

Regeneración del catalizador con CO₂ en la reacción de deshidrogenación de etilbenceno

O. Irún, S.-A. Sadosche, J. Lasobras, J. Soler, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez

CREG (Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, Fax +34-976762043, e-mail: jlasobra@unizar.es

Abstract

En este trabajo se ha estudiado el papel como oxidante del CO₂ en la reacción catalítica de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno. Se diseñaron una serie de experimentos partiendo de distintos estados de oxidación del catalizador variando los parámetros de temperatura y presión de vapor.

Introducción

La producción de estireno mediante deshidrogenación oxidativa en presencia de CO₂ es un tema en auge debido a que es una reacción altamente endotérmica y necesita introducir una gran cantidad de vapor de agua para evitar la desactivación del catalizador por formación de coque [1].

Investigaciones recientes muestran que el CO₂ puede actuar como un oxidante débil en varias reacciones [2]. Un tema no resuelto todavía es el papel del CO₂ en la reacción. Hay autores que sugieren un mecanismo redox [3,4] mientras otros sugieren una deshidrogenación oxidativa [5]. En este trabajo se va a valorar la capacidad redox del catalizador más prometedor de los estudiados previamente [6] y la viabilidad de la regeneración con CO₂ para la operación en continuo en modo redox.

Experimental

Se usó como catalizador un óxido binario MnO₂-ZrO₂ con 10% mol de MnO₂ preparado siguiendo el método de coprecipitación propuesto por Burri y cols. [5]. Con objeto de conocer la capacidad redox, la actividad y la formación de coque para cada uno de los estados de oxidación del catalizador se realizaron estudios de pulsos. Los diferentes estados de oxidación del catalizador se alcanzaron mediante tratamientos previos. Así, un catalizador estaba totalmente oxidado al provenir de una etapa de calcinación, otro se redujo mediante unos pulsos de H₂ y el último se trató con pulsos de H₂ y

posteriormente pulsos de CO₂ para obtener un estado de oxidación intermedio. De este modo se obtuvieron: un catalizador oxidado, otro reducido y otro parcialmente oxidado.

Para la reacción se empleó un reactor de cuarzo de 8 mm cargado con 500 mg de catalizador, dentro de un horno eléctrico. Se llevaron a cabo distintos estudios alimentando, mediante un loop de 1ml, series de pulsos de H₂, CO₂, etilbenceno y O₂ a tres temperaturas diferentes (450, 500 y 550°C) y a dos presiones de vapor de etilbenceno (2,44 y 5,05 kPa).

Tras cada experimento de reacción con etilbenceno se lanzaron y analizaron pulsos de CO₂ para devolver el catalizador a su estado de oxidación inicial y, finalmente, O₂ para oxidar el catalizador y eliminar el coque que pudiera haberse formado

Los reactivos no consumidos y los productos se analizaron mediante la técnica de espectroscopia de masas. El consumo de los reactivos se cuantificó comparando el área de los pulsos con otros equivalentes en los cuales no se había producido reacción.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos a 550°C y dos presiones de vapor de etilbenceno (2,44 y 5,05 kPa) se muestran en las Tablas 1.a y 1.b.

Tabla 1.a: Efecto del estado de oxidación del catalizador en la conversión de etilbenceno y el consumo de CO₂ y O₂ en los experimentos de pulsos a 550°C y Pv=2,44%

Catalizador	Reducido	Parcialmente oxidado	Oxidado
	Pv=2,44%		
Conversion de etilbenceno (%)	73,73	82,95	82,95
Oxidación con CO ₂ (mmol/ g cat.)	0,059	0,057	0,055
Oxidación con O ₂ (mmol/ g cat.)	0,215	0,217	0,264
Combustión de			

coque (mmol O ₂ / g cat.)	0,101	0,105	0,130
---	-------	-------	-------

Tabla 2.b: Efecto del estado de oxidación del catalizador en la conversión de etilbenceno y el consumo de CO₂ y O₂ en los experimentos de pulsos a 550°C y P_v=5,05%

Catalizador	Reducido	Parcialmente oxidado	Oxidado
	P _v =5,05%		
Conversion de etilbenceno (%)	69,87	95,98	95,31
Oxidación con CO ₂ (mmol/ g cat.)	0,083	0,081	0,066
Oxidación con O ₂ (mmol/ g cat.)	0,254	0,333	0,325
Combustión de coque (mmol O ₂ / g cat.)	0,114	0,153	0,153

Puede observarse que la conversión fue menor para el catalizador reducido y, en cambio, similar para los otros dos casos.

También se aprecia un mayor consumo de CO₂ cuando el catalizador está reducido o parcialmente oxidado antes de la reacción.

Respecto a la influencia de la presión de vapor, se constata que cuanto mayor sea, más elevados son los valores de conversión para los catalizadores parcial o totalmente oxidados.

Además se observa que, a pesar de la dilución que causa la operación en pulsos, el CO₂ es capaz de oxidar una fracción entre 17-25% de la cantidad necesaria para la oxidación total del catalizador dependiendo del estado de oxidación previo.

Conclusiones

En este estudio se ve que un catalizador oxidado total o parcialmente tiene una mayor conversión que uno reducido.

El CO₂ es suficiente para cambiar el estado de oxidación del catalizador y llevar a cabo la reacción.

Los resultados sugieren que con una cantidad suficiente de CO₂, se podría operar la reacción de deshidrogenación en continuo en modo redox en un reactor catalítico.

Agradecimientos

Se agradece la financiación aportada a FECYT, proyecto CTQ 2010-15568 y la financiación al grupo CREG del FSE-DGA.

Referencias

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, Appl. Catal. A: Gen. 133 (1995) 219.
- [2] S. Wang, Z.H Zhu, Energy and Fuels 18 (4) (2004) 1126.
- [3] M.-S. Park, V.P. Vislovskiy, J.-S. Chang, Y.-G. Shul, J. Yoo, S.-E. Park, Catal. Today 87 (1-4) (2003) 205.
- [4] I.E. Wachs, Catal. Today 100 (1-2) (2005) 79.
- [5] M. Sugino, H. Shimada, T. Turuda, H. Miura, N. Ikenaga, T. Suzuki, Appl. Catal. A: Gen. 121 (1) (1995) 125.
- [6] O. Irún, S.-A. Sadosche, J. Lasobras, J. Soler, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez, Catal. Today 203 (2013) 53.