

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO CON W, Ni Y Pd/ ALÚMINA

M. Juliana Maccarrone^{a,*}, Gerardo Torres^a, Carolina Betti^a, Cecilia Lederhos^a, Carlos Mazzaro^a, Mónica E. Quiroga^{a,b}, Juan C. Yori^{a,c}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina

^b Química Inorgánica/Departamentos de Química, Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina

^c Departamento de Reacciones de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina

*Fax: +54 (342) 4531068, E-mail: jmaccarrone@fiq.unl.edu.ar

Introducción

En el esquema de una refinería de petróleo es de importancia eliminar las impurezas que se generan a partir de diferentes procesos mediante hidrogenación selectiva de compuestos insaturados como alquinos y dienos con el fin de mejorar las propiedades del producto obtenido y mejorar el rendimiento.

Los alquenos son productos de aplicación en la producción de resinas, polímeros, lubricantes, compuestos biológicamente activos [1], etc.

Además se utilizan en la industria textil, alimenticia (sabores), la industria farmacéutica (sedantes, anestésicos, vitaminas) y en la industria de perfumes (fragancias). En el presente trabajo se analizará el comportamiento de los catalizadores monometálicos de Pd, W y Ni sobre alúmina en la hidrogenación selectiva de 3-hexino dado que esta reacción ha sido relativamente poco estudiada en la literatura científica, además se tratará de dilucidar el mecanismo de reacción.

Experimental

Los catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente con soluciones ácidas de los siguientes precursores: Pd(NO₃)₂, H₃PO₄.12WO₃ y NiCl₂ para obtener 0,4; 2,4 y 4%w de Pd, W y Ni respectivamente en el catalizador final. Se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ (Ketjen CK 300) calcinada a 823 K (S_{BET}: 180 m².g⁻¹) luego de impregnado el material se estabilizó por 24hs, se secó 24 h a 373 K y se calcinó a 3 h a 823 K.

Estos catalizadores preparados se caracterizaron por: EEA con ICP, Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Reducción a Temperatura Programada (RTP), Difracción de Rayos X (DRX) y quimisorción de H₂.

La reacción de hidrogenación se realizó en un reactor discontinuo tipo tanque agitado a 800 rpm, p_{H₂}: 1.4 bar; T reacción: 303 K; C° 3-hexino: 0,176 mol.L⁻¹, solvente: tolueno. Previo a la reacción los catalizadores fueron reducidos en corriente de H₂ (105 mL min⁻¹) durante 1 h a 673 K para 0,3 g de Ni/Al₂O₃ y W/Al₂O₃; y 573 K para 0,03g de Pd/Al₂O₃.

El reactivo y los productos de reacción se analizaron en un equipo Shimadzu GC-2014 con columna capilar GS-GAS PRO y Detector de Ionización de Llama (FID).

Resultados y Discusión

Se realizó un estudio termodinámico de reacciones posibles y se observó que las reacciones de hidrogenación no presentaron limitaciones desde el punto de vista termodinámico siendo, las mismas altamente factibles ($\Delta G^0 < 0$). En tanto que, las reacciones de isomerización son poco factibles, en particular las isomerizaciones $Z-3 \rightarrow Z-2$ y $E-3 \rightarrow E-2$. Con respecto al carácter de las mismas se puede decir que las hidrogenaciones pueden considerarse como reacciones irreversibles dado el alto valor de las constantes de equilibrio que presentan, en tanto que las isomerizaciones son reversibles. De lo anterior y lo observado experimentalmente se puede postular un esquema de tres reacciones de hidrogenación en paralelo donde el 3-hexino se transforma principalmente en Z-3-hexeno y en mucha menor medida en E-3-hexeno y n-hexano, en este orden. Este esquema de reacciones es diferente al propuesto por otros autores [2] (Figura 1.).

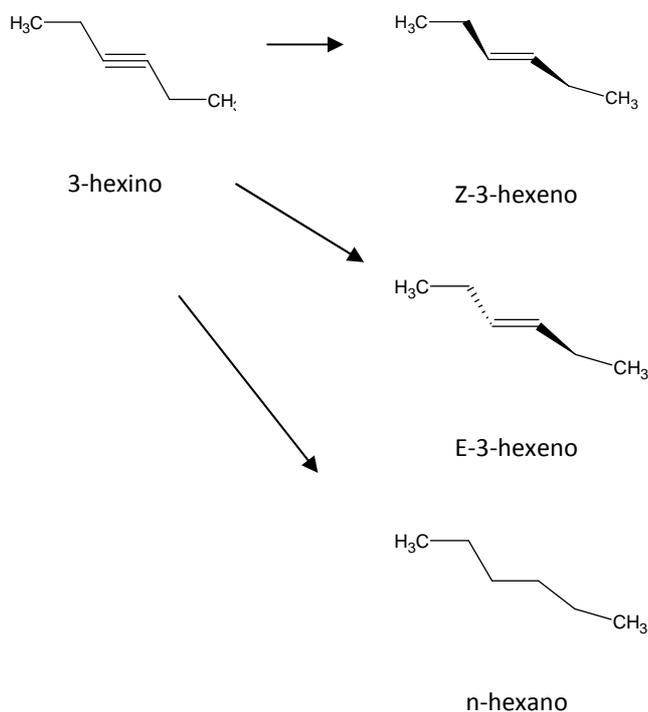


Figura 1. Esquema simplificado de la reacción de hidrogenación de 3-hexino

Se buscaron las condiciones de reacción que aseguren el régimen de control químico, es decir, asegurar que los procesos de transferencia de materia y energía no afecten la velocidad global del proceso catalítico para obtener datos cinéticos reales. Las condiciones elegidas fueron 800 rpm y tamaño de partícula $< 0,2$ mm.

De los resultados de XPS (Tabla 1.) y TPR de los catalizadores se puede inferir que están presentes especies electrodeficientes de W^{6+} [3,4] y Ni^{2+} [5]; en tanto que el Pd se encuentra reducido [6,7]. Se determinó además que el único que quimisorbe H_2 es el catalizador de Pd.

Se puede observar de la Tabla 1. que la selectividad no se modifica prácticamente con la temperatura, presentando los mayores valores el catalizador de Pd como era de esperar. Además se indican valores de velocidad inicial de reacción para cada catalizador y se puede decir que el catalizador de Pd es 20 veces más activo que los catalizadores de Ni y W en ese orden.

Tabla 1. Carga metálica, XPS, Selectividad a (Z)-3-hexeno (S) a 273, 303 y 323K, y Velocidad Inicial de Reacción r_A^0 (a 303K) para los catalizadores.

Catalizador	Carga Metálica (%)	XPS			S (Z)-3-hexeno			r_A^0 (mol./g h)
		Pd $3d_{5/2}$	W $4f_{7/2}$	Ni $2p_{3/2}$	273K	303K	323K	
Pd/Al ₂ O ₃	0,35 Pd	334,9	-	-	95,0	94,0	93,0	20,3
W/Al ₂ O ₃	1,61 W	-	36.1	-	88,0	88,0	87,0	1,1
Ni/Al ₂ O ₃	3,5 Ni	-	-	855.4 862.6	93,0	91,0	90,0	1,3

Los resultados de actividad catalítica para cada catalizador se muestran en la Figura 2.

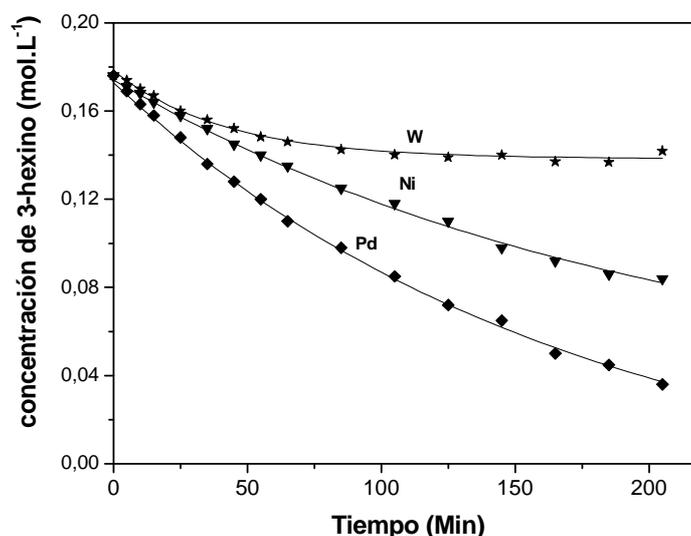


Figura 2. Resultados de actividad catalítica de los distintos catalizadores

Se observa que los catalizadores monometálicos preparados de W y Ni presentan los menores valores de actividad catalítica, en tanto el catalizador de Pd es el más activo en la hidrogenación parcial de 3-hexino para las condiciones de reacción.

Conclusiones

Se pudo determinar el esquema de reacciones que ocurre en la hidrogenación parcial de 3-hexino y que es mucho más simplificado al que se presenta por otros autores en la bibliografía.

El orden de actividad y selectividad encontrado para los catalizadores monometálicos fue el siguiente Pd > Ni > W. La selectividad a productos se modifica muy poco con la temperatura. Se observó que se forma predominantemente el estereoisómero Z-3-hexeno, las razones de esto no son claras y se lo relaciona con una mayor dificultad o impedimento en el mecanismo de adición del hidrógeno a la molécula de 3-hexino adsorbida que conduce a la formación del estereoisómero E.

Referencias

- [1] Lennon D, Marshall R, Webb G, Jackson S D (2000) The effect of hydrogen concentration on propyne hydrogenation over a carbon supported palladium catalyst studied under continuous flow conditions. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130: 245-250.
- [2] G. Alvez-Manoli, T.Pinnavaia, Z. Zhang, D. Lee, K. Marín-Astorga, P. Rodriguez, F. Imbert, P. Reyes, N. Marín-Astorga. *Appl. Catal. A: General.* 387 (2010) 26
- [3] Benitez VM, Querini CA, Fígoli NS and Comelli RA, Skeletal isomerization of 1-butene on WO_x/gamma-Al₂O₃. *Appl Catal A: Gen* 178:205–218 (1999).
- [4] Martin C, Solana G, Malet P and Rives V, Nb₂O₅-supported WO₃. A comparative study with WO₃/Al₂O₃. *Catal Today* 78:365–376 (2003).
- [5]. Juan-Juan J, Roman-Martinez MC, Illan-Gomez MJ (2004) Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. *Appl. Catal. A: Gen.* 264: 169-174.
- [6]. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20. Version 3.5 (Web Version). National Institute of Standards and Technology. USA. (2007)
- [7] Wagner CD, Riggs WM, Davis RD, Moulder JF (1978). In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Muilenberg. G.E., Ed. Perkin-Elmer: Eden Preirie, MN.

Agradecimientos

Se agradece al CONICET, UNL y ANPCyT y la asistencia técnica de Carlos Mazzaro.