

---

## Actividad de catalizadores bimetálicos PdNi co-impregnados durante la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno

**Betti, Carolina P.<sup>1\*</sup>, Vincon, Federico A.<sup>1</sup>, Badano, Juan M.<sup>1,2</sup>, Lederhos, Cecilia R.<sup>1</sup>, Córdoba Arroyo, Misael<sup>1</sup>, Martínez Bovier, Luciana<sup>1</sup>, Vera, Carlos R.<sup>1,2</sup>, Quiroga, Mónica E.<sup>1,2</sup>.**

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina

**Palabras Claves: Hidrogenación Selectiva, Catalizadores Bimetálicos, Paladio, Niquel LD265**

---

### Resumen

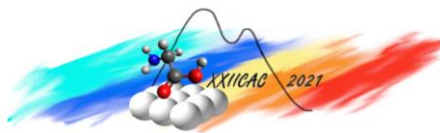
La gasolina de pirólisis (PyGas) es un subproducto típico de procesos de pirólisis de nafta y de otros hidrocarburos en plantas de olefinas. PyGas es un líquido muy inestable debido a la presencia de grandes cantidades de especies insaturadas o poliinsaturadas. Con el objetivo de garantizar su estabilidad para un procesamiento subsecuente, debe tratarse con hidrógeno para estabilizar especies extremadamente reactivas. Se considera la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno como modelo para el estudio de la purificación/hidrogenación de PyGas por ser el estireno el compuesto más refractario a ser hidrogenado. La actividad catalítica de dos catalizadores bimetálicos Pd-Ni coimpregnados soportados sobre  $\gamma$ -alúmina se comparó con la de un catalizador comercial, monometálico de Pd (AXENS LD265). Los catalizadores preparados en el laboratorio poseen diferentes cargas metálicas y relaciones atómicas Pd:Ni (1:1 y 1:7). Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor trickle bed de lecho fijo continuo. Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de ICP, RTP, XPS, DRX, TEM. Los resultados indicaron la presencia de diferentes especies metálicas: Pd<sup>0</sup>, Pd <sup>$\delta^+$</sup> , Ni<sup>0</sup> y NiO. Durante las evaluaciones catalíticas el catalizador comercial LD265 presentó un nivel de actividad intermedio entre los bimetálicos: PdNi(1:1)  $\gg$  LD265 > PdNi(1:7).

---

### Abstract

Pyrolysis gasoline (PyGas) is a typical by-product of naphtha and other hydrocarbon pyrolysis processes in olefin plants. PyGas is a very unstable liquid due to the presence of large amounts of unsaturated or polyunsaturated species. In order to guarantee its stability for subsequent processing, it must be treated with hydrogen to stabilize extremely reactive species. The selective hydrogenation reaction of styrene to ethylbenzene is considered as a model for the study of the purification/hydrogenation of PyGas since styrene is the most refractory compound to be hydrogenated. The catalytic activity of two co-impregnated Pd-Ni bimetallic catalysts supported on  $\gamma$ -alumina was compared with that of a commercial, monometallic Pd catalyst (AXENS LD265). Catalysts prepared in the laboratory have different metal charges and atomic ratios Pd:Ni (1:1 and 1:7). The catalytic tests were carried out in a continuous fixed bed reactor. The catalysts were characterized by ICP, RTP, XPS, DRX and TEM techniques. The results indicate the presence of different metallic species: Pd<sup>0</sup>, Pd <sup>$\delta^+$</sup> , Ni<sup>0</sup> and NiO. During the catalytic evaluations, the commercial LD265 catalyst showed an intermediate activity level between the bimetallic ones: PdNi(1:1)  $\gg$  LD265 > PdNi(1:7).

---



## Introducción

La gasolina de pirólisis (PyGas) es un subproducto típico de procesos de pirólisis de naftas y otros hidrocarburos en plantas de olefinas [1,2]. El cracking del vapor de nafta es el proceso usado con más frecuencia para la producción de olefinas petroquímicas de alto valor, tales como etileno y propileno. El principal subproducto de este proceso es una fracción de punto de ebullición intermedio, conocida como PyGas, el cual tiene un alto contenido de aromáticos como benceno, tolueno y xileno (BTX) y compuestos insaturados tales como diolefinas [3,4]. El PyGas es un líquido muy inestable debido a la presencia de grandes cantidades de especies insaturadas o poliinsaturadas. Con el objetivo de garantizar su estabilidad para su subsecuente procesamiento, debe tratarse con hidrógeno para estabilizar especies extremadamente reactivas tales como estireno, olefinas y dienos. El PyGas ofrece la opción de ser procesado para dar mezclas de alto octanaje y cortes C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> utilizados para la extracción de aromáticos. Se considera la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno como modelo para el estudio de la primera etapa de purificación de la gasolina de pirólisis por ser el estireno el compuesto más refractario o con menor velocidad de reacción a ser hidrogenado. Para optimizar esta transformación se utilizan comúnmente catalizadores de Pd y Ni soportados sobre alúmina [5]. Los objetivos del trabajo son: a) sintetizar dos catalizadores Pd-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando el contenido metálico, por la técnica de co-impregnación; b) caracterizar los catalizadores bimetalicos preparados; y c) evaluar su actividad catalítica en modo continuo.

## Experimenta

### *Preparación de Catalizadores*

Se prepararon dos catalizadores bimetalicos, denominados PdNi(1:7) y PdNi(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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ketjen CK 300 como soporte, previamente calcinada ( $S_{\text{BET}}$ : 180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Para la obtención se preparó una solución acidificada con HCl pH=1 con las concentraciones metálicas necesarias a partir de sales de PdCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, CAS Number: 2099324, pureza > 99,9%) y NiCl<sub>2</sub>. Posteriormente, se secaron durante 24 h en estufa a 373 K para finalmente reducirlos con flujo de H<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup> a 673 K durante 1 h.

### *Caracterización de Catalizadores*

La carga metálica de Pd y Ni fue determinada por ICP. El equipo utilizado fue un Perkin Elmer 2100. Las muestras fueron previamente digeridas en ácido sulfúrico y luego diluidas para el análisis.

El estado electrónico de las especies superficiales de paladio y níquel como así también las relaciones atómicas de los distintos elementos se determinaron por XPS. Los análisis de XPS se realizaron en un equipo VG-MicrotechMultilab.

El estudio de la reducibilidad de especies superficiales se realizó mediante Reducción a Temperatura Programable (RTP) en un equipo Micromeritics Auto Chem II, equipado con un detector de conductividad térmica.

Los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores se adquirieron en un equipo Shimadzu XD-1 usando radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) filtrado con Ni, en el rango de 25° <2 $\theta$  <80°.

Los experimentos de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron realizado en un equipo JEOL 100 CX II operado a 100 kV.

### *Evaluación Catalítica*

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo trickle bed en modo continuo. El lecho catalítico involucró una cantidad adecuada de catalizador (wc) para mantener constante la cantidad de Pd en todas las pruebas. El catalizador se diluyó con SiC con una relación wc/w<sub>SiC</sub> = 1 para mejorar la humectación del catalizador. Los catalizadores fueron molidos y tamizados a un tamaño de 180 a 500 micrones para evitar limitaciones difusionales externas. Los catalizadores se redujeron in situ durante 1 h con H<sub>2</sub> a una temperatura de 473 K y presión atmosférica con una velocidad de flujo de hidrógeno de 60 mL min<sup>-1</sup>. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de 353 K, presión de 0,7 MPa,

WHSV = 17,3 h<sup>-1</sup> (para LD265 y PdNi(1:1)) y un valor de WHSV: 38,3 h<sup>-1</sup> para el catalizador PdNi(1:7) para mantener constante el contenido metálico de Pd y una relación H<sub>2</sub>/hidrocarburo de 6 en la alimentación. Durante la puesta en marcha del sistema continuo el caudal de alimentación se fijó en 5 ml min<sup>-1</sup> durante 2 min para acelerar el llenado del espacio vacío del sistema de reacción. La alimentación líquida fue una solución al 5% (vol:vol) de estireno en tolueno, a una velocidad de flujo de 0.05 mL min<sup>-1</sup> y un caudal de hidrógeno de 60 mL min<sup>-1</sup>.

## Resultados y discusión

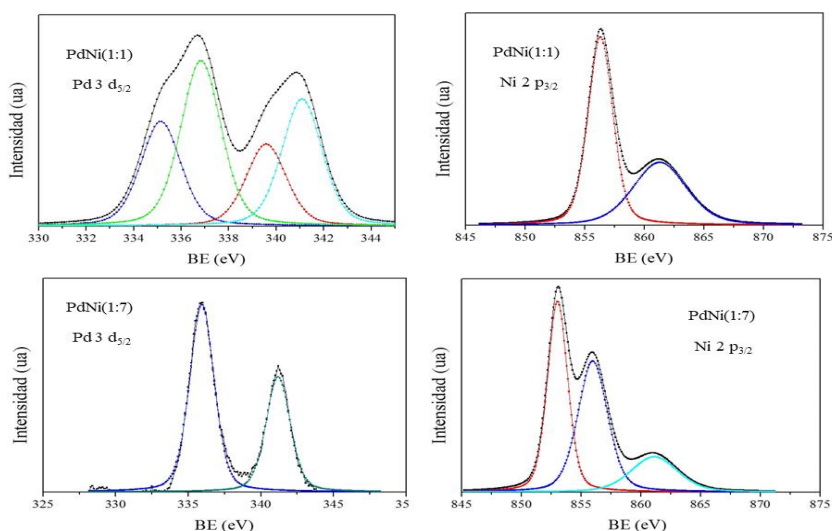
### Caracterización de los Catalizadores

La Tabla 1 muestra las concentraciones máscicas de los metales determinadas por la técnica de ICP.

**Tabla 1:** Cargas metálicas de los catalizadores obtenidas por ICP.

Catalizador	Concentración máscica(%)	
	Pd (% m/m)	Ni (% m/m)
PdNi(1:7)	0,66	2,40
PdNi(1:1)	0,34	0,17
LD265	0,30	-

Se utilizó el análisis XPS para obtener información sobre el entorno químico de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores. La Figura 1 presenta los espectros obtenidos para los catalizadores sintetizados en las regiones Pd 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>. En la Tabla 2 se presentan las relaciones atómicas superficiales y los valores de energía de enlace para el Ni y Pd. Las energías de enlaces (BE) se determinaron por deconvolución de los espectros de XPS de Pd 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, además, las relaciones atómicas Pd/Al y Cl/Al se determinaron por el cálculo de los cocientes de las áreas correspondientes. Los espectros de XPS de todos los catalizadores mostraron además un pico próximo a 198,5 eV que corresponde a Cl 2p<sub>3/2</sub>, que puede ser asociado a especies cloruros que no fueron eliminados durante las etapas de pretratamiento térmico. Para el catalizador PdNi(1:1), en la región Pd 3d<sub>5/2</sub> pueden observarse dos bandas a 335,0 y 337,8 eV, asignables respectivamente a Pd<sup>0</sup> [6] y a especies oxiclورو de paladio Pd<sub>x</sub><sup>δ+</sup>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> [5]. Por otro lado, para el mismo catalizador, en la región Ni 2p<sub>3/2</sub> se observa la presencia de una banda a 856,2 eV asociada a NiO [6]. Con respecto a la muestra PdNi(1:7), al estudiar la región de Pd 3d<sub>5/2</sub> se observa únicamente una banda a 335,9 eV que es asignada a especies Pd<sub>x</sub><sup>δ+</sup>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>. Mientras que en la región de Ni 2p<sub>3/2</sub>, se observa la presencia de dos picos: uno a 853 eV asignable a la especie Ni<sup>0</sup> y el otro a 856 eV atribuible a la especie de níquel electrodeficiente Ni(II), bajo la forma de NiO.

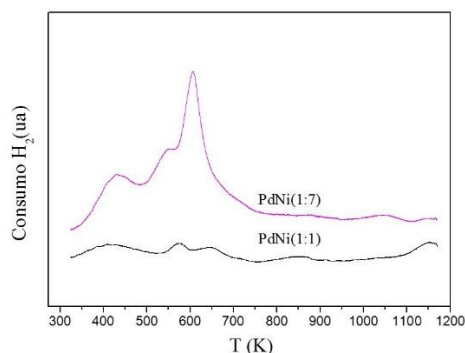


**Figura 1:** Resultados XPS.

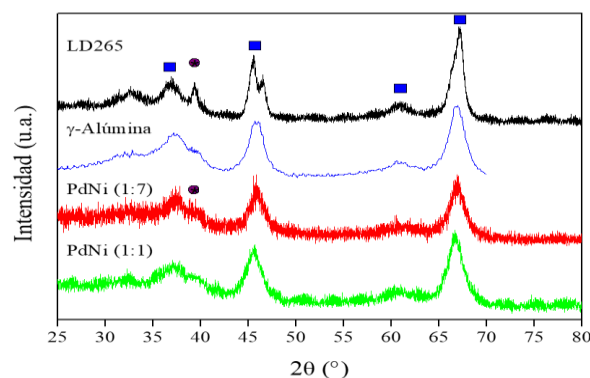
**Tabla 2:** Energía de enlaces (BE) de las especies de Ni y Pd, y relaciones atómicas superficiales Cl/Al y Pd/Al.

Catalizador	Pd 3d <sub>5/2</sub> BE (eV)		Ni 2p <sub>3/2</sub> BE (eV)		Relación Atómica Superficial	
	Pd <sup>0</sup>	Pd <sup>δ+</sup>	Ni <sup>0</sup>	NiO	Cl/Al	Pd/Al
PdNi(1:7)	-	335,9 (100%)	853,0 (59%)	856,0 (41%)	0,213	0,035
PdNi(1:1)	335,0 (39%)	337,8 (61%)	-	856,2 (100%)	0,022	0,001

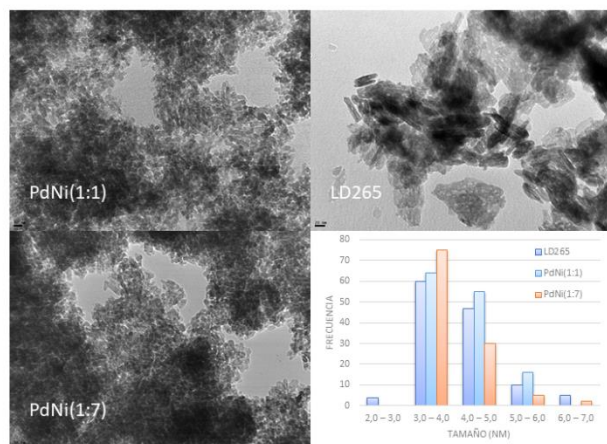
Además, en la Tabla 2, se observa por un lado que para el catalizador PdNi(1:7) existe una mayor relación superficial Cl/Al; mientras que por el otro, al comparar las BE de las especies electrodeficientes (Pd<sup>δ+</sup>) el catalizador PdNi(1:1) resulta más electrodeficiente que el PdNi(1:7).


**Figura 2:** Resultados RTP.

En la Figura 2 se presentan los perfiles de RTP para ambos catalizadores. En la misma se pueden observar los consumos de dihidrógeno originados por la reducción de diferentes especies. El primer pico, a 423 K, se puede atribuir a la reducción de especies oxiclорadas de Pd, Pd<sub>x</sub><sup>δ+</sup>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> (0 < δ < 2) o a la reducción de iones Pd<sub>x</sub><sup>δ+</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> vecinos que no fueron eliminados durante la etapa de calcinación y permanecen sobre la superficie de  $\gamma$ -alúmina. Los picos sucesivos se pueden atribuir a la reducción de diferentes especies de Ni; algunos autores definen tres regiones distintas sobre la base del rango de temperatura aplicado: I) hasta 600 K se reducen óxidos de níquel con interacciones débiles o prácticamente nulas con el soporte (NiO bulk), II) entre 600 y 1000 K ocurre la reducción de óxidos de níquel que interactúan fuertemente con el soporte y III) la región entre 1000 y 1273 K, en donde se produce la reducción de aluminatos de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [7]. Desde 600 hasta 1273 K las señales son más intensas debido al mayor contenido de níquel en el PdNi(1:7) respecto del PdNi(1:1).


**Figura 3:** Resultados DRX: alúmina (cuadrados) y Pd (círculo llenos).

La Figura 3 muestra los difractogramas de rayos X de los 3 catalizadores y el soporte  $\gamma$ -alúmina. El patrón DRX resultante fue el del soporte  $\gamma$ -alúmina. Los difractogramas de PdNi(1:7) y PdNi(1:1) presentaron tres picos principales de la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $46,0^\circ$  y  $67,0^\circ$  (planos de cristal  $\langle 400 \rangle$  y  $\langle 440 \rangle$ ). Solo se puede ver un pequeño pico a  $39,7^\circ$  en PdNi(1:7) que estaría relacionado con los planos  $\langle 111 \rangle$  de Pd<sup>0</sup>. No se observan los picos correspondientes a PdO y NiO. Esto se atribuyó al pequeño tamaño de los cristales y al límite de detección del equipo. Es importante notar que el difractograma del catalizador comercial solo muestra picos correspondientes a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y planos Pd $\langle 111 \rangle$  de Pd<sup>0</sup>.

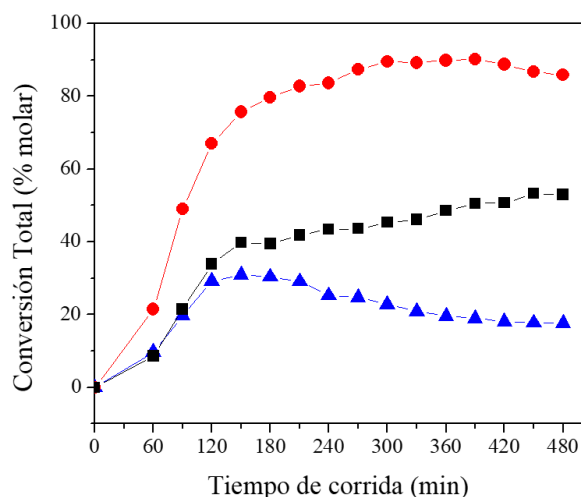


**Figura 4:** Resultados TEM.

En la Figura 4 se muestran micrografías TEM de los catalizadores. Para todos los catalizadores se observan las partículas esféricas mayormente concentradas en el rango de tamaño 3-5 nm. Para el catalizador bimetalico PdNi(1:1) la distribución del tamaño de partícula fue más homogénea, lo que apuntaría a una mayor dispersión de este catalizador.

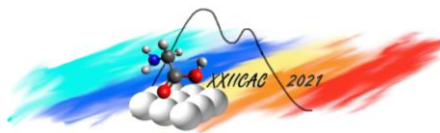
### Evaluación Catalítica

La Figura 5 muestra las curvas de conversión total de estireno en función del tiempo de contacto para los dos catalizadores bimetalicos Pd-Ni y el catalizador comercial de referencia.



**Figura 5:** Conversión total de estireno en función del tiempo para: PdNi(1:1) (●), PdNi(1:7) (▲), LD265 (■).

En todos los casos, los sistemas tuvieron un período de "activación" del catalizador comenzando a estabilizarse en aproximadamente 120 min. PdNi(1:1) fue el catalizador más activo durante todo el tiempo de la reacción. Después de los 120 minutos de reacción, la actividad del catalizador PdNi(1:1) aumentó levemente del 75% a un valor cercano a 90% a 360 min. Más tarde, a los 450 min, disminuyó a aproximadamente 85%. En el caso del catalizador comercial LD265, la conversión de estireno aumentó ligeramente de 120 a 480 min. (del 36% al 45%). Mientras tanto, el catalizador PdNi(1:7) tuvo una conversión del 30% a los 120 min y mantuvo este valor hasta los 210 min. Luego, la actividad disminuyó gradualmente hasta un 20% a 480 min indicando que el catalizador estaba desactivado. El orden de actividad catalítica a los 120 min de reacción fue: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). Esta variación podría estar asociada a la presencia de diferentes especies superficiales activas. La alta actividad del catalizador PdNi(1:1) se podría atribuir a la presencia de dos tipos de sitios activos: Pd<sup>0</sup> totalmente reducido y especies electrodeficientes: Pd<sup>n+</sup> y Ni<sup>m+</sup>, como lo indican los resultados de XPS.



Especies con mayor cantidad de electrones disponibles en el orbital d externo, como paladio, favorecerían la donación de electrones a los orbitales vacíos de antienlazantes de la molécula de hidrógeno, promoviendo la adsorción disociativa del H<sub>2</sub> [8]. Además, las especies electrodeficientes Pd<sup>n+</sup> o Ni<sup>m+</sup> (Sitios Ácidos de Lewis, AL) favorecerían la adsorción de estireno (Sitio Básico de Lewis, BL). Además la desactivación de los catalizadores PdNi(1:7) durante la reacción se explicaría por la presencia de especies Pd<sup>n+</sup> y/o especies electrodeficientes Ni<sup>m+</sup> (AL) que favorecen la formación de aceite verde (“green-oil”). La función ácida de cualquier catalizador promueve la formación de depósitos de carbono o gomas sobre la superficie porque cataliza la polimerización de enlaces olefínicos C=C y C≡C. En un trabajo anterior informamos que durante la hidrogenación de alquinos sobre un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la etapa limitante fue la adsorción disociativa del hidrógeno sobre los sitios activos del metal, mientras que los sitios activos promovieron la adsorción del sustrato y la formación de aceite verde. Las reacciones de hidrogenólisis también podrían ser responsables de la modificación de la actividad del catalizador PdNi(1:7). Más trabajo experimental es necesario para dilucidar este punto.

## Conclusiones

Se prepararon dos catalizadores bimetalicos Pd-Ni por co-impregnación mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente y variando la relación atómica de los metales.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue el soporte empleado. Los efectos del contenido y la relación metálica Pd:Ni se evaluaron en la actividad del catalizador. La hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno fue utilizada como reacción de prueba, por ser el compuesto más refractario en la Corriente PyGas. Un reactor trickle bed continuo fue empleado para la reacción. Un catalizador comercial monometálico de Pd también se usó como referencia (Axens LD265).

La variación de la relación atómica Ni/Pd produjo dos catalizadores (PdNi(1:1) y PdNi(1:7)) con diferentes patrones de actividad.

Las pruebas dieron un orden de actividad de: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). La mayor actividad del catalizador PdNi(1:1) puede ser explicada por la presencia de Pd<sup>0</sup> especies (d<sup>10</sup>) que favorecen la escisión del enlace H-H debido a la donación de electrones del orbital antienlazante del H<sub>2</sub> (efecto electrónico). Además, las especies electrodeficientes Pd<sup>n+</sup> o Pd<sup>δ+</sup> favorecen la adsorción del estireno, favoreciendo su hidrogenación. El catalizador PdNi(1:7) tuvo una desactivación progresiva a partir de los 120 min, la misma podría explicarse por la presencia de Ni<sup>0</sup> que favorecería la formación del desactivante aceite verde.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT, CONICET y UNL por el financiamiento de este trabajo.

## Referencias

- [1] Y. M. Cheng, J. R. Chang, J. C. Wu; *Appl. Catal.* 24 (1986) 273-285.
- [2] K. M. Reddy, S. K. Pokhriyal, S. S. Ratnasamy; *Appl. Catal. A: Gen* 83 (1992) 1-13
- [3] Z. M. Zhou, Z. M. Cheng, D. Yang, X. Zhou, W. K. Yuan; *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 972-976.
- [4] Z. Zhou, T. Zeng, Z. Cheng, W. Yuan; *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1832-.
- [5] A. B. Gaspar, G. R. dos Santos, C. R. de Souza, M. A. P. da Silva; *Catal. Today* 133-135 (2008) 400-405.
- [6] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy NIST Standard Ref. Database 20 (2012) Version 4.1, USA. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [7] J. Juan-Juan, M. C. Roman Martinez, M. J. Illan-Gomez; *Appl. Catal. A* 301(1) (2006).9-15.
- [8] J. Badano, M. Quiroga, C. Betti, C. Vera, S. Canavese, F. Coloma-Pascual; *Catal. Lett.* 137(2010) 35-44.