



PURIFICACIÓN DE 1-PENTENO EN CORRIENTES ALQUENO/ALQUINO CON CATALIZADORES DE Pd-SOPORTADO: EFECTO DEL SOPORTE Y CLORO RESIDUAL

Cordoba Misael^{1*}, Cagnola Edgardo², Liprandi Domingo², Quiroga Mónica^{1,2}, Lederhos Cecilia¹

¹ INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio Conicet Dr. Alberto Cassano Santa Fe, Argentina

²Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina

*Email: mcordoba@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La hidrogenación selectiva de alquinos en presencia de alquenos en mayor proporción es de relevancia industrial, un ejemplo puntual son los productos derivados del petróleo como la mezcla etileno con cantidades bajas de acetileno [1]. En estas mezclas los alquinos y dienos se encuentran como impurezas, disminuyendo la calidad de los polímeros y desactivando los catalizadores de polimerización. Los catalizadores de Pd son considerados los más activos y selectivos, pero éstos dejan de ser selectivos a elevadas conversiones totales. Por lo que, se requiere minimizar la sobre-hidrogenación para evitar subproductos y por ello debe tenerse un control de la selectividad.

SELECTIVIDAD

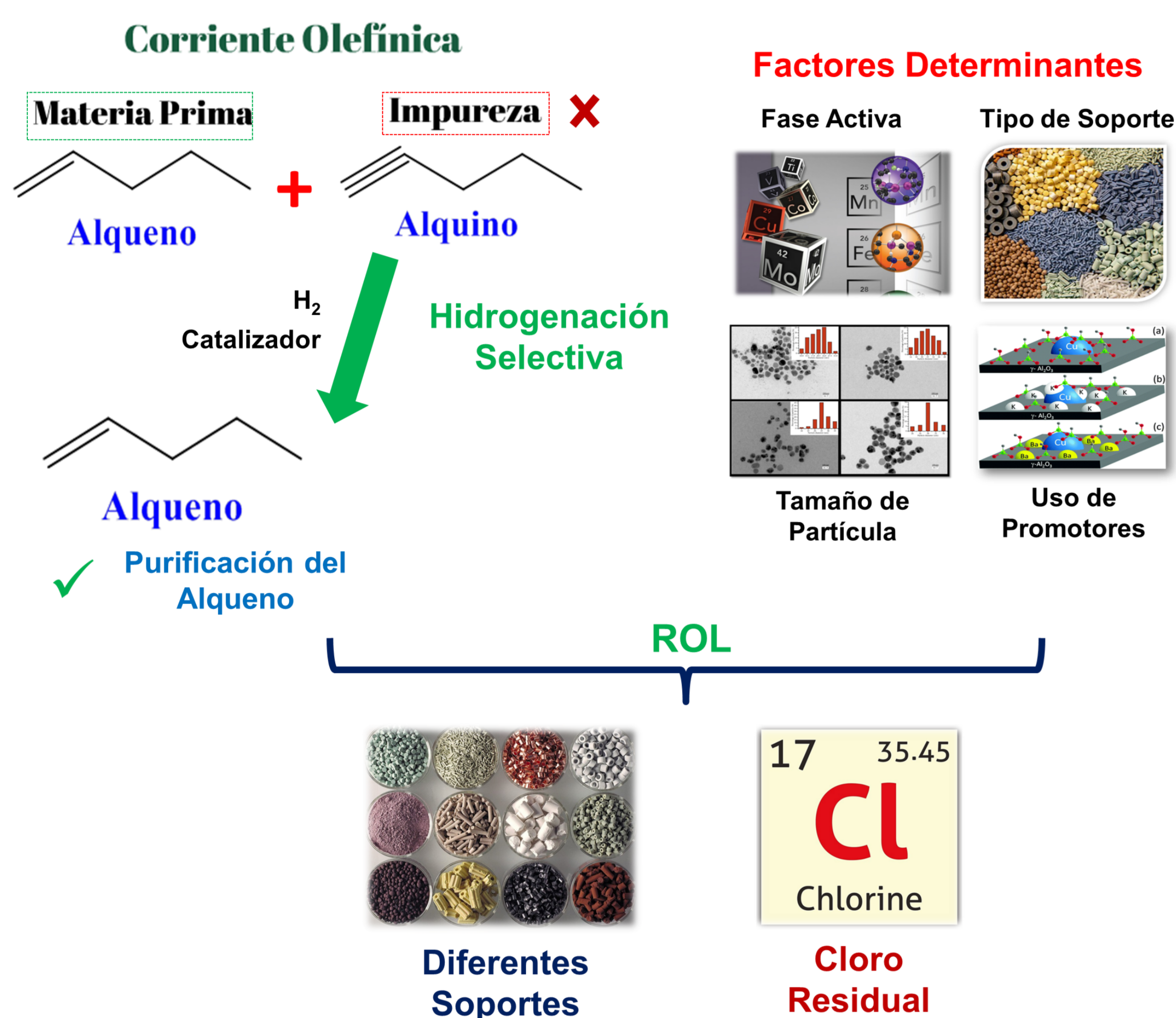


Tabla 1. Resultados de ICP, XPS, TEM de Catalizadores.

Muestra	Pd (% m/m)	d (nm)	D (%)	XPS			DRIFT-Pyr
				BE Pd 3d _{5/2} (eV)			
				Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ⁿ⁺	
Pd/Al	0,86	3,8	30	335,2(60%)	337,5(40%)	0,71	
Pd/Al-Mg	0,73	6,2	19	334,9(72%)	336,1(28%)	0,11	
Pd/Ca	0,90	10,0	11	334,8(45%)	336,1(33%)	337,5(23%)	--
Pd/RX3	0,74	7,1	16	335,3(74%)	337,0(26%)	1,13	
Lindlar	5,00	46,0	2,5	335,2(69%)	336,9(31%)	--	

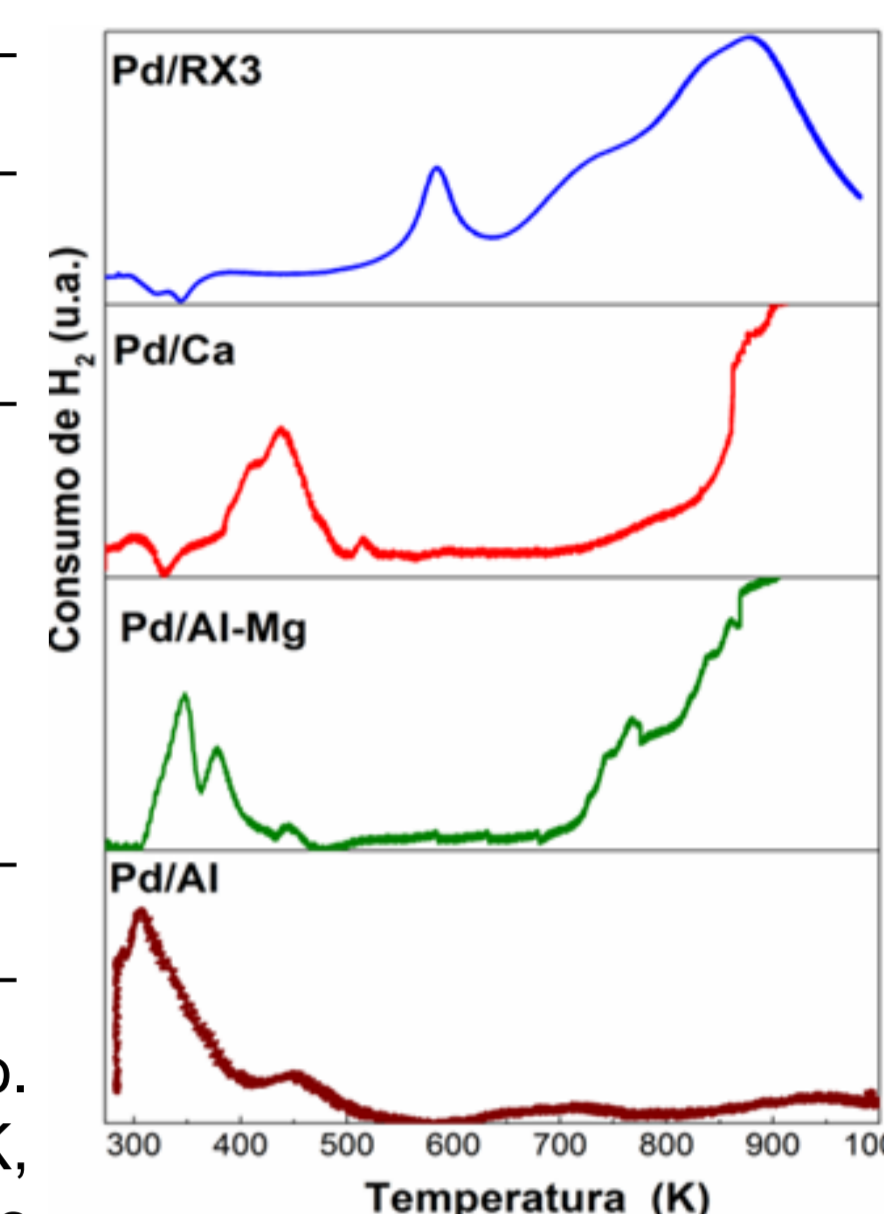


Figura 1. Perfiles TPR-H₂

La Figura 1 presenta los perfiles de TPR-H₂ para los catalizadores en estudio. Pd/Al y Pd/Al-Mg mostraron un pico de reducción inicial a 308 y 345 K, respectivamente. Este pico a bajas temperaturas se atribuye a la reducción de las especies Pd²⁺ a Pd⁰ en los catalizadores. Picos a menores a 250K para Pd/Ca y Pd/RX3 no se observan pero se evidencian picos negativos entre 323 y 344 K para ambos lo que estaría asociada a la liberación de H₂ debido a la descomposición de la fase de β-PdH [2]. Picos entre 400- 600 K confirman la presencia de especies de oxiclورو de Pd (Pd_xCl_yO_z) en todos los catalizadores por la presencia de Cloro residual de la sal precursora.

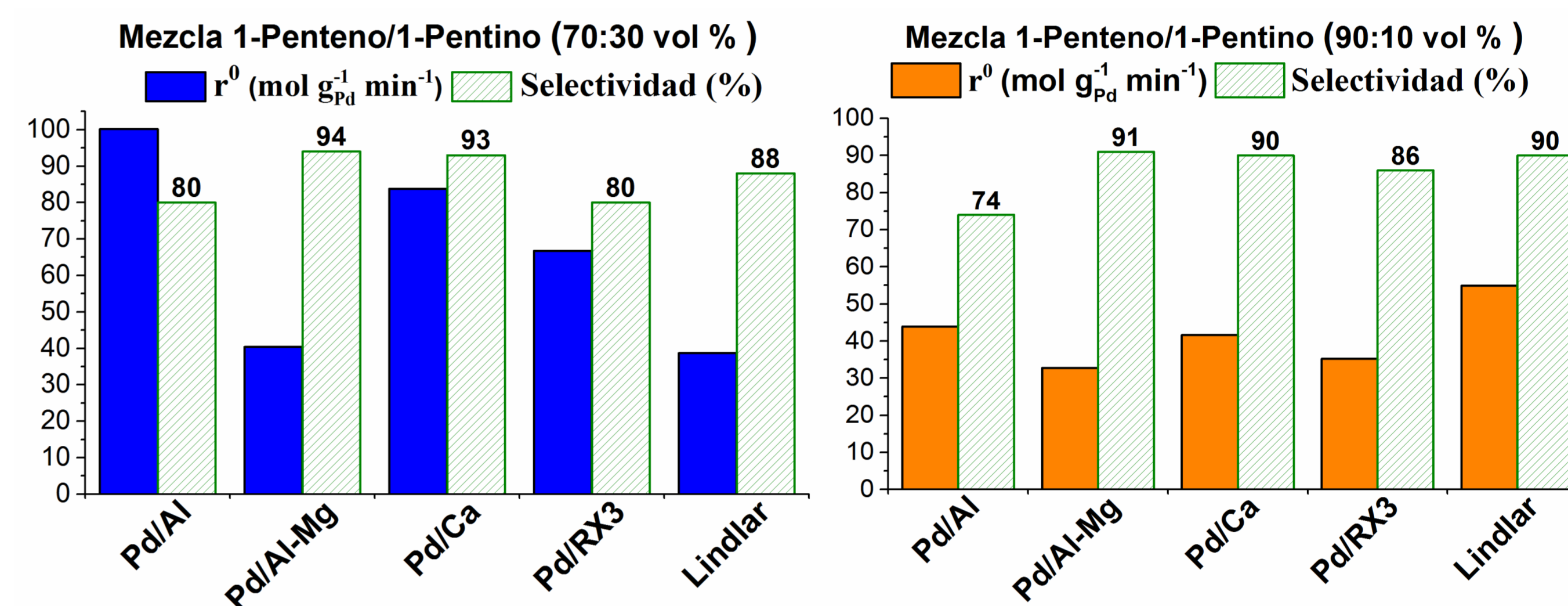
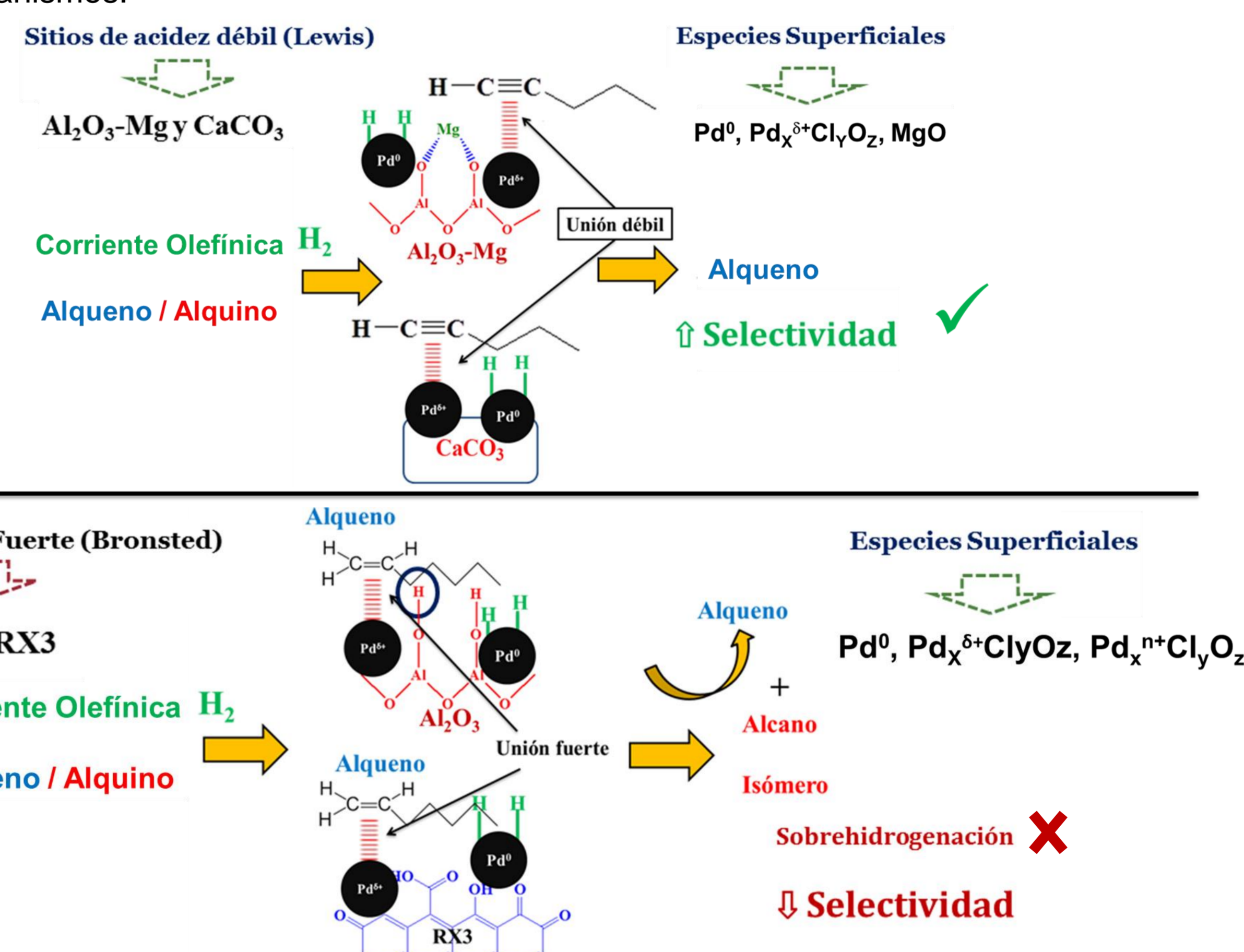


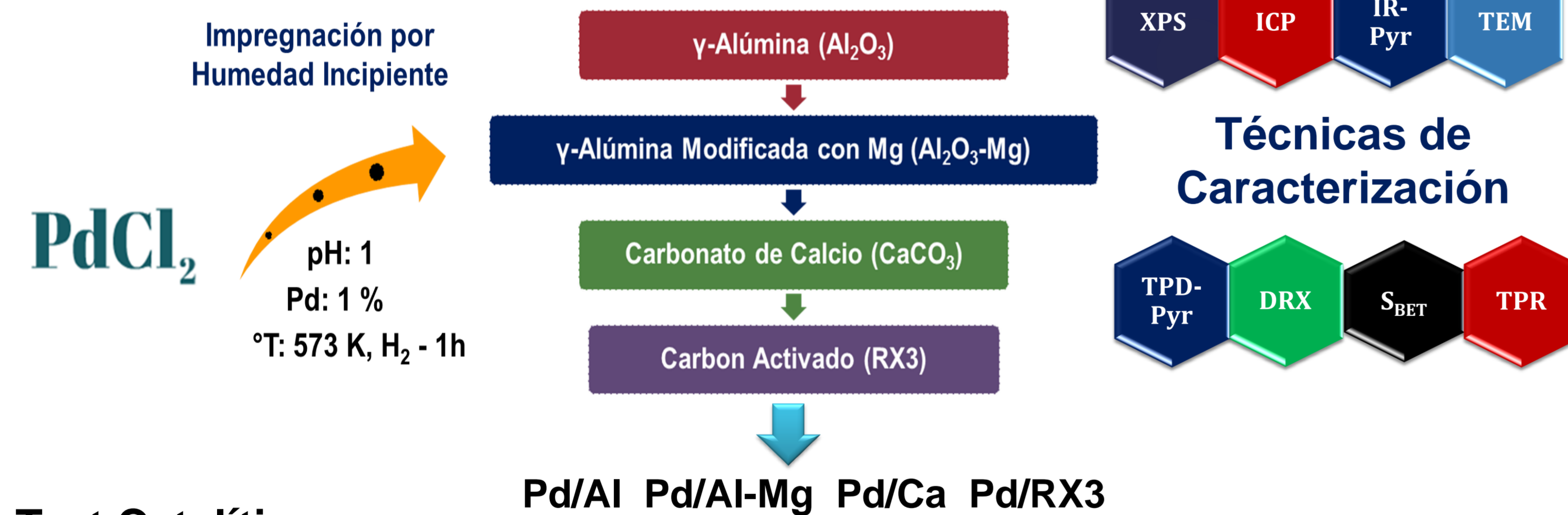
Figura 2. Velocidad inicial y Selectividad a 1-Penteno durante la purificación de 1-Penteno a isoconversión (X_i=99.9 %).

En la Figura 2 se presentan los valores de selectividad a isoconversión total = 99.9 % y los valores de velocidad inicial (r⁰) en las dos corrientes evaluadas (relaciones 70:30 y 90:10 vol). Durante la purificación de 1-penteno en las corrientes todos los catalizadores sintetizados son activos y altamente selectivos para la obtención de 1-penteno, obteniendo resultados similares y mayores que el clásico catalizador comercial de Lindlar. Si observamos la selectividad hacia la producción de 1-penteno, todos los catalizadores presentaron buena selectividad entre 74-94 %. En este contexto, los catalizadores Pd/Al y Pd/RX3 con mayor acidez fuerte (Bronsted), presencia de grupos superficiales y especies Pdⁿ⁺ y/o Pdⁿ⁺Cl_xO_z, obtuvieron valores r⁰ altos y selectividades entre el 74 - 86 % menores que Pd/Al-Mg y Pd/Ca, indicando procesos de desorción lentos del producto deseado en estos catalizadores. Para Pd/Al-Mg y Pd/Ca con mayor acidez débil (Lewis) y especies Pd⁰ y/o Pd^{δ+}Cl_xO_z se obtuvieron valores r⁰ relativamente buenos y valores de selectividad altos ≥ 90%, lo que indica una desorción más rápida del 1-penteno en la superficie de los catalizadores. Este comportamiento se explica en los siguientes mecanismos:



Desarrollo Experimental

Síntesis de Catalizadores

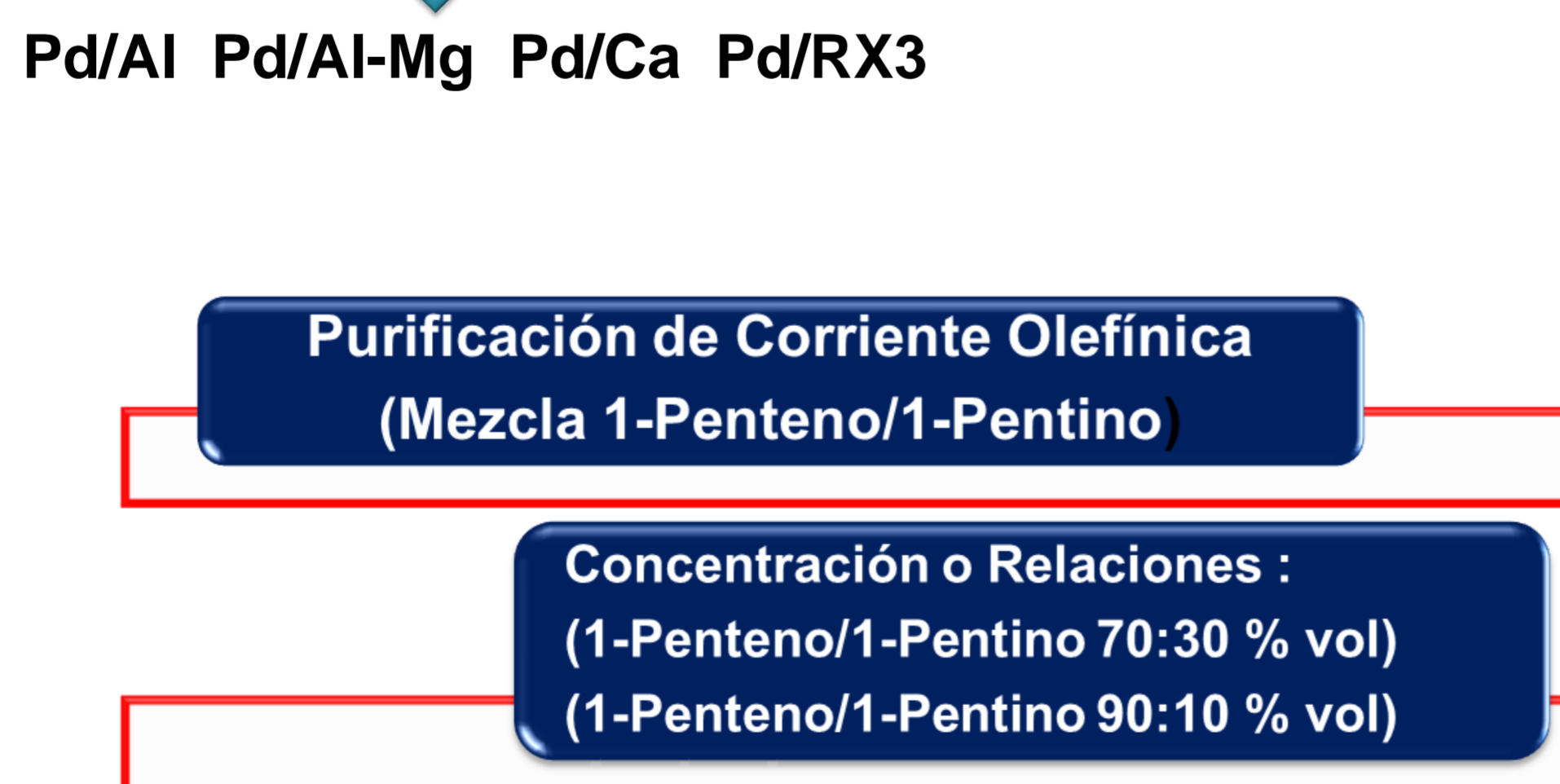


Test Catalítico



Condiciones Suaves de Reacción

T : 303 K
P: 1,5 atm
Agitación: 750 rpm
Solvente: Tolueno - 50 mL
Sustrato: 2 % v/v en tolueno



- El catalizador comercial de Lindlar se usó como Referencia
- Reactivos y Productos: GC-FID

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de contenido metálico determinado por ICP, tamaño promedio de partícula (nm), dispersión (%) determinados por TEM y resultados obtenidos por XPS de los catalizadores sintetizados y el comercial de Lindlar. Se puede observar que el contenido de Pd varía entre 0.73 y 0.9 %. El tamaño promedio de partícula (d) fue de 3,8 y 6,2 nm para Pd/Al y Pd/Al-Mg, respectivamente. Mientras que para Pd/Ca y Pd/RX3 se obtuvo un tamaño de 10 y 7,1 nm, respectivamente. Estos valores demuestran la presencia de nanopartículas de Pd soportadas. Los valores de dispersión metálica (D) fueron de 30% para Pd/Al, siendo la mayor dispersión obtenida, mientras que los demás catalizadores Pd/Al-Mg, Pd/RX3 y Pd/Ca presentaron menores dispersiones: 19, 16 y 11%, respectivamente. Pd/Al y Pd/RX3 presentan mayor acidez Bronsted y con mayor fortaleza (TPD-pyr). Mientras que Pd/Al-Mg y Pd/Ca, Lindlar presenta con mayor proporción acidez Lewis y nula respectivamente. Estos valores se relacionan directamente con las propiedades y características de las superficies de los sólidos impregnados, observando mejores resultados cuando es utilizada la alúmina como soporte, en comparación al catalizador comercial de Lindlar el cual presenta la menor dispersión y mayor tamaño promedio de partícula.

Conclusiones

La baja carga de Pd y la acidez/basicidad del soporte favorecen una buena dispersión, como así también la formación de especies Pd⁰, Pd^{δ+}, Pdⁿ⁺, Pd_xCl_yO_z, Cl⁻. La hidrogenación selectiva del 1-penteno presente en la mezcla alqueno/alquino es favorecida con acidez superficial débil (Sitios Ácidos de Lewis) y especies Pd⁰, Pd^{δ+} y/o Pd^{δ+}Cl_xO_z como se observó en Pd/Al-Mg, Pd/Ca. Los sitios activos de Pd⁰ promueven la ruptura homolítica del H₂ (electos electrónicos), y las especies de paladio electrodeficientes por efectos electrónicos y geométricos favorecen la adsorción-desorción de los reactivos y productos durante la purificación de 1-penteno. Además, los catalizadores sintetizados pueden ser una alternativa industrial muy válida para la purificación de corrientes de 1-alqueno en reemplazo del catalizador comercial de Lindlar.

Referencias

- McCue, A. J., Gibson, A., Anderson, J. A., Chemical Engineering Journal, 2016, 285, 384-391.
- Ferrer, V., Moronta, A., Sánchez, J., Solano, R., Bernal, S., Finol, D., Catalysis Today, 2005, 487, 107-108.