

## Effect of iron on the Ni/clay catalyst for steam dealkylation of toluene. A technical note

*José O. Mayorga*

*Laboratorio de Petróleo y Catálisis, Escuela de Ingeniería Química  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Fax 074-402960, Venezuela*

### Abstract

This paper studied the effect of iron on the catalyst for steam dealkylation of toluene. Four catalysts with 5% Ni/clay and quantities of iron from 0 to 0,6% by weight were prepared.

The best results obtained by using a catalyst with 5% Ni and 0,4% Fe,

These results show that iron acts as a chemical promoter of the catalyst.

**Key words:** Steam dealkylation, promoters, toluene.

## Efecto del hierro en el catalizador de níquel sobre arcilla para la vapodesalquilación del tolueno. Una nota técnica

### Resumen

Se estudia el efecto del hierro sobre un catalizador empleado en la desalquilación del tolueno con vapor de agua. Se preparan 4 catalizadores con 5% de Ni sobre arcilla y cantidades variables de hierro (desde 0 hasta 0,6% en peso de Fe).

Utilizando un catalizador con 5% Ni y 0,4% Fe, se obtienen los mejores resultados de conversión y selectividad. Parece existir un efecto promotor de tipo químico del hierro sobre el catalizador.

**Palabras claves:** Vapodesalquilación, promotores, tolueno.

### Introducción

Uno de los objetivos de la Industria de la Refinación y de la Petroquímica es el tratamiento de las fracciones Intermedias, para obtener una variedad de sustancias que tienen aplicación como intermedios o como productos finales.

Actualmente, las mayores cantidades de hidrocarburos aromáticos, especialmente alquilbencenos, provienen del tratamiento de los productos de la reformación catalítica y de la pirólisis. Tales hidrocarburos, principalmente el benceno y los isómeros de xileno, son base importante de la Industria química y petroquímica. El tolueno, otro miembro del grupo de los aromáticos, tiene poca demanda, y usualmente aparece como excedente en el mercado de los hidrocarburos. El tratamiento del tolueno con

hidrógeno para convertirlo en benceno (reacción que se conoce como hidrodesealquilación) es un proceso que se conoce hace bastante tiempo [1], [2]. En los últimos años, ha aumentado el interés por los procesos donde se podría reemplazar el hidrógeno por vapor de agua (cambio de hidrógeno a vapordesalquilación). Esta alternativa mejora considerablemente la economía del proceso. La reacción produce hidrógeno en lugar de consumirlo. Se produce un reformado selectivo, en el cual los grupos alquílicos son oxidados por el vapor de agua y el núcleo aromático se conserva. Las condiciones de operación son relativamente suaves. Los catalizadores están constituidos por metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, particularmente Rh y Pt, soportados sobre alúmina. [3], [4], [5].

Tabla 1  
 Conversión horaria de Tolueno. Catalizadores con 5% Ni/Arcilla. Temperatura = 440°C

Catalizador	% Fe	Tiempo					
		1h	2h	3h	4h	5h	6h
CAT-0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CAT-2	0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CAT-4	0,4	0,361	0,266	0,178	0,268	0,306	0,307
CAT-5	0,58	0,225	0,162	0,253	0,101	0,142	0,080
CAT-6	0,6	0,245	0,192	0,162	0,180	0,205	0,239

NA: Este catalizador no muestra actividad a las condiciones de operación utilizadas.

Ensayos realizados en el Laboratorio de Petróleo y Catálisis de la U.L.A. [6], utilizando metales de menor costo como el Ni, sobre arcilla de la región, han permitido desarrollar un catalizador que produce buena selectividad hacia benceno y alta conversión del tolueno.

La arcilla utilizada como soporte tiene asociada a su estructura la presencia de óxidos libres de hierro y aluminio, que al ser eliminados, producen una reducción considerable en la actividad del catalizador. En este trabajo, se desea establecer la función que desarrolla el hierro sobre el catalizador.

### Parte Experimental

La arcilla utilizada en este estudio ha sido caracterizada previamente [7]. Su análisis muestra la siguiente composición elemental (porcentajes en peso): Al = 14,28; Si = 27,69; Fe = 0,58. El tratamiento inicial del sólido incluye la remoción de los óxidos libres de hierro y aluminio. Luego, se realiza la impregnación con solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Se evapora el solvente, colocando el material en estufa de vacío a 80°C hasta sequedad. Se trata entonces con solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y se lleva de nuevo a la estufa de vacío a las mismas condiciones. Se preparan 4 catalizadores, todos con 5% de Ni. Los porcentajes de hierro adicionado son 0; 0,2; 0,4 y 0,6% en peso. Tales sólidos se designan así: CAT-0, CAT-2, CAT-4 y CAT-6, respectivamente.

Para la reacción de vaporesalquilación, se coloca el catalizador (12 g) en el reactor. Se hace pasar un pequeño flujo de aire, y se aumenta la temperatura hasta 440°C. Se sustituye el aire

por hidrógeno, y se deja en corriente de este gas por toda la noche. Se enciende la bomba del agua (flujo = 11,7 g/h) y después de 15 minutos, la de tolueno (flujo = 10 g/h). Las muestras se recogen a intervalos de 1 h, para un total de 6 h de operación continua. Se analizan los vapores y líquidos recolectados, utilizando cromatografía de gases. Para los vapores de benceno y tolueno y el metano se utiliza un cromatógrafo Hewlett Packard mod. 5710 A con detector de ionización de llama y columna de Alltech-Bentone sobre Chromosorb W, a 100°C. En el caso de las muestras líquidas, se emplea programación de temperatura (desde 50 hasta 120°C), con velocidad de calentamiento de 16°C/min.

Los óxidos de carbono y el hidrógeno se analizan en un cromatógrafo Perkin Elmer mod. Signia 4, con detector de conductividad térmica y columna de sílica gel, a 60°C.

Para la superficie específica de los sólidos se utiliza el método del etilenglicol [8].

Las determinaciones de hierro y aluminio se realizan por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Buck Scientific mod. 200 A.

### Resultados y Discusión

El contenido de hierro de la arcilla es 0,58% en peso. El catalizador impregnado con níquel que tiene esa cantidad de hierro se identifica como CAT-5. La Tabla 1 muestra la conversión horaria de tolueno,  $X_{\text{tol}}$ , durante las 6 horas de la experiencia, para cada uno de los catalizadores utilizados.

Tabla 2  
Selectividad hacia Benceno. Catalizadores con 5% Ni/Arcilla. Temperatura = 440°C

Catalizador	% Fe	Tiempo					
		1h	2h	3h	4h	5h	6h
CAT-0	0	-	-	-	-	-	-
CAT-2	0,2	-	-	-	-	-	-
CAT-4	0,4	0,58	0,49	0,58	0,59	0,50	0,56
CAT-5	0,58	0,15	0,24	0,19	0,22	0,30	0,46
CAT-6	0,6	0,24	0,05	0,06	0,28	0,30	0,28

Tabla 3  
Selectividades hacia Productos Gaseosos. Catalizador Cat-4. Temperatura = 440°C

Componente	Selectividades					
	1h	2h	3h	4h	5h	6h
CO	0,0037	0,2298	0,7281	0,3031	0,1542	0,2347
CO <sub>2</sub>	0	0,0009	0	0	0	0
H <sub>2</sub>	0,0036	0,0049	0,4671	0,0858	0,0419	0,0602
CH <sub>4</sub>	0,0035	0,0047	0,0079	1,8 E-5	0,0024	0,1051

Tabla 4  
Selectividad Relativa hacia Benceno, S<sub>R,B</sub>  
y Superficie Especifica Relativa, S<sub>E,R</sub>  
de los Catalizadores (Referencia: CAT-4)

Catalizador	S <sub>R,B</sub>	S <sub>E,R</sub>
Arcilla*	0	1,57
CAT-0	0	0,96
CAT-2	0	0,95
CAT-4	1	1
CAT-5	0,25	0,87
CAT-6	0,41	N.D.

\*Catalizador de arcilla original, sin níquel.  
N.D.: No determinado.

Se observa en la Tabla que la remoción de hierro hace que el catalizador pierda su actividad para la vapodesalquillación del tolueno. Parece existir un óptimo en la cantidad de Fe que debe contener el sólido, y dicho óptimo está alrededor del 0,4% en peso, ya que cantidades mayores producen una reducción en la conversión del tolueno.

La selectividad hacia benceno para todos los catalizadores se muestra en la Tabla 2.

Puede verse que el catalizador CAT-4 presenta mayor selectividad hacia benceno, y que para ese sólido, tal parámetro tiende a mantenerse razonablemente en el tiempo, lo que representa una ventaja desde el punto de vista operacional.

Las selectividades hacia cada uno de los gases analizados se presentan en la Tabla 3.

Es notable que sea tan alta la selectividad hacia el monóxido de carbono (un compuesto indeseable, que se adsorbe molecularmente sobre el sólido, desactivándolo [9]), particularmente a la 3a. y 4a. hora de operación, mientras que son bajas las correspondientes al hidrógeno y metano (dos sustancias valiosas). Un estudio posterior debería estar dirigido en el sentido de inducir la reacción de desplazamiento de gas de agua (que seguramente está ocurriendo simultáneamente), hacia la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, mediante otro tipo de promotores específicos (óxidos de cromo y/o potasio).

En la Tabla 4 se muestra la selectividad relativa (tiempo = 1 h) y la superficie específica relativa de los catalizadores.

Obsérvese que, de los catalizadores impregnados con níquel, el que presenta mayor selectividad no es aquel que tiene la mayor superficie específica. El efecto promotor del hierro podría deberse a interacciones químicas, quizás a través de un aumento en la actividad de los sitios donde ocurre la reacción. La promoción textural quedaría descartada por la pérdida de superficie específica que se observa al incrementar el porcentaje de hierro en el sólido, lo que es consecuencia de la impregnación metálica.

La reducción en la actividad del sólido que se observa con la remoción de los óxidos libres superficiales podría atribuirse entonces a:

1. Una disminución importante en el contenido de aluminio de la estructura de la arcilla, si se considera el papel que desempeña el soporte en la reacción [10]. Tal no parece ser la situación en este caso, ya que el Al determinado en el sobrenadante de la extracción de óxidos libres llega sólo a 0,71 g/100 g de arcilla (aproximadamente 5% del total).

2. Un efecto promotor del hierro contenido originalmente en la arcilla, y que se pierde al extraer dicho elemento. Los resultados obtenidos muestran la factibilidad de esta opción.

### Conclusiones

1. El hierro ejerce un efecto promotor sobre el catalizador de Ni/arcilla utilizado en la vapo-desalquilación del tolueno.

2. El efecto promotor es de naturaleza química, probablemente mediante interacciones con el níquel depositado sobre la arcilla.

3. La adición de 0,4% en peso de hierro es suficiente para obtener un catalizador que presenta buena conversión de tolueno y adecuada selectividad hacia benceno.

### Referencias

1. Le Page, J.F. (ed.): "Applied heterogeneous catalysis". Editions Technip, Paris, 1987.
2. Bond, G.C.: "Heterogeneous Catalysis. Principles and applications". Clarendon Press. Oxford, England. 1987.
3. Duprez, D.; Pereira, P.; Miloudi, A., and Maurel, R.: "Steam dealkylation of aromatic hydrocarbons II : Role of the support and kinetic pathway of oxygenated species in toluene steam dealkylation over Group VIII metal catalysts". *J. Cat.* 75, 151-163, 1982.
4. Mori, S. and Uchiyama, M.: "Role of uranium as a promoter of supported rhodium in the catalyzed steam dealkylation of toluene". *J. Cat.* 42, 323-325, 1976.
5. Balandin, A.A. et al.: "Catalytic dealkylation of alkylaromatic hydrocarbons by means of H<sub>2</sub>O-stream". *Proc. 7th. World Petrol. Congr. México 1967. Vol. 8., 121-133, Elsevier, Oxford, 1968.*
6. Mayorga, J.: "Las arcillas como catalizadores de hidroconversión y vapo-desalquilación". Trabajo de ascenso. Escuela de Ingeniería Química. U.L.A.Mérida. 1994.
7. Mayorga, J.: "Hidrodesmetalización de un crudo pesado de la Faja del Orinoco". *Acta Cient. Ven.* 40:186-188, 1989.
8. Mortland, M. and Kemper, W.: "Specific Surface". In C. A. Black (ed.): "Methods of Soil Analysis". Part 1. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, U.S.A. 1965.
9. Sexton, B. and Somorjai, G.: "The hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub> over polycrystalline rhodium: correlation of surface composition, kinetics and product distributions". *J. Cat.* 46, 167-189, 1977.
10. Rostrup-Nielsen, J.R.: "Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons". *J. Cat.* 31, 173-199, 1973.

Recibido el 7 de Febrero de 1995

En forma revisada el 5 de Septiembre de 1995