (BTAl y UTAl) y sobre el soporte comercial (Al_2O_3). Se evaluó la actividad catalítica en sistemas de una única fase orgánica, donde se observa una leve mejora en los catalizadores soportados sobre composites respecto de los preparados sobre alúmina. Luego se analizaron sistemas con fase orgánica y fase acuosa con sales disueltas, donde la alúmina resultó ser la que presentó mejores resultados. Por último, al estudiar los resultados obtenidos a partir de sistemas con ambas fases líquidas, pero sin aditivos, se observa una marcada disminución en la selectividad de las reacciones catalizadas a partir de soportes tradicionales, mientras que las catalizadas a partir de soportes composites no evidencian grandes diferencias.

La diferencia en la actividad y selectividad entre los catalizadores elaborados con Al_2O_3 y los elaborados con composites, tanto en fase orgánica como en sistemas de dos fases líquidas (orgánica/agua), puede deberse a que la alúmina presenta un carácter netamente hidrofílico, mientras que los composites presentan un carácter mixto hidrofílico-hidrofóbico. Esta cualidad, sumada a las posibles diferencias en el estado electrónico de los metales, podría explicar los mejores resultados obtenidos de los composites respecto a la alúmina en reacciones con una única fase orgánica.

Para profundizar la comprensión de la reacción catalizada con soportes composite, se realizará la caracterización de los catalizadores con las técnicas propuestas y se continuará trabajando en las condiciones de reacción.

BIBLIOGRAFIA

Badano, J.M., Betti, C., Cagnola, E., Quiroga, M., Rintoul, I., Torres, G., Vera, C., Vich-Berlanga, J., Yori, J., 2010. "New composite materials as support for selective hydrogenation; egg-shell catalyst" en *Applied Catalysis A-General*, 2010, volume 390, (166-174).

Badano, J.M., Delconte, S., 2019. "Diseño de Nuevos Catalizadores para la Hidrogenación Selectiva de Aromáticos" en *XXIII Encuentro de Jóvenes Investigadores de la UNL*, 2019, Santa Fe.

Cobo, A.J.G., Da Silva, J.W., 2003. "The role of the titania and silica supports in Ru-Fe catalysts to partial hydrogenation of benzene" en *Applied Catalysis A: General*, 2003, volume 252, (9-16).

Haijie, S., Shouchang, L., Wei, G., Xiaoli, Z., Zhihao, C., Zhongyi, L., 2011. "Progress in Ru-Based Amorphous Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene" en *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, volume 32, (1-16).

Wang, S., Zhang, J., Zhao, Y., Zhou, J., 2008. "Monolithic Ru-based catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene" en *Catalysis Communications*, 2008, volume 9, (459-464).

