Studiul procesului de hidrogenare al unor hidrocarburi aromatice pe catalizatori pe bazã de zeolit Zn-H-ZSM-5

TRAIAN JUGÃNARU[1], CONSTANTIN IONESCU[1], DORIN BOMBO[a1*], MIHAELA BOMBO[a2], VASILE MATEI[1]

[1]Universitatea Petrol-Gaze Ploieºti, Calea Bucureºti, Nr. 39, 100520, Ploieºti, România

[2]Institutul Naþional de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie ºi Petrochimie ICECHIM-Bucureºti, Splaiul Independeþei, Nr. 202, 060021, Bucureºti, România

The hydrogenation of benzene and o-xylene was achieved on catalysts of Pd, Pt, Ru or Ni, using H-Zn-ZSM-5/Al_2O_3 as a catalytic support. The catalysts were obtained by impregnation and contain about 1% metallic sites for Pd, Pt or Ru and 10% metallic sites for Ni. The promoter used was La. The experiments were performed in a continuous fixed bed reactor at 10 bar, 20-180^{0}C, hydrogen /aromatic hydrocarbon molar ratio of 10 and acetone WHSV of 0.2 h^{-1}. The experimental data showed that the hydrogenation activity of mono and bi-metallic Pd and Pt catalyst rise at higher temperature than 150ºC. The Ni catalyst behaviour was improved by promotation with La. The hydrogenation activity of Ru catalyst was high even at lower temperature.

Keywords : benzen, o-xylene, hydrogenation catalysts, Pd, Pt, Ru, Ni, H-Zn-ZSM-5/ Al_2O_3-SiO_2

Îndepãrtarea hidrocarburilor aromatice ºi în special a benzenului din diverºi solvenþi petrolieri sau combustibili auto este o preocupare de actualitate impusã de tendinþele pe plan mondial privind diminuarea poluãrii mediului. Literatura de specialitate prezintã o gamã largã de suporþi catalitici utilizaþi în prepararea catalizatorilor de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice de la silice, aluminã, alumosilice, bioxid de titan, zeoliþi naturali sau sintetici. Gama zeoliþilor sintetici prezintã un interes aparte prin structura cristalinã ºi dimensiunea porilor care limitează accesul reactanþilor la centrii activi catalitic.

O silice purã de tip MCM-41 mezoporoasã a fost sintetizatã ºi caracterizatã prin XRD ºi TEM. Suportul calcinat a fost utilizat la prepararea unui catalizator pe bazã de paladiu. Activitatea cataliticã a fost testatã în reacþia de hidrogenare a 1-hexenei ºi benzenului. Catalizatorul Pd/MCM-41 s-a dovedit a fi foarte activ în reacþia de hidrogenare a 1-hexenei, dar total inactiv în reacþia de hidrogenare a benzenului [1]. Materiale mezoporoase de tip Al-MCM-41 au fost sintetizate utilizând diverse rapoarte Si/Al. Activitatea cataliticã a fost testatã în reacþia de hidrogenare a benzenului, toluenului ºi o-xilenului. Numãrul total de centri acizi ai suportului descreºte cu creºterea raportului Si/Al pânã la o anumitã valoare ºi apoi rãmâne constant. Prin impregnarea cu platinã, numãrul de centri acizi din interiorul suportului Al/MCM-41 descreºte în micã mãsurã. Activitatea de hidrogenare a catalizatorului de tip 1%Pt/Al/MCM-41 variazã cu temperatura, prezentând un maxim la temperatura de 200 ^{0}C, când conversia benzenului ajunge la o valoare de 18 %, a toluenului 14 % ºi a o-xilenului la 8 %, pentru un raport Si/Al de 40 [2].

Activitatea unui catalizator de tip Ni_2Mo_3/MCM-41 în reacþia de hidrogenare a p-xilenului a fost testatã comparativ cu cea a catalizatorilor monometalici Ni/MCM-41 ºi Mo_2N/MCM-41. Rezultatele indicã faptul cã Ni_2Mo_3/MCM-41 prezintã o activitate de hidrogenare mai ridicatã decât a catalizatorilor monometalici în aceleaºi condiþii de reacþie, respectiv 210 ^{0}C ºi 30 bari [3].

Diverºi zeoliþi de tip faujasit, cristalizaþi în sistem cubic ºi hexagonal au fost testaþi în reacþia de hidrogenare a benzenului, dar activitatea cataliticã a acestora este bunã la o temperaturã de reacþie relativ ridicatã (230 ^{0}C), temperaturã la care depunerile de cocs sunt semnificative determinând scãderea rapidã a activitãþii catalitice [4].

Un catalizator bifuncþional Pt-Sn/ ZSM-5 a fost preparat prin douã metode : coimpregnare ºi impregnare succesivã. Catalizatorii au fost testaþi în reacþia de hidrogenare a toluenului. Catalizatorul preparat prin coimpregnare a prezentat performanþe superioare [5]. Paladiul sub forma de clusteri metalici a fost fixat pe un suport de tip nanotuburi, MWNT (multi-walled carbon nanotubes). Catalizatorul obþinut a fost testat în reacþia de hidrogenare a benzenului. Rezultatele testului au arãtat o comportare mult mai bunã a acestui catalizator în reacþia de hidrogenare a benzenului decât în cazul utilizãrii de suporþi de tip zeolit *y* sau cãrbune activ [6].

Catalizatorii testaþi în procesul de hidrogenare, fie sunt scumpi datoritã utilizãrii metalelor nobile la prepararea acestora, fie prezintã o activitate scãzutã.

Partea experimentalã

Programul experimental a urmãrit evaluarea comportãrii unui suport catalitic Zn-H-ZSM-5 liat cu Al_2O_3 în diverse sisteme catalitice pe bazã de nichel, paladiu, platinã, lantan ºi ruteniu în procesul de hidrogenare cataliticã a benzenului ºi o-xilenului.

Granularea suportului catalitic s-a realizat prin extrudare. Materiile prime utilizate la granularea suportului catalitic au fost zeolitul sintetic ZnH-ZSM-5 sub formã pulverulentã preparat conform [8] ºi un amestec de aluminã tip azotat ºi aluminã tip Klauss (preparate pe platforma VEGA SA Ploiesti). Lierea s-a realizat în prezenþa unei soluþii de HNO_3 de concentraþie 10 % . Extrudarea pastei malaxate s-a realizat cu ajutorul unui extruder de tip presã manual fabricat din oþel inoxidabil având o capacitate de 200 cm^3 prevãzut cu duze având un diametru de 2 mm.

Uscarea extrudatelor s-a realizat într-o etuvã termostatatã la o temperaturã de 120^{0}C pe o duratã de timp de 6 h. Calcinarea extrudatelor s-a realizat într-un cuptor termostatat, la temperatura de 550^{0}C pe o duratã de 5 h. Caracteristicile texturale ale suportului ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

* email: dorin_bombos@yahoo.com

Tabelul 1

CARACTERISTICILE TEXTURALE ALE SUPORTULUI Zn H-ZSM-5/Al_2O_3

Nr crt.	Determinarea	Suport proaspăt	
1	Suprafață specifică (m^2 / g) B.E.T.	306.712	
2	Volum total de pori (mm^3 / g)	523.75	
3	Raza medie a porilor (Å)	34.15	
4	Distribuție de pori Rază pori (Å)	mm^3 /g	%
	5 –10	175.28	33.48
	10 – 15	30.22	5.77
	15 –25	39.11	7.47
	25 –50	3.21	0.61
	50 –75	0.90	0.17
	75 – 100	14.94	2.85
	100 – 200	26.68	5.09
	200 – 300	18.23	3.48
	300 – 600	52.88	10.10
	600 –1000	37.94	7.24
	1000 – 5000	108.40	20.70
	5000 – 10000	9.08	1.73
	10000 –75000	3.88	0.74

Tabelul 2

ACIDITATEA TOTALĂ ªI DISTRIBUÞIA ACIDITĂÞII PENTRU SUPORTUL ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

Nr. crt.	Caracteristica	Suport proaspăt	
1	Aciditate totală (mechiv. NH_3/g cat.)	Temperatura (°C)	0.73
2	Variația acidității cu temperatura (mechiv.NH_3/ g cat.)	200 ^{0}C	0.72
		250 ^{0}C	0.65
		300 ^{0}C	0.58
		350 ^{0}C	0.50
		400 ^{0}C	0.42
		450 ^{0}C	0.35
		500 ^{0}C	0.28
3	Număr total centri acizi / g catalizator		$4.43 * 10^{23}$
4	Distribuția centrilor acizi (%)	Centri acizi tari	38
		Centri acizi medii	41
		Centri acizi slabi	21

rezultat sunt prezentate în tabelul 1, iar aciditatea totalã °i distribuþia aciditãþii sunt prezentate în tabelul 2.

Prepararea catalizatorilor utilizaþi în programul experimental s-a realizat prin impregnare prin metoda umplerii porilor, sau prin metoda pulverizãrii °i reducerii concomitente [7]. Astfel au fost preparaþi cinci catalizatori pe bazã de metale nobile (Pd, Pt °i Ru) cu un conþinut de metale de maxim 1% °i doi pe bazã de Ni ce conþin 10%

Tabelul 3

CONVERSIA BENZENULUI SI *o*-XILENULUI PENTRU CATALIZATORII MONOMETALICI PE BAZA DE Pd SI Pt LA TEMPERATURA DE 150 ^{0}C

Nr crt.	Tip catalizator	Conversia benzenului (%)	Conversia o-xilenului (%)
1	1%Pd/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3	45,42	17,21
2	1%Pt/Zn H-ZSM-5/Al_2O_3	23,21	8,85

Ni. O parte din aceºti catalizatori au fost promotaþi cu La la o concentraþie de pãnã la 1,2%. Uscarea catalizatorilor preparaþi s-a realizat în etuvã la temperatura de 105 - 120^{0}C, iar calcinarea s-a realizat într-un cuptor la temperatura de 500 ^{0}C.

Activarea catalizatorilor preparaþi, s-a efectuat „in situ", după încãrcarea în reactor, în curent de hidrogen, la temperaturi cuprinse între 180^{0}C pentru catalizatorul pe bazã de paladiu ºi 450^{0}C pentru ceilalþi catalizatori, pe o durata de 6 h.

Materiile prime utilizate la realizarea experimentãrilor au fost benzenul, o-xilenul, n-hexanul de puritate analiticã (MERCK) ºi hidrogenul de puritate electroliticã de la firma Linde.

Experienþele au fost realizate într-un reactor tubular în strat fix de catalizator, prevãzut cu încãlzire electricã ºi reglare automatã a temperaturii. Diametrul interior al reactorului este de 22 mm. Zona de reacþie este dispusã în partea centralã a reactorului iar volumul acesteia este de 50 cm^3. Procesul a fost condus în regim izoterm, temperatura fiind mãsuratã cu ajutorul unui termocuplu mobil a cãrui teacã este plasatã axial în zona centralã a stratului catalitic.

Studiul a fost realizat la presiunea de 10 bari, temperatura de 20-180^{0}C, viteza volumarã a componentului aromatic de 0,2 h^{-1}, iar raportul molar hidrogen / hidrocarburi aromate de 10. In cadrul studiului au fost utilizate amestecuri sintetice ce conþin component aromatic o concentraþie de 10% vol. în hexan.

Caracterizarea produºilor de reacþie s-a fãcut prin determinarea compozitiei produsului de reacþie prin metoda gaz-cromatograficã, pe un cromatograf tip Varian CP-3800, echipat cu o coloanã capilarã CP-Sil 5 CB de 50 m lungime ºi 0,32 mm diametru.

Rezultate ºi discuþii

Catalizatorii monometalici pe bazã de paladiu ºi platinã au prezentat performanþe slabe în reacþia de hidrogenare a benzenului ºi *o*-xilenului. Astfel la temperatura de 150^{0}C conversia benzenului este de 45,42% în cazul catalizatorului pe bazã de paladiu ºi de 23,21% pentru catalizatorul pe bazã de platinã (tabelul 3).

Catalizatorii bimetalici pe bazã de paladiu ºi platinã sau pe bazã de paladiu ºi platinã promotaþi cu lantan au prezentat performanþe mult mai bune în reacþia de hidrogenare a benzenului ºi *o*-xilenului la ciclohexan, respectiv dimetilciclohexan. Variaþia conversiei benzenului ºi o-xilenului cu temperatura pentru aceºti catalizatori este prezentatã în figurile 1, 2, 3 ºi 4.

La temperaturi scãzute, respectiv 60^{0}C, conversiile benzenului ºi *o*-xilenului, pe catalizatorul bimetalic Pd-Pt sunt modeste, 3,9 % respectiv 1,23 %. Odatã cu creºterea temperaturii de lucru conversiile benzenului ºi o-xilenului cresc, astfel încât la 150 ^{0}C benzenul atinge conversia de 99,31% ºi *o*-xilenul 94,65%, iar la 180^{0}C ambele hidrocarburi aromatice se transformã integral în ciclohexan si respectiv cis ºi trans dimetil-ciclohexan.

Promotarea catalizatorului bimetalic Pd-Pt cu lantan este beneficã în special în reacþia de hidrogenare a benzenului, unde creºterea de conversie la 60^{0}C este de la 3,9 % în absenþa lantanului la 9,95 % în prezenþa acestuia, iar la 150^{0}C de la 99,31% la 100 %.

Analizând graficele ce reprezintã variaþia conversiei benzenului ºi o-xilenului cu temperatura se observã cã în aceleaºi condiþii de reacþie benzenul se hidrogenează mai uºor decât o-xilenul.

Selectivitatea la cis ºi trans 1,2 dimetil-ciclohexan, în reacþia de hidrogenare a *o*-xilenului pe catalizatorul bimetalic Pd-Pt, se modificã cu temperatura de reacþie Variaþia selectivitãþii la aceºti izomeri cu temperatura de reacþie este prezentatã în figura 3. La temperatura de 60^{0}C se obþine numai izomerul cis. Odatã cu creºterea temperaturii de reacþie apare ºi izomerul trans a cãrui pondere creºte în paralel cu scãderea conþinutului de izomer cis. Aceastã curbã de variaþie are o pantã mare până la 100^{0}C, unde raportul cis/trans este 2,43, apoi aceastã

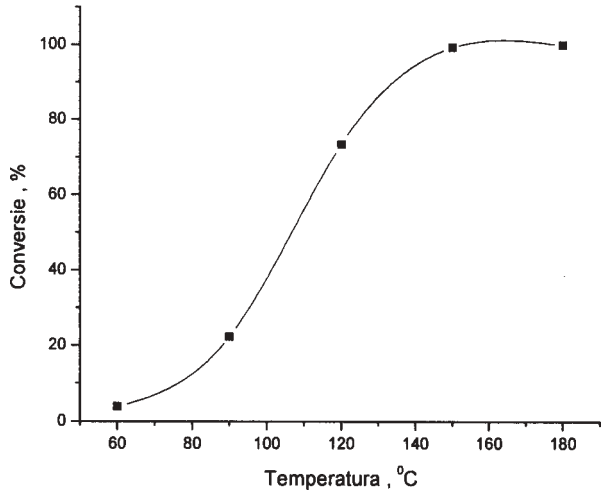

Fig. 1. Variaþia conversiei benzenului cu temperatura, pe catalizatorul 1%Pt-0,45%Pd/ZnH-ZSM5/Al_2O_3

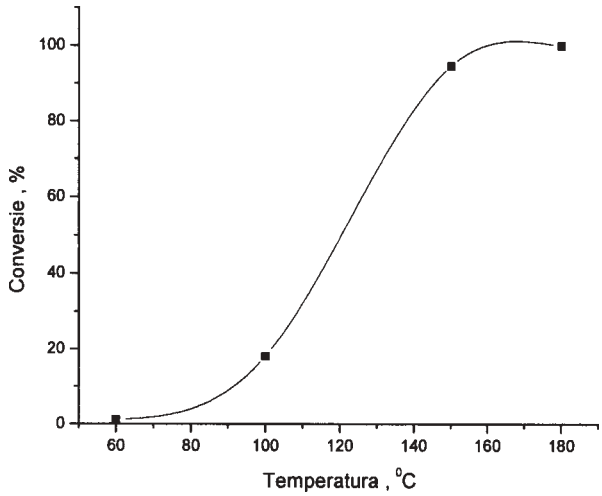

Fig.. 2. Variaþia conversiei benzenului cu temperatura, pe catalizatorul 1%Pt-0,45%Pd/ZnH-ZSM5/Al_2O_3

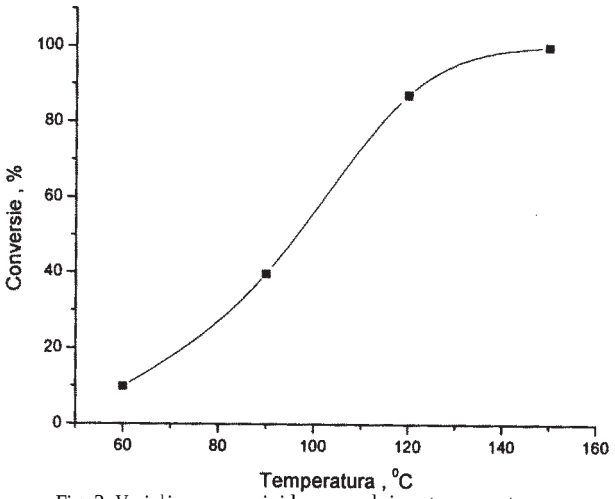

Fig. 3. Variaþia conversiei benzenului cu temperatura, pe catalizatorul 1%Pt-0,45%Pd-0,5%La/ZnH-ZSM5/Al_2O_3

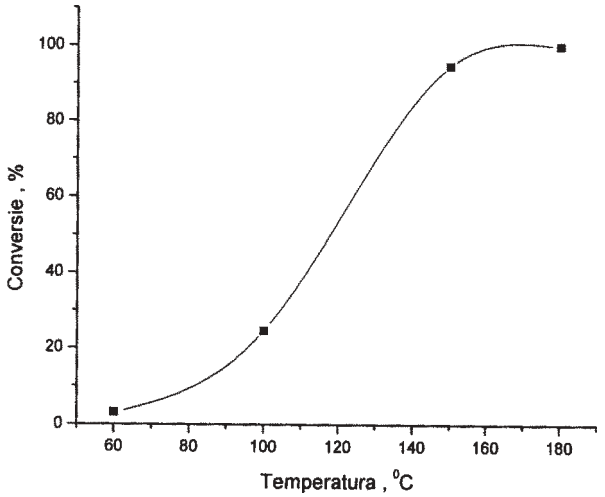

Fig. 4. Variaþia conversiei *o*-xilenului cu temperatura, pe catalizatorul 1%Pt-0,45%Pd-0,5%La/ZnH-ZSM5/Al_2O_3

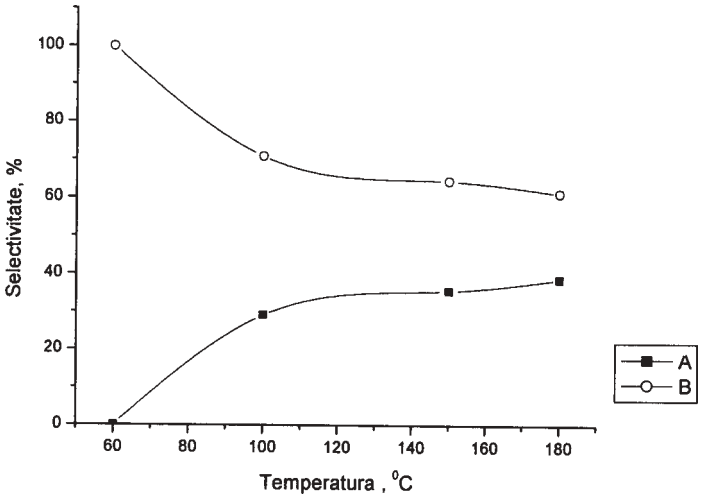

Fig. 5. Influenþa temperaturii asupra selectivitãþii în izomerii trans (A) ºi cis (B) 1,2 dimetilciclohexan, la hidrogenarea *o*-xilenului pe catalizatorul 1%Pt-0,45%Pd/ZnH-ZSM5/Al_2O_3

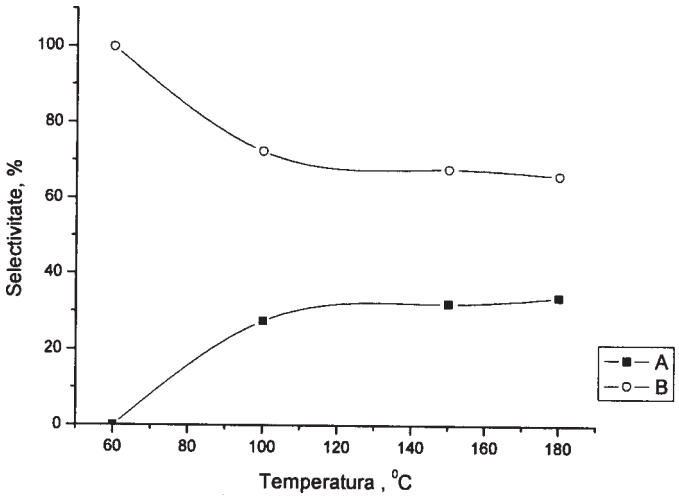

Fig. 6. Influenþa temperaturii asupra selectivitãþii în izomerii trans (A) ºi cis (B) 1,2 dimetilciclohexan, la hidrogenarea *o*-xilenului pe catalizatorul 1%Pt-0,45%Pd-0,5%La/ZnH-ZSM5/Al_2O_3

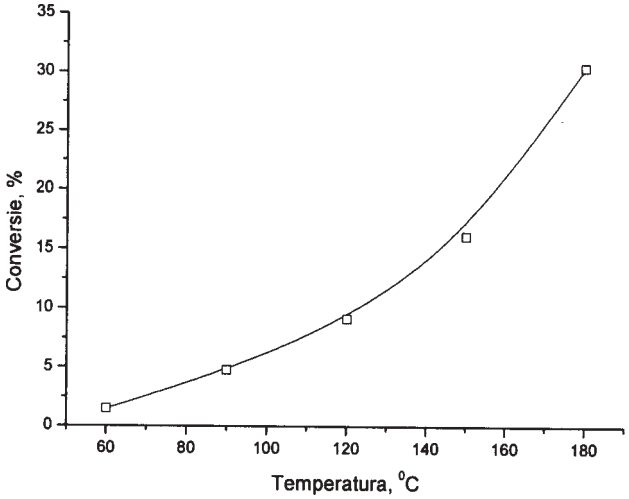

Fig. 7. Variaþia conversiei benzenului cu temperatura, pe catalizatorul 10%Ni/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

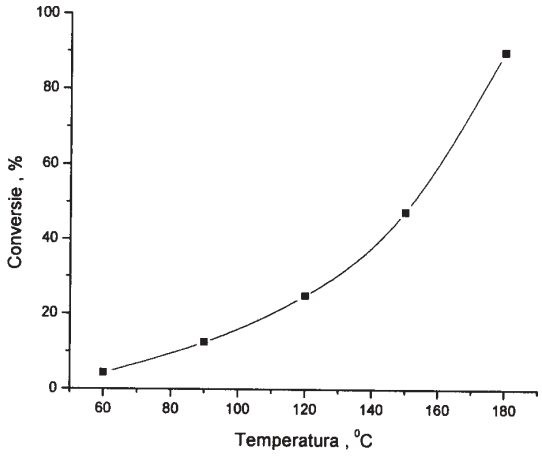

Fig. 8. Variaþia conversiei benzenului cu temperatura, pe catalizatorul 10%Ni-1,2%La/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

pantã de variaþie este mai micã, ajungându-se ca la 180 °C, unde conversia o-xilenului este 100 %, raportul cis/trans sã fie 1,58. În figura 6 este prezentatã evoluþia selectivitãþii în izomerii cis ºi trans la hidrogenarea *o*-xilenului pe catalizatorul bimetalic Pd-Pt promotat cu lantan. Adaosul de lantan duce la creºterea raportului cis/trans, acesta fiind de 2,63 la 100 °C ºi respectiv 1,95 la 180 °C.

Comportarea celor doi catalizatori neplatinici pe bazã de Ni, primul monometalic, 10%Ni/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3, iar al doilea promotat cu lantan (10%Ni-1,2%La/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3), în reacþia de hidrogenare a benzenului, este prezentatã în figurile 7 ºi 8. Conversia benzenului pe catalizatorul nepromotat, la temperatura de 180°C a fost de 30,45%, iar a *o*-xilenului de 10,15%. Prezenþa

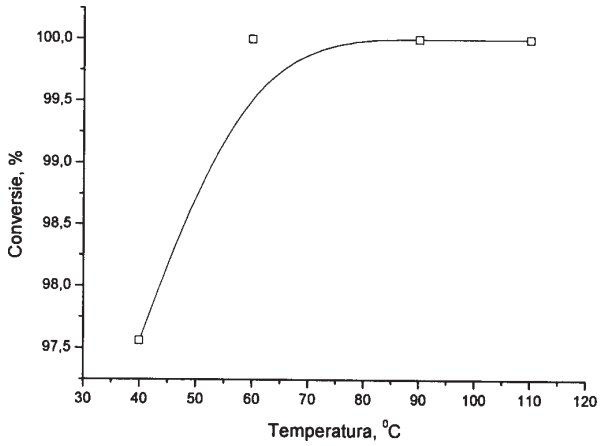

Fig. 9. Variaþia conversiei benzenului cu temperatura pe catalizatorul 0,5%Ru/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

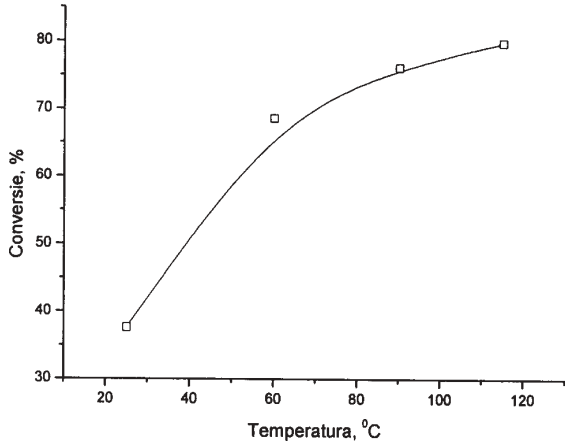

Fig. 10. Variaþia conversiei o-xilenului cu temperatura pe catalizatorul 0,5%Ru/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

promotorului de tip lantan este beneficã ºi în cazul catalizatorului pe bazã de nichel, creºterea de conversie la temperaturi joase (60^{0}C) fiind de la 1,5 % la 4,39%, iar la temperatura de 180 ^{0}C devine semnificativã (de la 30,45 % la 90,01 %).

Hidrogenarea o-xilenului pe acest catalizator decurge cu conversii foarte mici la temperaturi joase. Conversii mai ridicate se obþin la temperaturi ridicate, de exemplu, la 180 ^{0}C, catalizatorul nepromotat atinge o conversie a o-xilenului de 10,15 %, iar cel promotat de 27,85 %.

Din seria metalelor platinice a fost testat ºi ruteniul, depus pe acelaºi suport catalitic, în reacþia de hidrogenare a benzenului ºi o-xilenului. Sistemul catalitic a fost de tip 0,5%Ru/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3, iar performanþele lui sunt prezentate în figurile 9, 10 ºi 11. Hidrogenarea benzenului pe acest sistem catalitic decurge cu performanþe deosebite, chiar ºi la temperaturi joase, astfel cã la 40^{0}C, conversia benzenului este de 97,56%, iar la temperaturi mai mari de 60^{0}C conversia este totalã. Reacþia de hidrogenare a o-xilenului pe acest sistem catalitic decurge cu conversii mai mici decât în cazul benzenului, dar cu mult superioare celorlalte sisteme catalitice. Astfel la 25 ^{0}C conversia o-xilenului la cis-trans 1,2 dimetilciclohexan este de 37,62% , iar la 115^{0}C este de 79,8 %. În ceea ce priveºte selectivitatea la izomerii cis ºi trans 1,2 dimetil-ciclohexan, este de remarcat faptul cã izomerul cis se obþine la concentraþii mai mari decât izomerul trans pe tot domeniul de temperaturi studiat. Astfel cã la 25 ^{0}C raportul cis/trans este 11,65, iar la 115^{0}C acest raport este 10,26.

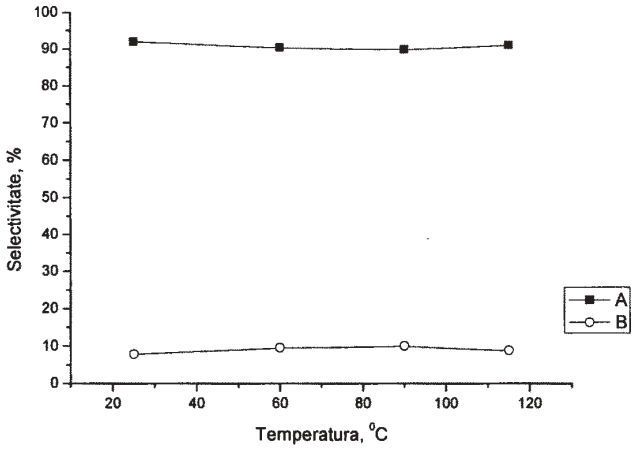

Fig. 11. Influenþa temperaturii asupra selectivitãþii în izomerii cis (A) ºi trans (B) 1,2 dimetil-ciclohexan, la hidrogenarea o-xilenului pe catalizatorul 0,5%Ru/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3

Concluzii

Au fost preparate ºi testate ºapte sisteme catalitice utilizând acelaºi suport de tip ZnH-ZSM-5/Al_2O_3. Reacþiile test au fost cele de hidrogenare a benzenului ºi *o*-xilenului la ciclohexan, respectiv izomerii cis ºi trans 1,2 dimetil-ciclohexan.

Catalizatorii monometalici de tip 1% Pd/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3 ºi 1%Pt/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3 prezintã o activitate slabã în reacþia de hidrogenare a benzenului ºi *o*-xilenului. Conversia *o*-xilenului la aceastã temperaturã este de aproximativ trei ori mai micã decât în cazul benzenului.

Catalizatorul monometalic de tip 10%Ni/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3 prezintã de asemenea performanþe slabe în reacþia de hidrogenare a nucleului aromatic.Prin promotare cu 1,2% La se asigurã o creºtere semnificativã (de aproximativ trei ori) a conversiei atât în cazul benzenului cât ºi a o-xilenului.

Catalizatorii bimetalici pe bazã de paladiu ºi platinã nepromotaþi sau promotaþi cu lantan prezintã o activitate scãzutã în reacþia de hidrogenare a benzenului ºi *o*-xilenului la temperaturi joase, activitate care creºte semnificativ la temperaturi mai mari de 150^{0}C (conversii ale benzenului ºi o-xilenului de peste 90%).

O activitate ridicatã, chiar la o temperaturã scãzutã, prezintã catalizatorul 0.5%Ru/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3, atât la hidrogenarea benzenului cât ºi a o-xilenului. Astfel la temperatura de 60^{0}C benzenul prezintã o conversie de 100%, iar o-xilenul la temperatura de 115^{0}C prezintã o conversie de aproximativ 80%. Selectivitatea la izomerul cis 1,2 dimetilciclohexan este mult mai ridicatã decât la izomerul trans 1,2 dimetilciclohexan în cazul catalizatorului 0.5%Ru/ZnH-ZSM-5/Al_2O_3, astfel încât raportul dintre izomerii cis ºi trans este de 5 ori mai mare decât în cazul celorlalte sisteme catalitice.

Bibliografie

1. KOH, C.A., NOONEY, R., Catalysis Letters, 47, 1997, p. 199
2. WANG, J., HUANG, L., Catalysis Letters, 55, 1998, p. 157
3. WANG, H., LI, W., Catalysis Letters,100, 2005, p. 73
4. CAIRON, O., THOMAS, K., Applied Catalysis A: General , 238, 2003, p.167
5. MORALES, R., MELO, L., Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 228, 2005, p. 227
6. ZHANG, A.M., DONG, J.L., Catalysis Today, 93-95, 2004, p. 347
7. BOMBOS, DORIN, JUGÃNARU ,TRAIAN, s.a. Brevet de inventie, 117154B1, 2001
8. POP, GRIGORE, JUGÃNARU ,TRAIAN, s.a. Brevet de inventie, 110000B1,1995

Intrat în redacþie: 6.11.2006