

ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS CO-IMPREGNADOS PdNi/ γ - Al_2O_3 DURANTE LA HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021



Betti, Carolina P.¹, Badano, Juan M.¹, Lederhos, Cecilia R.¹, Córdoba Arroyo, Misael¹, Martínez Bovier, Luciana¹, Vera, Carlos R.^{1,2}, Quiroga, Mónica E.^{1,2}

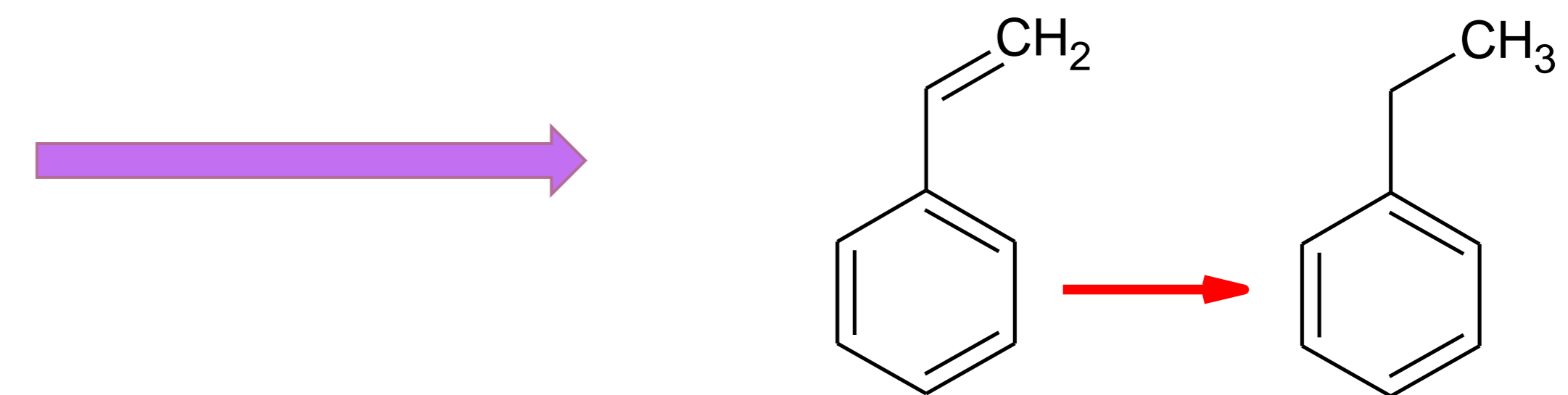
¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nac. N° 168 Km 0, Paraje El Pozo, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.

² Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina. Email: cbetti@fiq.unl.edu.ar

OBJETIVOS: En este trabajo se evaluó la actividad catalítica y la selectividad de dos catalizadores bimetalicos coimpregnados Pd-Ni soportados en γ -alúmina y se compararon con las de un catalizador comercial de Pd monometálico (AXENS LD265). Los catalizadores preparados en laboratorio tenían diferentes contenidos de metal y relaciones atómicas de Pd:Ni (1:1 y 1:7). Los ensayos catalíticos de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno se realizaron en un reactor trickle bed de lecho fijo continuo.

INTRODUCCIÓN: El craqueo con vapor es el método preferido para la producción de olefinas de alto valor petroquímico, como etileno y propileno. El principal subproducto de este proceso es una fracción de punto de ebullición intermedio conocida como gasolina de pirólisis o PyGas que tiene un alto contenido de aromáticos como benceno, tolueno y xileno (BTX) y compuestos insaturados como diolefinas y estireno. PyGas es un líquido inestable debido a la presencia de grandes cantidades de especies insaturadas o poliinsaturadas, con el objetivo de garantizar su estabilidad para los procesos posteriores, PyGas debe ser hidrotratado para saturar los enlaces olefinicos y vinílicos reactivos. El PyGas estabilizado se puede utilizar como blend de gasolina o para extraer aromáticos C6-C8 BTX de alto valor petroquímico.

Se considera la hidrogenación de estireno a etilbenceno, como reacción test representativa de la estabilización de PyGas, por ser el estireno el compuesto menos reactivo a ser hidrogenado



EXPERIMENTAL:

Preparación de Catalizadores:

Se prepararon dos catalizadores bimetalicos, denominados Pd:Ni (1:7) y Pd:Ni (1:1), cuyas relaciones atómicas paladio-níquel son 1:7 y 1:1 respectivamente. Para esto se usó la técnica de impregnación por humedad incipiente por coimpregnación utilizando γ - Al_2O_3 Ketjen CK 300 como soporte, previamente calcinada (S_{BET} : 180 m² g⁻¹).

Experiencias de Actividad Catalítica:

Las reacciones catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor continuo trickle bed. La actividad del catalizador se probó isotérmicamente a una temperatura de 353 K, una presión de 0,7 MPa, WHSV = 17,3 h⁻¹ (para los catalizadores LD265 y PdNi (1:1)) y un valor de WHSV: 38,3 h⁻¹ para el catalizador PdNi(1:7) para mantener constante el contenido de metal paladio y una relación H₂ / HC de 6 en la alimentación.

Técnicas de Caracterización Empleadas:

Los catalizadores fueron caracterizados por ICP y XPS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La Tabla 1 muestra los contenidos metálicos determinados por ICP.

Tabla 1. Cargas metálicas de los catalizadores obtenidas por ICP

Catalizador	Concentración Másica (%)	
	Pd (wt %)	Ni (wt %)
PdNi(1:7)	0.66	2.40
PdNi(1:1)	0.34	0.17
LD265	0.30	-

La Tabla 2 muestra los valores de las relaciones atómicas superficiales y los valores de energía de enlace (BE) de Ni y Pd. Los valores de BE se determinaron por deconvolución de los espectros XPS de las señales Pd 3d_{5/2} y Ni 2p_{3/2}. Las Figuras 1 a 4 complementan la información de XPS.

Table 2. Valores de BE. Relaciones atómicas superficiales Cl/Al y Pd/Al.

Catalizador	Pd 3d _{5/2} BE (eV)			Ni 2p _{3/2} BE (eV)		Relaciones Atómicas Superficiales	
	Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ⁿ⁺	Ni ⁰	NiO	Cl/Al	Pd/Al
Pd:Ni(1:7)	-	335.9	-	853.0	856.0	0.213	0.035
	-	(100%)	-	(59%)	(41%)	-	-
PdNi(1:1)	335.0	-	336.8	-	856.2	0.022	0.001
	(39%)	-	(61%)	-	(100%)	-	-

Los resultados de XPS indicaron la presencia de diferentes especies metálicas: Pd⁰, Pd^{δ+}, Ni⁰ y NiO que serían responsables de las diferencias de actividad de los catalizadores.

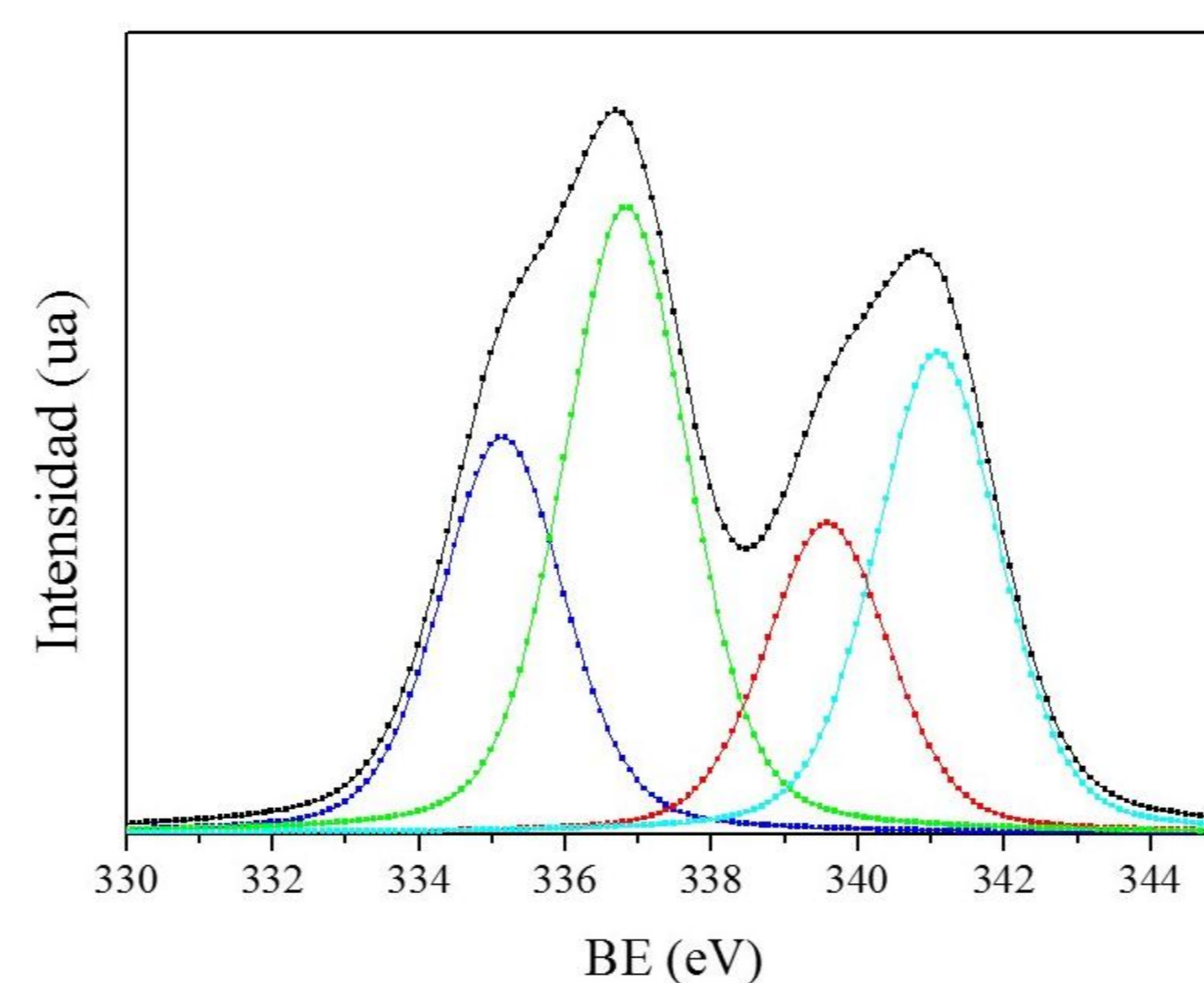


Fig. 1. XPS de Pd 3d de PdNi(1:1)

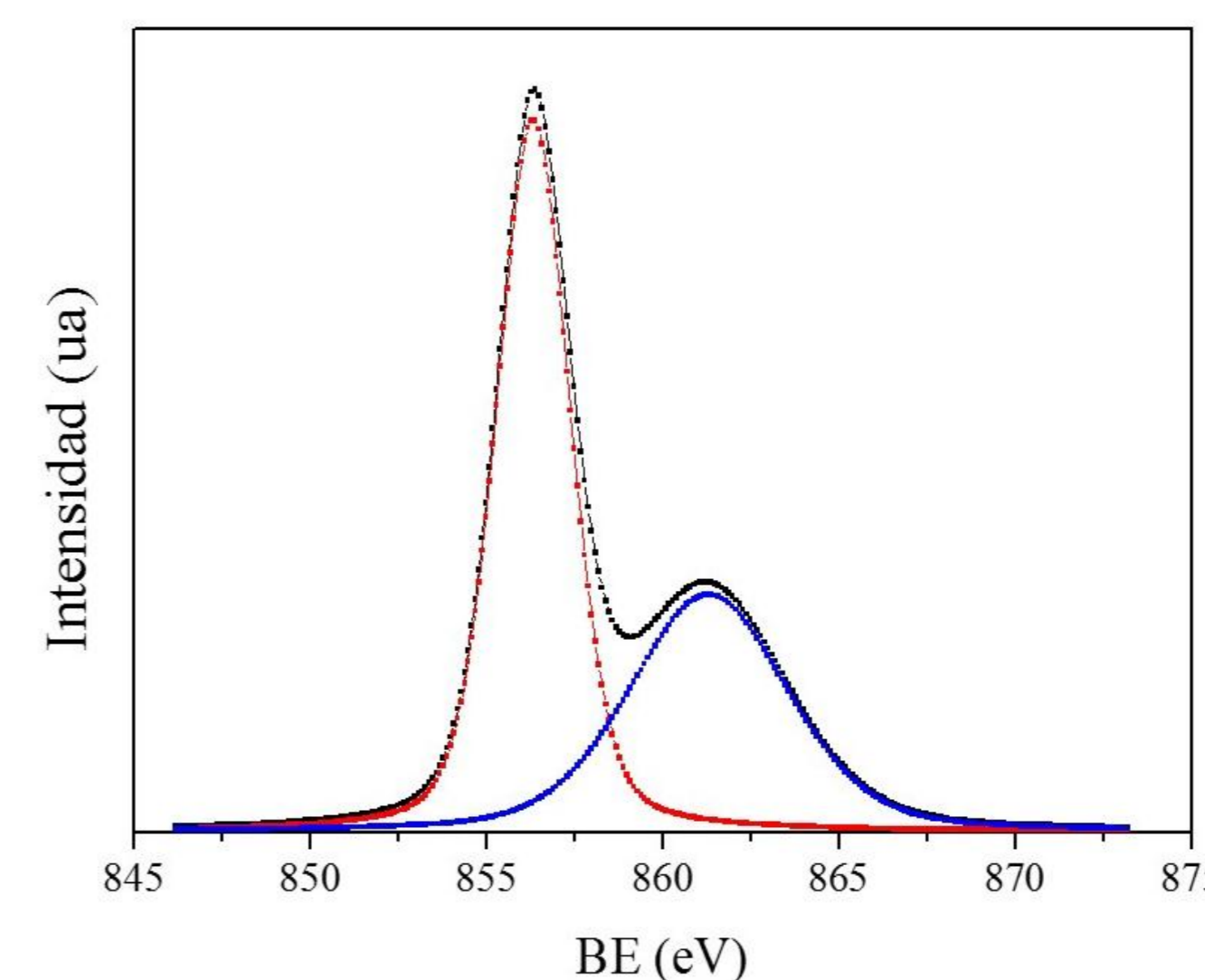


Fig. 2. XPS de Ni 2p_{3/2} de PdNi(1:1)

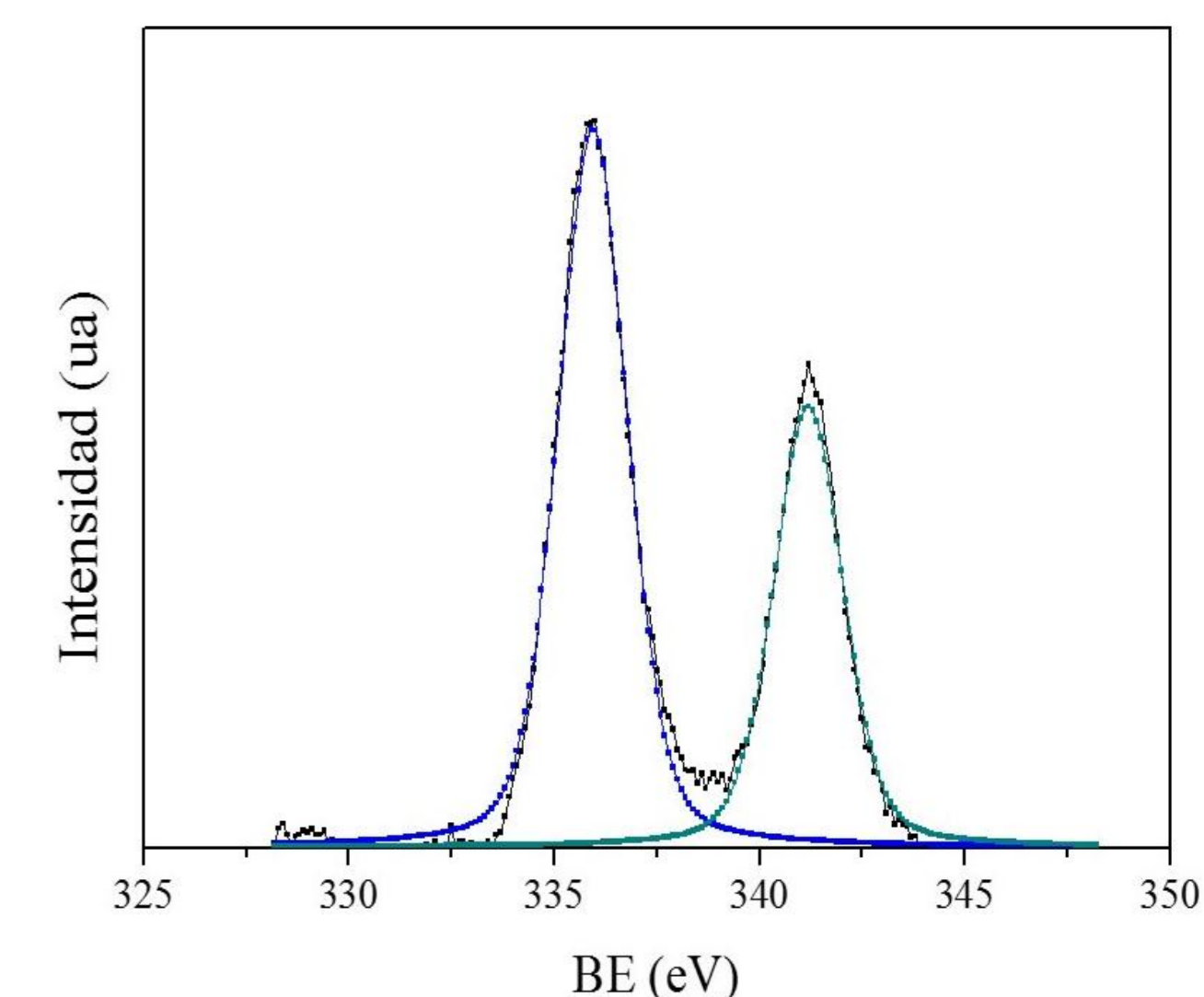


Fig. 3. XPS de Pd 3d de PdNi(1:7)

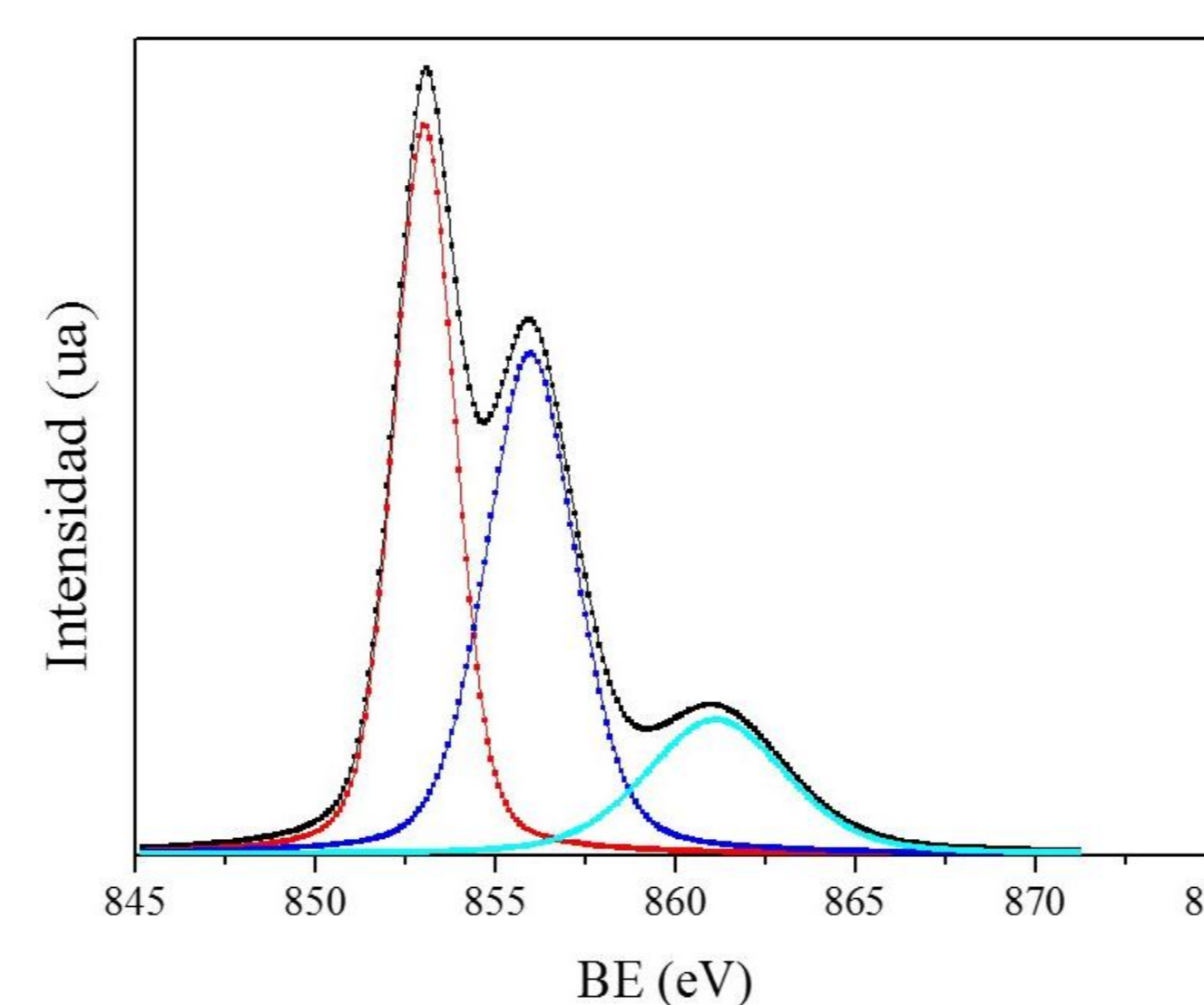


Fig. 4. XPS de Ni 2p_{3/2} de PdNi(1:7)

Se observó que los catalizadores bimetalicos eran activos para la reacción (Figura 5). La selectividad a etilbenceno fue del 100 %.

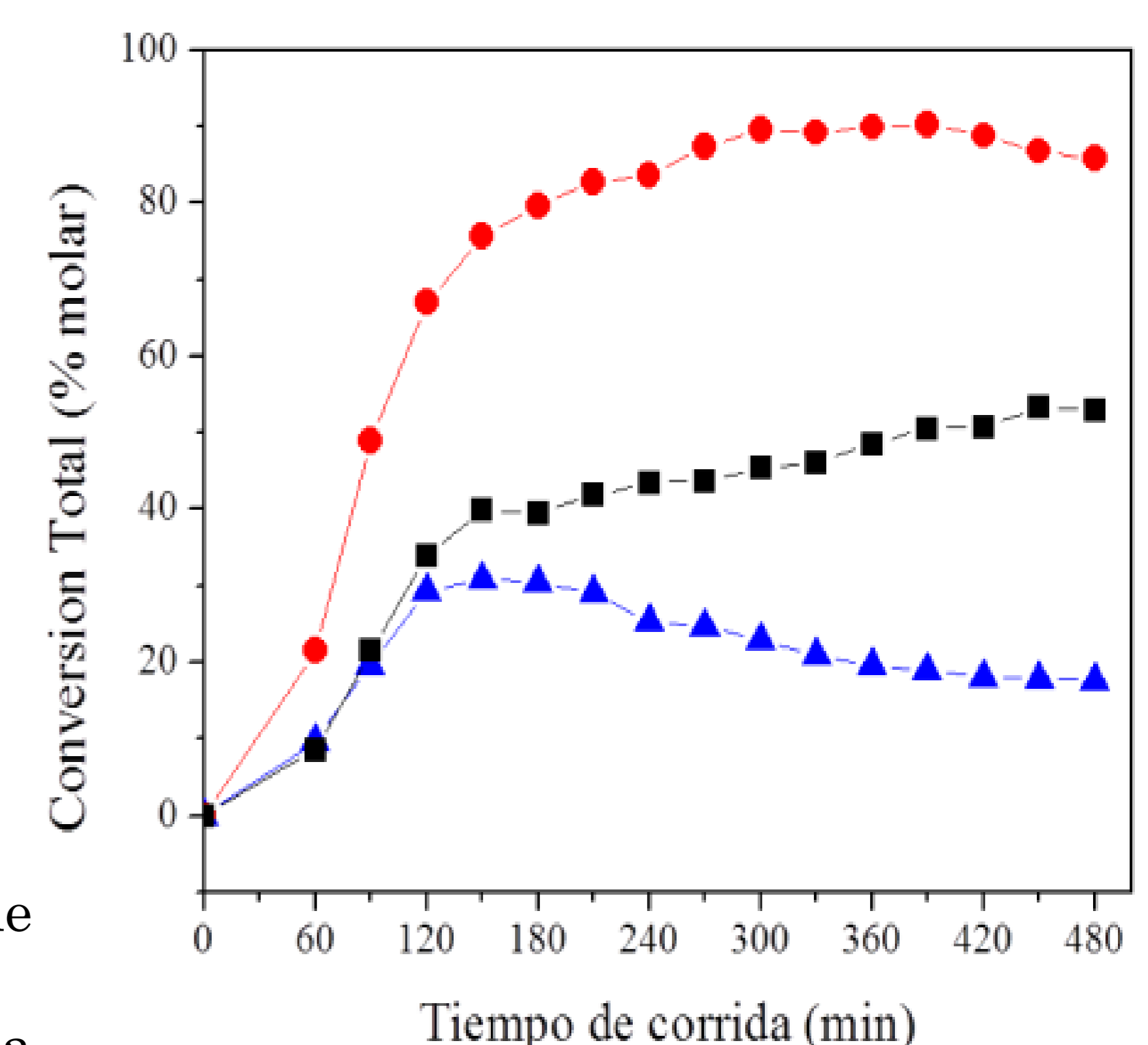


Fig. 5. Conversión total de estireno en función del tiempo para los diferentes catalizadores. (●) PdNi (1:1) (▲) PdNi (1:7) (■) LD265

El catalizador comercial LD265 tuvo un nivel de actividad intermedio: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). La mayor actividad de PdNi(1:1) estaría asociada a la presencia de Pd⁰, que favorece la adsorción disociativa del H₂.

CONCLUSIONES

Las pruebas en condiciones de flujo continuo dieron un orden de actividad de: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). El catalizador de PdNi (1:7) tuvo una desactivación progresiva a partir de los 120 min. La mayor actividad del catalizador PdNi (1:1) puede explicarse por la presencia de especies Pd⁰ (d¹⁰) que favorecen la escisión del enlace H-H debido a la donación de electrones del orbital antienlazante del H₂ (efecto electrónico). Además, las especies electrodeficientes de Pdⁿ⁺ o Pd^{δ+} favorecerían la adsorción de estireno, promoviendo su hidrogenación. La desactivación del catalizador PdNi(1:7) durante la reacción en flujo continuo podría explicarse por la presencia de acidez superficial Ni⁰ que favorecería la formación de green oil desactivante. En resumen los catalizadores coimpregnados PdNi(1:1) y PdNi(1:7) serían recomendables para la hidrogenación selectiva de estireno durante el primer paso de estabilización de PyGas ya que presentan altos niveles de conversión (comparables a los del catalizador LD265 comercial) en las condiciones de reacción moderadas empleadas.