



HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO UTILIZANDO CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x): ESTUDIO CINÉTICO

HYDROGENATION OF NAPHTHALENE USING NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) CATALYSTS: KINETIC STUDY

F. Sánchez-Minero^{1,3*}, J. Ramírez^{1,2}, R. Cuevas-García¹ y J. Ríos-Castillo³

¹UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México 04510, D. F., México.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje central Lázaro Cárdenas 152, México 07730, México D. F.

³DIQP, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, México 07738, D.F., México.

Recibido 25 de Noviembre 2009; Aceptado 17 de Mayo 2010

Resumen

Dos catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) con diferente contenido de SiO₂ en el soporte (0 y 10 % en peso) fueron evaluados en la hidrogenación de naftaleno. Los productos de la reacción (tetralina y decalinas) fueron analizados para establecer un esquema simplificado de reacción. Después, fue realizado un estudio cinético utilizando ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). Primeramente, se obtuvieron las ecuaciones L-H que presentan un mejor ajuste con los datos experimentales. Luego, fueron estimados los parámetros cinéticos (constantes aparentes de velocidad de reacción y adsorción). Para ello, se utilizó la minimización de Powell. Los resultados muestran que el catalizador con sílice alcanza una mayor actividad. Esto puede deberse a que presenta un valor de E_A inferior al desplegado por el catalizador sin sílice, lo cual está relacionado con la dificultad para transformar el naftaleno en productos.

Palabras clave: hidrogenación, naftaleno, catalizadores, ecuaciones L-H, estudio cinético.

Abstract

Two NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts with different content of SiO₂ in the support (0 and 10 wt %) were evaluated in the hydrogenation of naphthalene. The reaction products (tetralin and decalines) were analyzed to establish a simplified reaction scheme. After that, a kinetic study using Langmuir-Hinshelwood (L-H) type equations was carried out. Firstly, L-H equations that present a best fit with the experimental data were obtained. Then, kinetic parameters (apparent constants of reaction rate and adsorption) were estimated. For it, the Powell's minimization was used. Results show that catalyst with silica reaches a higher activity. This is due to its low value of E_A compared with the displayed by catalyst without silica, which this one related to the difficulty to transform the naphthalene into products.

Keywords: hydrogenation, naphthalene, catalysts, L-H equations, kinetic study.

*Autor para la correspondencia. E-mail: jfsmipen@hotmail.com
Tel. 57296000 Ext. 55394

1 Introducción

El alto contenido de aromáticos en la fracción de destilados intermedios disminuye su calidad y contribuye significativamente a la formación de emisiones dañinas (Enya *y col.*, 1997). El proceso de hidrotratamiento tradicional reduce solo el 25 % del contenido total de aromáticos. Esto se debe principalmente a las condiciones de reacción aplicadas, a la composición de la alimentación y al tipo de catalizador utilizado (Cortes, 2006).

En México, la norma oficial NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece para el diesel un valor mínimo de índice de cetano de 48 unidades y un contenido máximo de aromáticos de 30 % en volumen. Para cumplir con estas especificaciones, es necesario reducir el contenido de aromáticos mediante su hidrogenación, elevando así el número de cetano.

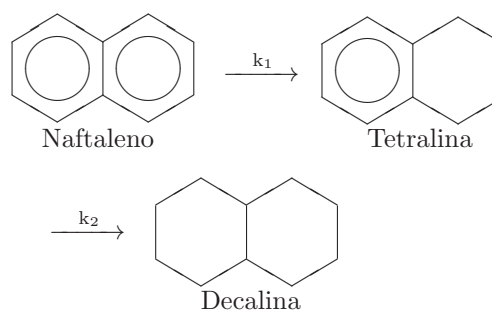
La literatura muestra varios estudios de hidrogenación de aromáticos presentes en los destilados intermedios, siendo el naftaleno la molécula de prueba más representativa (Albertazzi *y col.*, 2004). En este sentido, Girgis y Gates (1991) han reportado que los compuestos poliaromáticos como el naftaleno presentan una mayor reactividad que los compuestos monoaromáticos como el benceno.

Por otro lado, los estudios de Rautanen (2002) revelan que la hidrogenación de naftaleno se lleva a cabo a través de una adsorción π/σ sobre catalizadores Ni/Al₂O₃ (aunque inicialmente propuso tres tipos de adsorción). De manera similar, Cortes (2006) reportó que la adsorción de naftaleno se presenta principalmente sobre sitios coordinadamente insaturados (CUS) del metal.

En cuanto al estudio cinético para la hidrogenación de naftaleno, se han reportado algunos trabajos con diferentes modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). Así, mientras Lu *y col.* (2000) utilizan una ecuación L-H con un solo sitio de adsorción de naftaleno sobre catalizadores Pt/TiO₂-ZrO₂, Kirumakki *y col.* (2006) utilizan una ecuación L-H con dos sitios de adsorción de naftaleno sobre catalizadores Ni/SiO₂-Al₂O₃. Partiendo de estos resultados, se puede establecer que el modelo cinético seleccionado para la hidrogenación de naftaleno depende del catalizador utilizado en la reacción.

Por lo tanto, la actividad de los catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂ con diferente contenido de SiO₂ en el soporte (0 y 10 % en peso) fue evaluada

en la hidrogenación de naftaleno. En seguida, se seleccionaron las ecuaciones del tipo L-H que presentan una mejor correlación con los datos experimentales. Finalmente, se estimaron los valores de los parámetros cinéticos presentes en el sistema de ecuaciones. Para ello, se utilizó la minimización de Powell presente en el programa Scientist de MicroMath.



Esquema 1: Hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC.

2 Experimentación

2.1 Catalizadores

γ -Al₂O₃ comercial fue modificada superficialmente con SiO₂ usando el siguiente procedimiento: tetraetilortosilicato (TEOS) de 99.5 % en peso de pureza fue ligeramente adherido a una suspensión de γ -Al₂O₃ en etanol anhidro para obtener el porcentaje en peso de SiO₂ requerido. La suspensión fue agitada a 78°C durante 12 h. En seguida, el soporte fue filtrado a vacío, secado a 100°C y calcinado a 550°C. Los soportes fueron etiquetados como SACX, donde X representa el porcentaje en peso de SiO₂ (0 y 10%).

Los catalizadores NiMo-SAC fueron sintetizados mediante una impregnación sucesiva de molibdeno y níquel, respectivamente. Primero, se utilizó una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado para obtener una concentración superficial de 2.8 átomos de Mo por nm² de soporte. Los catalizadores Mo-SAC fueron secados a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 h. Luego, se utilizó una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado para obtener una relación molar Ni/Ni⁺Mo=0.3. Los catalizadores NiMo-SAC fueron secados a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 h.

2.2 Actividad catalítica

Previo a la evaluación de actividad, los catalizadores fueron sulfurados en un reactor de flujo continuo operado a presión atmosférica y 400°C durante 4 h, utilizando una mezcla H₂S/H₂ (15 % en peso H₂S). La actividad de los catalizadores fue evaluada en un reactor batch. Para cada prueba, el reactor fue cargado con 200 mg de catalizador sulfurado, 40 ml de una mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso), 1.6 g de naftaleno (5 % en peso) e hidrogeno. El estudio cinético fue realizado a cuatro temperaturas (287, 300, 312 y 325°C) y una presión de 4.0 MPa.

La velocidad de agitación mecánica en el reactor (1000 rpm) y el tamaño de partícula del catalizador (0.25 mm) fueron seleccionados para operar en la región en donde las limitaciones difusionales están ausentes. El análisis de los productos de reacción fue realizado en un cromatógrafo HP 6890.

3 Resultados y discusión

3.1 Actividad catalítica

En la Fig. 1 se muestra la conversión de naftaleno como una función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas. Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC10 es mas activo que el NiMo-SAC0 para la transformación de naftaleno. Además, se observa que al aumentar la temperatura de reacción se eleva la conversión de naftaleno, independientemente del catalizador utilizado. Previamente, Pawelec y col. (2005) reportaron que los catalizadores con alta capacidad de hidrogenación presentan una buena actividad para la transformación de naftaleno. Por lo tanto, la incorporación de sílice sobre el soporte de alumina posiblemente mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador NiMo.

En cuanto a los productos de la hidrogenación de naftaleno (Fig. 2). La literatura (Weitkamp, 1968; Girgis y col., 1991) muestra que al inicio de la reacción el principal producto es la tetralina (para este estudio se alcanza un rendimiento cercano al 90%), luego, este producto puede ser hidrogenado consecutivamente hasta formar la cis y trans-decalina, las cuales pueden ser agrupadas como decalina. Además, puede presentarse otra ruta para transformar el naftaleno, la cual esta relacionada con la ruptura de un anillo bencénico.

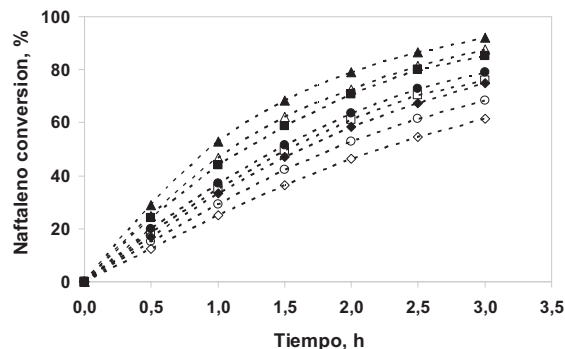


Fig. 1. Conversión de naftaleno como una función del tiempo de reacción; NiMo-SAC0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC10 [287(◇), 300(●), 312(■) y 325°C(▲)].

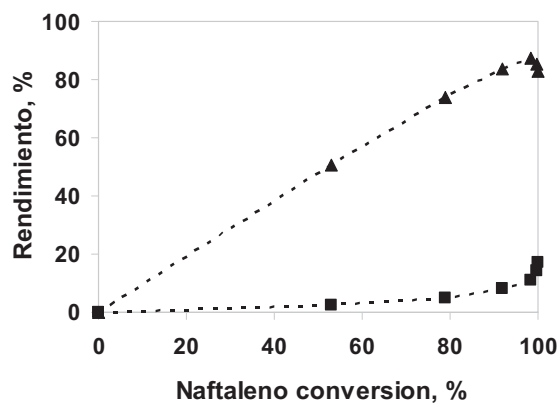
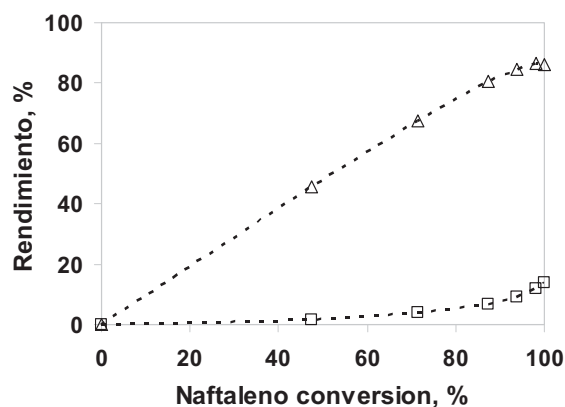


Fig. 2. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno a 325°C; NiMo-SAC0 [tetralina (△), decalina (□)] y NiMo-SAC10 [tetralina (▲), decalina (■)].

Sin embargo, para este estudio, no se observaron productos provenientes de esta ruta.

3.2 Estudio cinético

Los datos experimentales de la hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC fueron utilizados para establecer un estudio cinético. Primero, se obtuvieron las ecuaciones del tipo L-H que se ajustan mejor a los datos experimentales. Luego, fueron estimados los parámetros cinéticos presentes en los modelos L-H (constantes aparentes de rapidez de reacción y adsorción). Para ello, se utilizó el método de minimización de Powell.

Sistema de ecuaciones L-H

Para encontrar las ecuaciones del tipo L-H que presentan un mejor ajuste lineal con los datos experimentales, se llevo a cabo un análisis simplificado utilizando modelos con uno y dos sitios contiguos para la adsorción de naftaleno (ver apéndice). Para este análisis se consideraron las siguientes limitantes: (i) una cinética de primer orden (Fujikawa y col., 2001; Sapre y col., 1981), (ii) la concentración de hidrogeno permanece constante (se utilizo una relación molar hidrogeno/naftaleno de 80), (iii) la cis y trans-decalina fueron agrupadas como decalina, (iv) no se toma en cuenta el efecto de la adsorción de tetralina, ya que este producto se adsorbe débilmente sobre la superficie catalítica (Kirumakki y col., 2006; Rautanen y col., 2001) y (v) no se toma en cuenta el efecto del solvente n-decano/m-xileno debido a que presenta una baja reactividad sobre catalizadores NiMo-SAC (Sánchez-Minero, 2009).

Los resultados muestran una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un solo sitio de adsorción para el naftaleno (Fig. 3). En el mismo sentido, el análisis de los productos tetralina (Fig. 4) y decalina (Fig. 5) presenta una mejor correlación cuando se utiliza la ecuación L-H con un solo sitio de adsorción. Partiendo de estos resultados, se establece el siguiente sistema de ecuaciones L-H para la hidrogenación de naftaleno cuando se utilizan catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_N}{dt} = \frac{-k_1 C_N}{1 + K_N C_N} \quad (1)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_1 C_N - k_2 C_T}{1 + K_N C_N} \quad (2)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_2 C_T}{1 + K_N C_N} \quad (3)$$

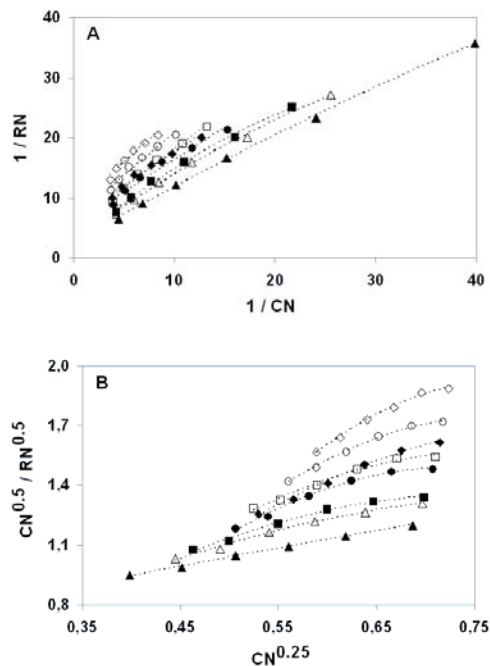


Fig. 3. Análisis de naftaleno utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC10 [287(◆), 300(●), 312(■) y 325°C(▲)].

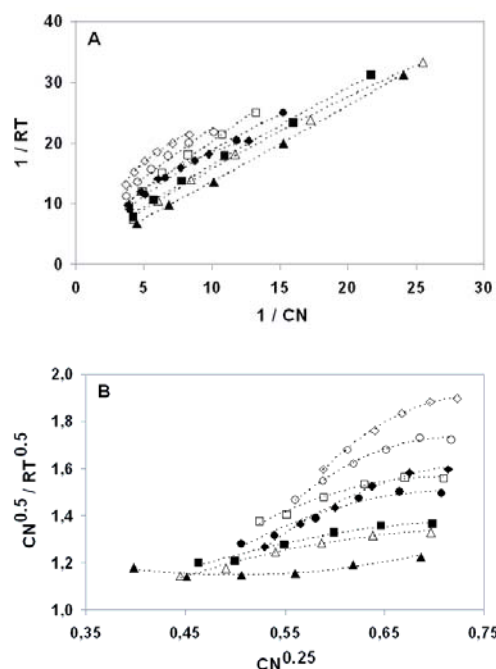


Fig. 4. Análisis de tetralina utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC10 [287(◆), 300(●), 312(■) y 325°C(▲)].

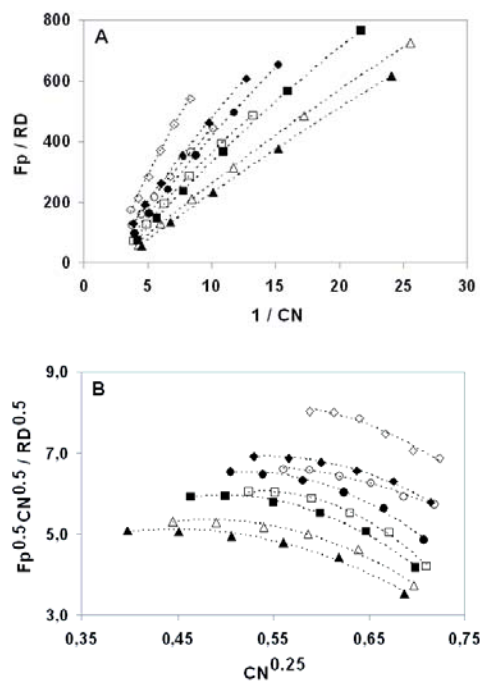


Fig. 5. Análisis de decalina utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC0 [287(\diamond), 300(\circ), 312(\square), 325°C(\triangle)] y NiMo-SAC10 [287(\blacklozenge), 300(\bullet), 312(\blacksquare) y 325°C(\blacktriangle)].

Parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos de las ecuaciones L-H fueron estimados utilizando la minimización de Powell presente en el programa Scientist de MicroMath. Los datos de entrada fueron las concentraciones experimentales del reactante y los productos, así como el sistema de ecuaciones L-H previamente seleccionado. Los datos de salida fueron los parámetros cinéticos estimados y las concentraciones calculadas. En la Fig. 6 se presenta la comparación entre la concentración experimental y calculada para el reactante y los productos. Como función objetivo se utilizó el coeficiente de regresión lineal R^2 , el cual alcanzó valores superiores a 0.99 para este estudio.

Los valores de las constantes aparentes de rapidez de reacción para la hidrogenación de naftaleno se muestran en la Tabla 1. El catalizador NiMo-SAC10 presenta una constante de rapidez de reacción superior a la que despliega el NiMo-SAC0 para la hidrogenación de naftaleno hacia tetralina (k_1) y de tetralina hacia decalina (k_2). Por lo tanto, la presencia de sílice en el catalizador mejora la rapidez de transformación

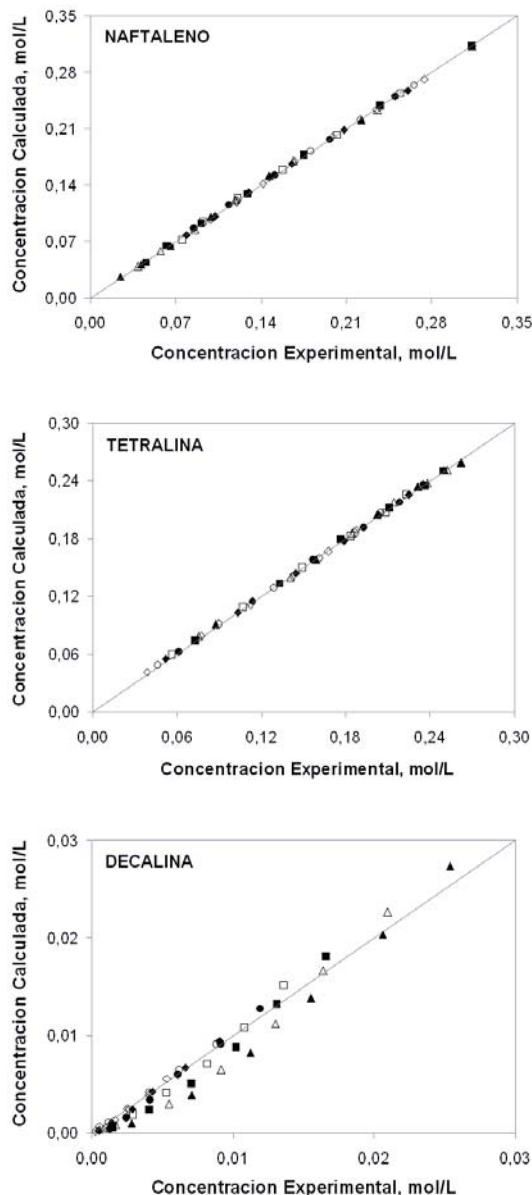


Fig. 6. Concentración experimental vs calculada para la hidrogenación de naftaleno, NiMo-SAC0 [287(\diamond), 300(\circ), 312(\square), 325°C(\triangle)] y NiMo-SAC10 [287(\blacklozenge), 300(\bullet), 312(\blacksquare) y 325°C(\blacktriangle)].

de naftaleno. Además, la relación k_1/k_2 presenta un valor cercano a 15 para ambos catalizadores. Consecuentemente, el naftaleno se consume casi totalmente antes de que la tetralina empiece a transformarse en decalina. Por otro lado, en la Tabla 1 se muestran los valores de la constante aparente de adsorción de naftaleno para ambos catalizadores. Los resultados muestran

Tabla 1. Valores de constante aparente de rapidez de reacción y adsorción para la hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC.

Catalizador	NiMo-SAC0	NiMo-SAC10
325°C		
k_1	0.83	0.98
k_2	0.05	0.06
K_N	1.56	1.53
312°C		
k_1	0.63	0.81
k_2	0.04	0.04
K_N	1.80	1.75
300°C		
k_1	0.54	0.70
k_2	0.03	0.04
K_N	2.08	2.01
287°C		
k_1	0.48	0.64
k_2	0.02	0.03
K_N	2.35	2.28

k_1 y k_2 en unidades de h^{-1} .

K_N en unidades de L/mol.

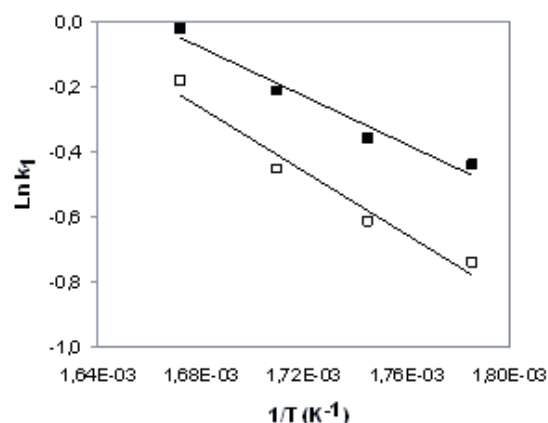


Fig. 7. Grafica de Arrhenius para la constante aparente de rapidez de reacción de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC0 (□) y NiMo-SAC10 (■).

que conforme aumenta la temperatura de reacción disminuye el valor de la constante de adsorción. Sin embargo, el catalizador NiMo-SAC10 presenta siempre un valor ligeramente inferior al desplegado por el NiMo-SAC0. Esto puede estar relacionado con una menor fuerza de adsorción entre el reactante y la superficie catalítica cuando la sílice esta presente en el catalizador.

Finalmente, las figs. 7 y 8 muestran las graficas de Arrhenius y Van't Hoff para establecer la energía de activación de la hidrogenación de naftaleno

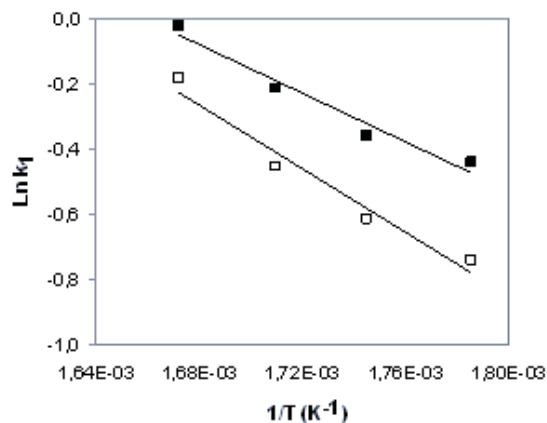


Fig. 8. Grafica de Van't Hoff para la constante aparente de adsorción de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC0 (□) y NiMo-SAC10 (■).

(E_A) y el calor de adsorción del naftaleno (ΔH_A), respectivamente. El catalizador NiMo-SAC0 presenta un valor de E_A cercano a 40.5 kJ/mol, mientras que el NiMo-SAC10 alcanza un valor de 30.9 kJ/mol. Este resultado sugiere que la presencia de sílice en el catalizador disminuye la dificultad para transformar el naftaleno. En cuanto al ΔH_A , el catalizador NiMo-SAC0 alcanza un valor de 30.7 kJ/mol, mientras que el NiMo-SAC10 presenta un valor de 29.4 kJ/mol. Por lo tanto, la presencia de sílice en el catalizador no afecta la fuerza de adsorción naftaleno-superficie catalítica.

Conclusiones

La transformación de naftaleno sobre catalizadores NiMo soportados sobre $Al_2O_3-SiO_2$ revela que la incorporación de SiO_2 sobre el soporte de Al_2O_3 mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador. Esto se debe a que el catalizador con sílice presenta una menor dificultad para transformar la molécula de naftaleno en productos (E_A).

Agradecimientos

F. S-M. agradece a CONACyT por su apoyo económico y J. R. agradece el año sabático al programa DGAPA UNAM.

Nomenclatura

C_N	concentración de naftaleno
C_{N0}	concentración inicial de naftaleno
C_T	concentración de tetralina
F_P	funcional del producto tetralina
k_1	constante aparente de rapidez de reacción para la hidrogenación de naftaleno a tetralina

k_2	constante aparente de rapidez de reacción para la hidrogenación de tetralina a decalina
K_N	constante de adsorción aparente de naftaleno
R_N	rapidez de reacción de naftaleno
R_T	rapidez de reacción de tetralina
R_D	rapidez de reacción de decalina
X_N	conversión de naftaleno
X_T	rendimiento de tetralina

Referencias

- Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Fernández-Vargas, C., Torres-Mancera, P. y Cuevas-García, R. (2008). Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts. *Catalysis Today* 133-135, 267-276.
- Cortes-Romero, C. M. (2006). PhD Thesis. *Kinetics of naphthalene hydrogenation over a sulfided NiMo/alumina catalyst*.
- Kirumakki, S. R., Shpeizer, B. G., Sagar, G. V., Chary, K. V. R. y Clearfield, A. (2006). Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: structure-activity correlation. *Journal of Catalysis* 242, 319-331.
- Pawelec, B., Venezia, A. M., La Parola, V., Thomas S. y Fierro J. L. G. (2005). Factors influencing selectivity in naphthalene hydrogenation over Au- and Pt-Au-supported catalysts. *Applied Catalysis A* 283, 165-175.
- Albertazzi, S., Rodríguez-Castellón, E., Livi, M., Jiménez-López, A. y Vaccari, A. (2004). Hydrogenation and hydrogenolysis/ring-opening of naphthalene on Pd/Pt supported on zirconium-doped mesoporous silica catalysts. *Journal of Catalysis* 228, 218-224.
- Rautanen, P.A., Lylykangas, M. S., Aittamaa, J. R. y Krause, A. O. I. (2002). Liquid-Phase hydrogenation of naphthalene and tetralina on Ni/Al₂O₃: kinetic modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 5966-5975.
- Fujikawa, T., Idei, K., Ohki, K., Mizuguchi, H. y Usui, K. (2001). Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica-alumina-supported bimetallic Pt-Pd catalyst. *Applied Catalysis A* 205, 71-77.
- Rautanen, P. A., Aittamaa, J. R. y Krause, A. O. I. (2001). Liquid phase hydrogenation of tetralin on NiMo/Al₂O₃. *Chemical Engineering Science* 56, 1247-1254.
- Lu, C. M., Lin, Y. M. y Wang, I. (2000). Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO₂-ZrO₂ and the behavior of strong

metal-support interaction (SMSI). *Applied Catalysis A* 198, 223-234.

- Enya, T., Suzuki, H., Watanabe, T., Hirayama, T. y Hisamatsu, Y. (1997). 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environmental Science and Technology* 31, 2772-2776.
- Girgis, M. J. y Gates, B. C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30, 2021-2058.
- Sapre, A. V. y Gates, B. C. (1981). Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: the reaction networks. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 20, 68-73.
- Weitkamp A. W. (1968). Stereochemistry and mechanism of hydrogenation of naphthalenes on transition metal catalysts and conformational analysis of the products. *Advances in Catalysis* 18, 1-110.

Apéndice

Ecuaciones del tipo L-H para la desaparición de naftaleno utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción de naftaleno.

$$R_N = \frac{k_1 C_N}{1 + K_N C_N} \quad (\text{A.1})$$

$$R_N = \frac{k_1 C_N}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (\text{A.2})$$

Estas ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{1}{R_N} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_N} + \frac{K_N}{k_1} \quad (\text{Fig. 3a}) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{C_N^{1/2}}{R_N^{1/2}} = \frac{K_N}{k_1^{1/2}} C_N^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (\text{Fig. 3b}) \quad (\text{A.4})$$

Ecuaciones del tipo L-H para la aparición de tetralina utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción de naftaleno.

$$R_T = \frac{k_1 C_N}{1 + K_N C_N} \quad (\text{A.5})$$

$$R_T = \frac{k_1 C_N}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (\text{A.6})$$

Estas ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_N} + \frac{K_N}{k_1} \quad (\text{Fig. 4a}) \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{C_N^{1/2}}{R_T^{1/2}} = \frac{K_N}{k_1^{1/2}} C_N^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (\text{Fig. 4b}) \quad (\text{A.8})$$

Ecuaciones del tipo L-H para la aparición de decalina utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción de naftaleno.

$$R_D = \frac{k_2 C_T}{1 + K_N C_N} \quad (\text{A.9})$$

$$R_D = \frac{k_2 C_T}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (\text{A.10})$$

Tomando en cuenta que:

$$C_T = \frac{X_T}{1 - X_N} C_N \quad (\text{A.11})$$

La relación $X_T/1 - X_N$ se define como una funcional del producto tetralina:

$$C_T = F_P C_N \quad (\text{A.12})$$

Así, las ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{F_P}{R_D} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_N} + \frac{K_N}{k_2} \quad (\text{Fig. 5a}) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{F_P^{1/2} C_N^{1/2}}{R_D^{1/2}} = \frac{K_N}{k_2^{1/2}} C_N^{1/4} + \frac{1}{k_2^{1/2}} \quad (\text{Fig. 5b}) \quad (\text{A.14})$$