

HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO EMPLEANDO CATALIZADORES Pd-Ni/Al₂O₃

Carolina P. Betti¹, Juan M. Badan¹, M. Juliana Maccarrone¹, Carlos R. Vera^{1,2} y Mónica Quiroga^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000 (Argentina)

²Química Inorgánica/Departamentos de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000 (Argentina)

*cbetti@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Las corrientes que provienen del craqueo de los diferentes cortes de petróleo constituyen una de las principales fuentes de gasolina [1-2]. Estas corrientes de productos suelen contener hasta 1000 ppm de compuestos sulfurados [1]. Estos compuestos sulfurados, son los principales causantes de la pérdida de actividad y selectividad de los catalizadores metálicos en diversos procesos [3,4].

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de catalizadores monometálicos de Pd, Ni y un catalizador bimetálico NiPd soportados sobre γ -alúmina. Se pretende comparar la actividad catalítica y sulfurresistencia a tiofeno de los catalizadores monometálicos frente al bimetálico durante la hidrogenación selectiva de estireno, uno de los componentes presentes en las corrientes de PYGAS con baja velocidad de hidrogenación.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación por humedad incipiente utilizando como soporte γ -Al₂O₃ Ketjen CK 300 previamente calcinada (S_{BET} : 224 m² g⁻¹). Para obtener los catalizadores monometálicos de Pd y Ni se utilizaron soluciones acuosas acidificadas (a pH = 1 con HNO₃) de Pd(NO₃)₂·2H₂O y Ni(NO₃)₂, respectivamente. Luego de obtenidos, ambos catalizadores monometálicos fueron sometidos a los tratamientos térmicos de secado en estufa durante 24 h a 383 K, calcinación en aire seco por 3 h a 823 K y por último reducción por 1 h a 673 K con flujo de H₂. Para obtener el bimetálico NiPd, al catalizador monometálico de Ni se lo impregnó con solución acuosa de Pd(NO₃)₂·2H₂O. El catalizador bimetálico resultante fue nuevamente secado, calcinado y reducido previo a la reacción a iguales condiciones de trabajo que las usadas durante la preparación de los catalizadores monometálicos.

Caracterización de catalizadores y evaluación catalítica

La composición química de Pd y Ni de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES) en un equipo OPTIMA 2100 DV de Perkin Elmer.

La dispersión metálica fue medida por quimisorción de H₂ en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920, empleando el método dinámico de pulsos, utilizando una relación atómica H/M=1.

La reducibilidad de las especies fue determinada por reducción a temperatura programada (RTP) usando un equipo Micromeritics AutoChem II con detector TCD.

La reacción test empleada para la evaluación de actividad catalítica fue la hidrogenación de estireno a etilbenceno. Las experiencias catalíticas fueron realizadas en un reactor tanque agitado discontinuo a 353 K, 2 MPa de presión de H₂, 1200 rpm, usando 0,3 gr de catalizador, 200 mL de una solución 5 % (v/v) de estireno en tolueno y n-decano como estándar interno. Para el caso de las experiencias con envenenamiento, previo a la reacción se incorporaron 600 ppm de tiofeno a la mezcla reaccionante.

Resultados y Discusión

Los resultados de ICP indicaron que las cargas de Pd y Ni se mantuvieron constantes: 1 y 2,4 % m/m respectivamente para los catalizadores preparados.

En la Tabla 1 se muestran los valores de dispersión (D) de los catalizadores. Para el catalizador monometálico de Ni no se detectó consumo de H₂ y la mayor dispersión fue alcanzada por el catalizador monometálico de Pd. La dispersión del bimetálico NiPd fue calculada considerando únicamente los sitios activos del paladio, presentando menor dispersión que el catalizador monometálico de Pd, posiblemente debido a la formación de clusters de mayor tamaño generados por el níquel.

Tabla1. Dispersión (%)

<i>Catalizador</i>	<i>D(%)</i>
Pd	17,9
Ni	n.d.
NiPd	8,1

En la Figura 1 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores estudiados.

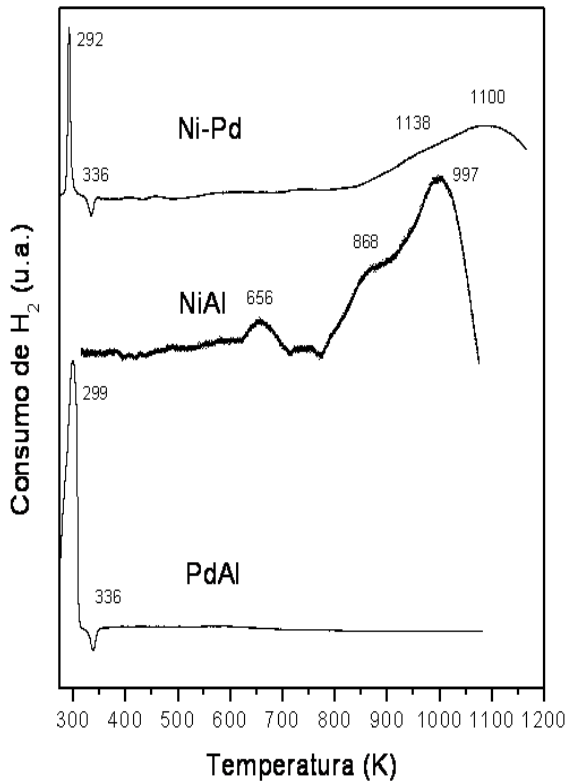


Figura 1. Perfiles RTP de los catalizadores

Los resultados de RTP de los catalizadores que contienen paladio muestran un pico de reducción principal de los óxidos de Pd entre 290 y 304 K, luego un pico invertido asociado a la descomposición de la fase β -PdH alrededor de 336 K [5]. El catalizador monometálico de níquel presenta un pico alrededor de 656 K que se corresponde con la reducción de NiO bulk y también un pico de mayor tamaño alrededor de 1000 K con un hombro a 868 K debido a la reducción de NiO con fuerte interacción con el soporte. En el caso del catalizador bimetalico NiPd, los picos de reducción del níquel se desplazan a mayor temperatura, lo que estaría indicando una interacción más fuerte con el soporte y/o la presencia de especies de aluminato de níquel posiblemente por el doble tratamiento de calcinación efectuado sobre el mismo. A las temperaturas de reducción seleccionadas se aseguró la eliminación de la fase β -PdH.

En la Tabla 2 se presentan los valores de velocidad inicial de reacción para las experiencias sin y con veneno (r_{sv}^0 y r_{cv}^0) y también el valor de α , que representa la fracción de sitios envenenados para todos los catalizadores: $\alpha = [1 - r_{cv}^0 / r_{sv}^0]$.

Tabla 2. Velocidades iniciales de reacción y fracción de sitios envenenados (α)

Catalizador	Experiencias sin veneno		Experiencias con veneno	
	r_{sv}^0 (mol mL ⁻¹ min ⁻¹)	r_{cv}^0 (mol mL ⁻¹ min ⁻¹)	r_{sv}^0 (mol mL ⁻¹ min ⁻¹)	α
Pd	0,548	0,127	0,127	0,76
Ni	0,083	0,025	0,025	0,69
NiPd	0,268	0,118	0,118	0,55

El orden de velocidad de reacción observado en ambas experiencias (con y sin veneno) fue: Pd > NiPd > Ni, pero el catalizador bimetalico NiPd resultó ser el más sulfurresistente (menor valor de α). La selectividad para todos los catalizadores durante las diferentes evaluaciones fue superior al 98%.

Conclusiones

Se verificó el efecto asociado entre paladio y níquel en la hidrogenación de estireno. El catalizador bimetalico NiPd presentó mayor sulfurresistencia debido posiblemente a la

presencia a nivel superficial de especies Pd interactuando con diferentes tipos de fuerzas con especies NiO, mayor estudio es necesario para poder elucidar este efecto.

Referencias Bibliográficas

- [1] From Hydrocarbon to Petrochemicals, L.F. Hatch, S. Matar (Ed). Gulf Publishing Company, Houston Texas (1981).
- [2] R. Sadeghbeigi (Ed), "Fluid Catalytic Cracking Handbook", Gulf Publishing Company, Houston Texas (2000).
- [3] B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H.G.J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D.J. Ostgard, P. Panster, T.H. Riermeir, S. Seebald, T. Tacke and H. Trauthwein; Appl. Catal. A: Gen. 280 (2005) 17.
- [4] Á. Mastalir and Z. Király; J. Catal. 220 (2003) 372.
- [5] F.B. Noroña, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal; Catal. Today 57 (2000) 275-282.