

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN PARCIAL DE 1-HEPTINO SOBRE Pd SOPORTADO EN ALÚMINA

M. Juliana Maccarrone^{a,*}, Gerardo Torres^a, Carolina Betti^a, Cecilia Lederhos^a, Mónica 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, FIQ, UNL, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina

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

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

Introducción

Las reacciones de hidrogenación selectiva se utilizan industrialmente en la hidrogenación parcial de compuestos insaturados con el fin de formar productos más estables, intermediarios para diferentes procesos o para eliminar impurezas con el fin de aumentar el rendimiento de un determinado proceso a la vez que se contribuye a favorecer el medio ambiente. Los alquenos son productos muy utilizados en la industria alimenticia (sabores), la industria farmacéutica (sedantes, anestésicos, vitaminas) y en la industria de perfumes (fragancias). También se utilizan para la producción de compuestos biológicamente activos [1], resinas, polímeros y lubricantes, etc.

En este trabajo se realizó un estudio cinético de la reacción de hidrogenación de 1-heptino en fase líquida utilizando un catalizador de paladio soportado en γ -alúmina. Se plantearon los siguientes objetivos: adquirir conocimientos sobre el sistema de reacción, obtener las expresiones cinéticas que permiten el diseño de los reactores de hidrogenación parcial y dar una explicación del efecto catalítico del metal de Pd.

Experimental

El catalizador de Pd/Al₂O₃ de 0,4% w de metal se preparó utilizando la metodología de impregnación por humedad incipiente con una solución ácida del precursor de Pd(NO₃)₂ de pH= 1 (Fluka, Cat. N°. 76070). El soporte γ -Al₂O₃ (Ketjen CK 300) impregnado se secó durante 24 h a 373 K y se calcinó a 823 K durante 3 h. La caracterización se realizó mediante EEA con ICP, Espectrometría Fotelectrónica de Rayos X (XPS), dispersión metálica, Difracción de Rayos X (DRX) y Reducción a Temperatura Programada (RTP).

La reacción de hidrogenación se realizó en un reactor discontinuo tipo tanque agitado operando a 800 rpm, presión parcial de H₂: 1.4, 1.9, 2.4 bar; temperatura de reacción: 293, 303, 323 K; concentración inicial de 1-heptino (Fluka, Cat. N°. 51950, >98%) 0.1019, 0.1528, 0.2038 mol L⁻¹, tamaño de partícula 60-120 mesh, solvente: tolueno (Merck, Cat. N°. TX0735-44, >99%), 0.03 g de Pd/Al₂O₃ previamente reducido en H₂ (105 mL min⁻¹) por 1 h a 573K.

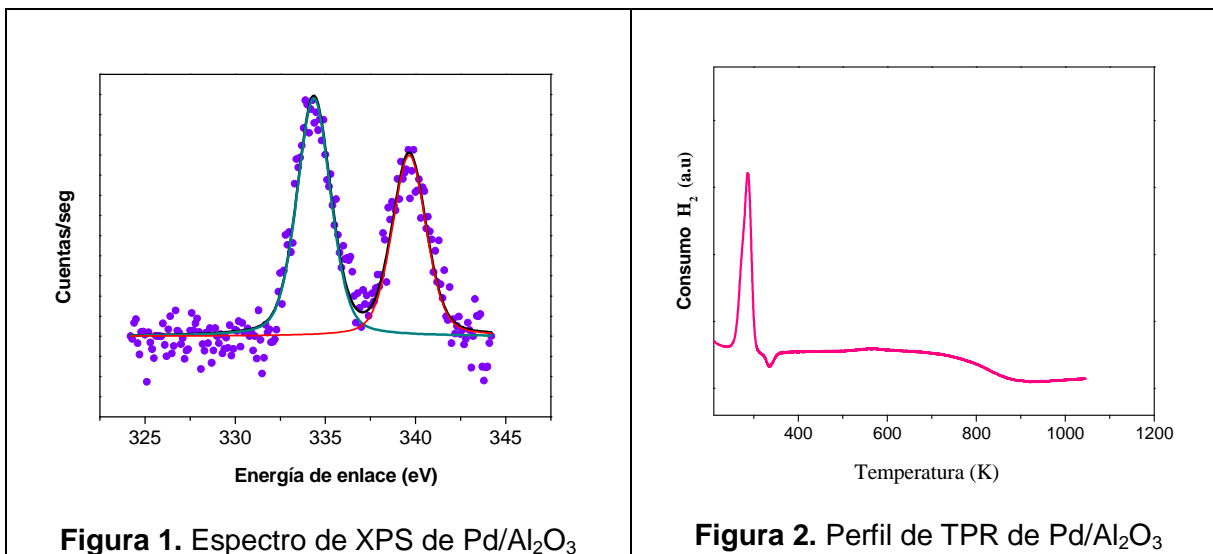
Reactivo y productos se analizaron por cromatografía de gases con columna capilar HP INNOWax de Polietilenglicol y detector de Ionización de Llama (FID).

Resultados y Discusión

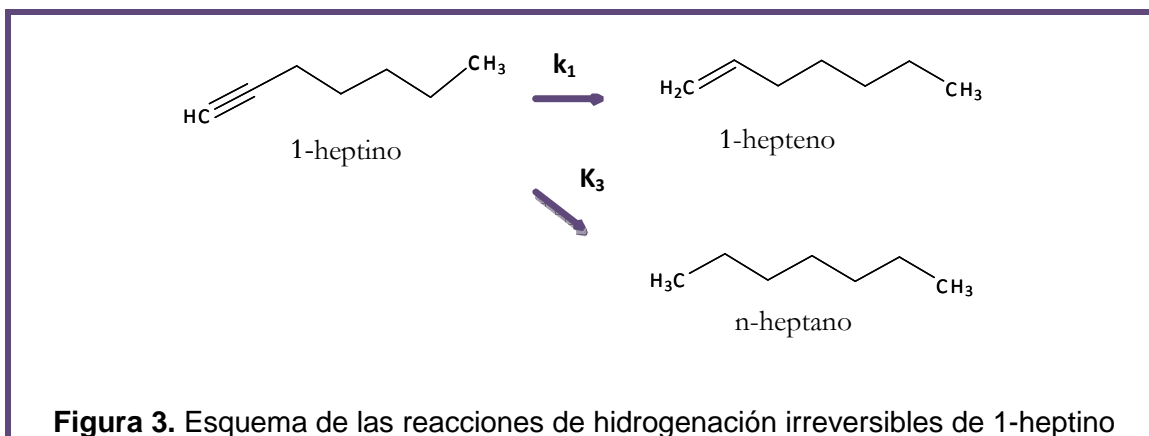
Para asegurar la existencia de control químico en la obtención de datos cinéticos se eligieron las condiciones en que la conversión de 1-heptino vs velocidad de agitación o tamaño de partícula permanece invariable: 800 rpm y tamaño de partícula < 0,2 mm.

El contenido metálico de Pd determinado por EEA con ICP fue de 0.35 % w. En la Figura 1. se observa la señal de Pd $3d_{5/2}$ correspondiente al Pd⁰ a 334,9 eV y el perfil de reducción de la Figura 2. muestra la presencia de Pd metálico a 287K.

A partir de los resultados de XPS y TPR del catalizador se puede inferir que está presente un solo tipo de sitio y además que este quimisorbe H₂ (18 $\mu\text{mol g}^{-1}$).



Se realizó el estudio termodinámico de las reacciones posibles mediante el método de contribución de grupos de Joback [2] y se determinó una alta factibilidad ($\Delta G^0 < 0$) de las distintas reacciones. 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. Por otro lado se comprobó experimentalmente que mientras exista alquino en el medio reaccionante la concentración del alqueno siempre crece. En función de esto se concluye que la etapa de hidrogenación de 1-hepteno a n-heptano no es importante y se puede asumir para la hidrogenación de 1-heptino el esquema simplificado de reacciones en paralelo (Figura 3):



Con el fin de analizar la influencia de las diferentes variables (presión parcial de hidrógeno, concentración inicial de 1-heptino y temperatura de reacción) sobre la velocidad de reacción se propuso un modelo pseudohomogéneo basado en una ley cinética tipo ley de potencia. Se obtuvieron los órdenes de reacción de 1-heptino (α) e H_2 (β) de -1,5 y -2,6 respectivamente y una energía de activación aparente de 18 $KJ.mol^{-1}$.

Se plantearon seis modelos heterogéneos LHHW diferentes para ajustar los datos cinéticos. Luego se descartaron los que no cumplen con los valores de órdenes de reacción antes mencionados (criterio experimental) y se procede a realizar un ajuste estadístico a través de aplicar una serie de criterios. Se selecciona el modelo que mejor ajustó los datos experimentales y además que tiene consistencia estadística y termodinámica. Este modelo supone como etapa controlante la reacción química superficial, adsorción disociativa de H_2 y cobertura total de sitios activos. La consistencia estadística se verificó a tres temperaturas distintas y la consistencia termodinámica de los parámetros P_7 , P_{10} y P_{11} se evaluó graficando el $\ln P_7$, $\ln P_{10}$ y $\ln P_{11}$ vs $1/T$. En todos los casos se obtuvieron líneas rectas lo cual corrobora la suposición realizada al plantear los modelos en cuanto a que las constantes involucradas en los mismos presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura. Las pendientes de las rectas obtenidas corresponden a relaciones entre las entalpías de adsorción de 1-heptino, H_2 y las energías de activación de las reacciones superficiales de hidrogenación. El modelo predice además que las únicas especies que se adsorben son 1-heptino e hidrógeno. Las expresiones de la velocidad para el sistema reaccionante y este catalizador son:

$$r_1 = \frac{P_{10} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A]^3}$$

$$r_3 = \frac{P_{11} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A]^3}$$

A partir de estas expresiones se determinaron los siguientes parámetros cinéticos: la entalpía de adsorción de 1-heptino $\Delta H_A = -19,64 \text{ KJ mol}^{-1}$ y la energía de activación para la reacción de hidrogenación del 1-heptino a 1-hepteno $E_1 = 18,58 \text{ KJ mol}^{-1}$. En la Figura 4. se muestran los perfiles de concentración de las especies ajustadas con el modelo seleccionado.

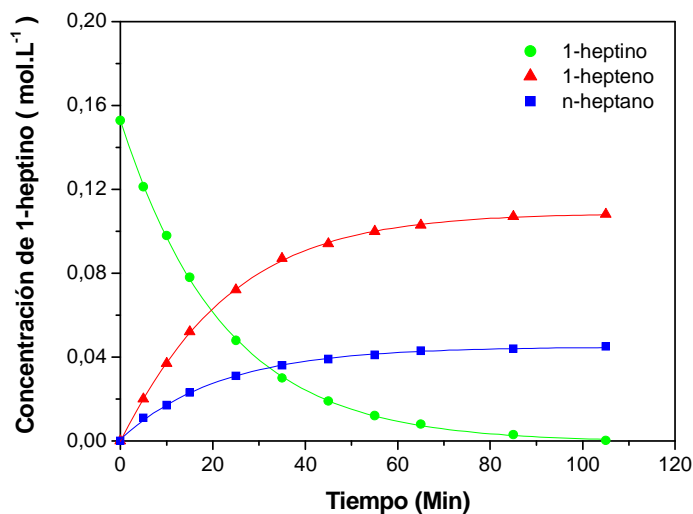


Figura 4. Ajuste de curvas de concentración de especies vs tiempo con el modelo ajustado.

Conclusiones

Se pudieron obtener las expresiones cinéticas a partir de las cuales se puede diseñar un reactor de hidrogenación, el modelo permite además obtener de manera indirecta las entalpías de adsorción de 1-heptino y la energía de activación para la hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno (E1), con lo que se tiene un mayor conocimiento del sistema reaccionante.

La conocida mayor actividad catalítica del catalizador de Pd se puede deber a que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la reacción química superficial, siendo la etapa de adsorción disociativa de H₂ una etapa mucho más rápida esto se ve reflejado de las experiencias de quimisorción de hidrógeno donde el Pd es capaz de quimisorber una importante cantidad de H₂ a temperatura ambiente.

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] Joback, K.G.; Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques, M.S. Thesis, MIT, Cambridge, MA, 1984.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del CONICET, UNL y ANPCyT y la asistencia técnica de Carlos Mazzaro.