

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE NIQUEL SOBRE EL CATALIZADOR MONOMETÁLICO DE Pd DE PRECURSOR CLORADO EN LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ESTIRENO.

Carolina P. Betti^{1*}, Juan M. Badano¹, María J. 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 reacciones de hidrogenación selectiva de los enlaces vinílicos preservando el núcleo aromático, vía catálisis heterogénea, son de gran interés y utilidad para la industria petroquímica. En la industria petroquímica las corrientes provenientes del craqueo de petróleo deben ser purificadas, minimizando el contenido de diolefinas para poder obtener productos (gasolinas y BTX) dentro de los parámetros de calidad exigidos por el mercado. El sistema de purificación más utilizado consiste en la hidrogenación selectiva de los enlaces vinílicos evitando la hidrogenación de los anillos aromáticos [1-3]. Los catalizadores empleados deben poseer una adecuada resistencia al envenenamiento por S. Un tipo particular de catalizadores soportados lo constituyen los bimetálicos altamente dispersos, los cuales muestran propiedades claramente diferentes que las correspondientes a los catalizadores monometálicos.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del agregado de níquel, al catalizador monometálico de Pd sobre la actividad catalítica y la sulforresistencia a tiofeno durante la hidrogenación selectiva de estireno.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación por humedad incipiente utilizando γ -Al₂O₃ Ketjen CK 300 previamente calcinada como soporte (S_{BET} : 224 m² g⁻¹). Para obtener el catalizador monometálico de Pd (Pd/Al) se utilizó una solución acuosa de PdCl₂ acidificada a pH = 1 con HCl. Luego de obtenido se realizó una etapa de secado durante 24 h en estufa a 383 K, una calcinación en aire seco por 3 h a 823 K y por último reducción por 1h a 673 K con flujo de H₂. El catalizador bimetálico PdNi/Al se obtuvo a través de la impregnación sobre el catalizador Pd/Al de una solución de NiCl₂ en la concentración adecuada acidificada a pH = 1 con HCl. El catalizador bimetálico resultante fue nuevamente secado, calcinado y reducido previo a la reacción.

Caracterización de catalizadores y evaluación catalítica

La composición química de Pd y Ni de los catalizadores fue determinada por ICP-AES. La dispersión metálica fue medida por quimisorción de H₂, utilizando una relación atómica H/M=1.

El estado electrónico de las especies superficiales del platino como así también las relaciones atómicas fueron determinados por XPS con un equipo VG-Microtech Multilab. La reacción test fue la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, 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

Las concentraciones másicas determinadas por la técnica de ICP fueron 1% Pd y 2,4% Ni, con relación atómica Ni/Pd de 4,35 para el catalizador bimetalico. En la Tabla 1 se muestran los valores de dispersión (D) y los resultados de XPS para los catalizadores en estudio.

Tabla 1. Dispersión Metálica y Energías de Enlace (BE) y obtenidas por XPS

Catalizadores	Dispersión	BE(eV)			
		Pd 3d _{5/2}		Ni 2p _{3/2}	
		Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Ni ⁰	NiO
Pd/Al	45,1	334,8 (63,2%)	336,7 (36,8%)	-	-
PdNi/Al	12,4	334,5 (73%)	336,0 (27%)	852,1 (19%)	856,3 (82%)

El catalizador monometálico de Pd presenta mayor valor de dispersión que el bimetalico por la presencia de especies superficiales complejas representadas como Pd_xCl_yO_z, formadas durante el tratamiento de calcinación; el bimetalico PdNi tendría baja dispersión debido a la deposición de especies de níquel sobre los sitios activos (efecto decorativo). Los resultados XPS mostrados en la Tabla 1 muestran que todos los catalizadores presentan diferentes especies de Pd⁰ y especies electrodeficientes del tipo oxicluro de Pd (Pd_x^{δ+}O_yCl_x), las especies de paladio presentes en el bimetalico tienen mayor disponibilidad de electrones que las del monometálico (presentan especies de Pd con menores valores de BE).

En la Figura 1 se muestran los resultados de conversión de estireno para los catalizadores estudiados en las experiencias en presencia y ausencia de veneno.

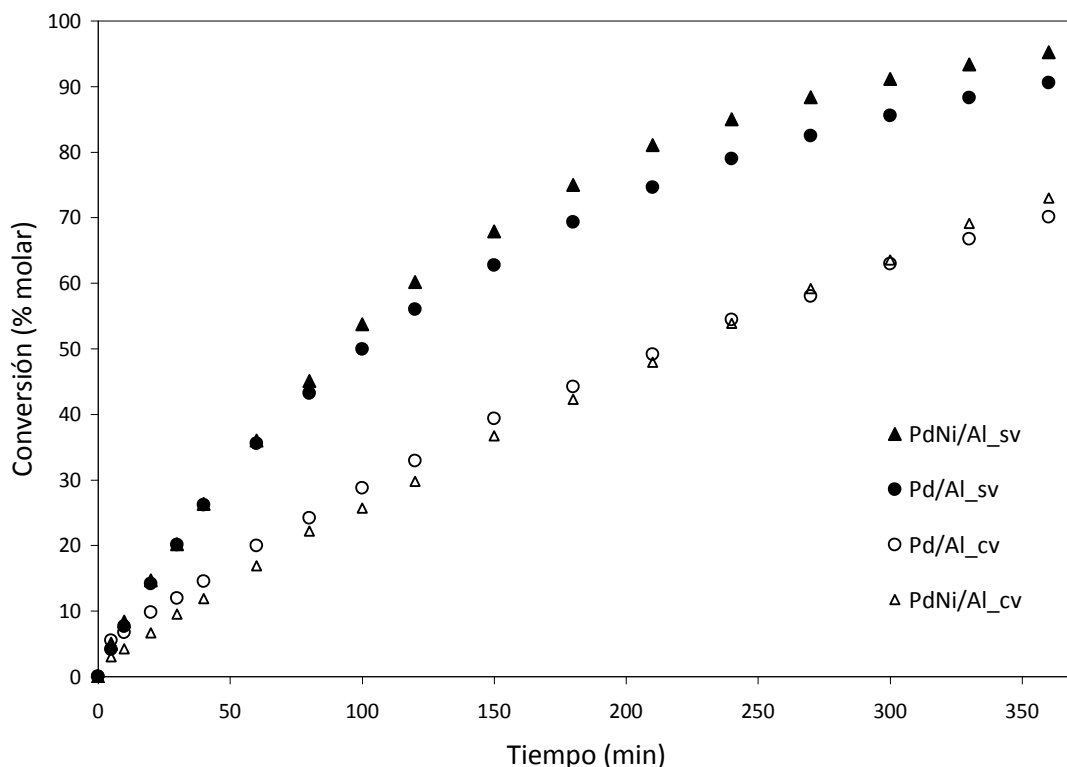


Figura 1. Conversión de estireno

El orden de velocidad de reacción en las condiciones libres de veneno es PdNi/Al > Pd/Al, en el caso de la experiencia con envenenamiento previo los valores de conversión son similares para ambos catalizadores. La mayor actividad del PdNi se debería a la presencia de especies de Pd con mayor disponibilidad de electrones en el orbital *d*. Durante la reacción de hidrogenación la ruptura del enlace H₂ se ve favorecida por la interacción de los orbitales moleculares *d* del metal ricos en electrones con los orbitales moleculares de antienlace del H₂.

Para poder comparar la sulforresistencia de los catalizadores se determinaron las velocidades iniciales de reacción para las experiencias sin veneno (r^{0sv}) y con veneno (r^{0cv}). En base a ambas constantes cinéticas obtenidas se determinó la fracción de sitios envenenados $\alpha = 1 - r^{0cv}/r^{0sv}$. El catalizador monometálico presentó mayor sulforresistencia, como lo indica el valor de la fracción de sitios envenenados (α) que fue de 0,51 frente a 0,57 del catalizador bimetálico. La menor sulforresistencia del bimetálico podría estar asociada al efecto decorativo de los sitios activos de paladio con Ni⁰ y NiO los que resultan más fácilmente envenenados por compuestos de azufre.

Conclusiones

Se estudió el efecto del agregado de níquel, al catalizador monometálico de Pd (ambos precursores clorados) sobre la actividad catalítica y la sulforresistencia a tiofeno durante la hidrogenación selectiva de estireno. El catalizador PdNi resultó ser más activo en las

condiciones libres de veneno lo que estaría asociado a la presencia de especies Pd con mayor disponibilidad de electrones que facilitarían la adsorción disociativa del hidrógeno sobre los sitios activos. La menor sulfurresistencia del catalizador bimetalico podría estar asociada al efecto decorativo de los sitios activos de paladio con Ni⁰ y NiO los que resultan más fácilmente envenenados por compuestos de azufre.

Referencias Bibliográficas

- [1] 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, H. Trauthwein; Appl. Catal. A: Gen. 280 (2005) 17.
- [2] Á. Mastalir, Z. Király; J. Catal. 220 (2003) 372.
- [3] A. Molnár, A. Sárkány, M. Varga; J. Molec. Catal. A: Chem. 173 (2001) 185.