

## ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PdNi/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COIMPREGNADOS EN LA HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO

**Gabriel Gómez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Catálisis y Petroquímica, INCAPE, Colectora Ruta Nac. 168 Km 0, Santa Fe, Argentina

Directora: Betti Carolina

Área: Ingeniería

### INTRODUCCIÓN

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 Edwin y col. (1994). El principal subproducto de este proceso es una fracción de punto de ebullición intermedio, conocida como gasolina de pirólisis o PYGAS, el cual tiene un alto contenido de aromáticos e insaturados. Por otra parte, el PYGAS ofrece la opción de ser procesado para dar mezclas de alto octanaje y cortes C6-C8 adecuados para la extracción de aromáticos.

El PYGAS común es un líquido muy inestable debido a la presencia de grandes cantidades de especies insaturadas o poliinsaturadas. Con el objeto de garantizar su estabilidad para un procesamiento subsecuente, debe tratarse con hidrógeno Cosyns y col. (2000) para destruir especies extremadamente reactivas tales como estireno, olefinas y dienos, y otros compuestos sulfurados indeseables.

Este proceso de tratamiento con hidrógeno (HDT) ocurre en dos etapas a presiones cercanas a 30 bar. La primera etapa está diseñada para convertir la mayor parte del estireno, los dienos alifáticos (por ej., octadienos) y los dienos cíclicos (por ej., dicitropentadieno, DCPD) bajo condiciones controladas para prevenir la formación de gomas y coke sobre el lecho.

En función de que los catalizadores de Pd fueron de los más activos en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno se decidió estudiar el sistema bimetalico Pd-Ni. El mayor problema con el paladio es su alta sensibilidad a los compuestos sulfurados usualmente presentes en las corrientes de alimentación a ser hidrogenadas. En los 80 se estableció que la adición de un segundo metal puede ser útil para incrementar la actividad y resistencia al azufre del paladio para esas reacciones.

Título del proyecto: Purificación catalítica de corrientes de refinería.

Instrumento: PIP

Año convocatoria: 2017

Organismo financiador: CONICET

Director: Carlos Vera.

## OBJETIVOS

Estudiar la influencia de la carga metálica de dos catalizadores bimetalicos Pd-Ni soportados sobre alúmina, en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno. Evaluar la actividad y sulforresistencia de dichos catalizadores en la reacción antes mencionada, representativa de la purificación de PyGas.

## EXPERIMENTAL

### Preparación de catalizadores

Se prepararon 2 catalizadores bimetalicos, denominados PdNi(1:7) y PdNi(1:1), cuyas relaciones atómicas paladio-níquel son 1:7 y 1:1 respectivamente. Los catalizadores fueron preparados por coimpregnación utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ketjen CK 300, previamente calcinada, como soporte ( $S_{BET}$ : 224 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Para la incorporación de los metales al soporte se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente. Las cargas de Pd y Ni se variaron. Para la preparación de los catalizadores se preparó una solución acidificada (con HCl a pH=1) con las concentraciones metálicas necesarias a partir de sales de PdCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub>. Los catalizadores se secaron 24 hs en estufa a 100 °C y luego se redujeron 1 h a 400 °C con un flujo de H<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup>.

### Caracterización de los catalizadores

La carga metálica de Pd y Ni fue determinada por ICP. El equipo utilizado fue un Perkin Elmer 2100 y las muestras fueron previamente digeridas en ácido sulfúrico diluido 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-Microtech Multilab. Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante las medidas fue menor a 2 10<sup>-8</sup> mBar. Previamente las muestras se redujeron *ex situ* 1h a 400 °C y se sometieron a tratamiento *in situ* en flujo de H<sub>2</sub>/Ar a 400 °C durante 10 min en la cámara de reacción del instrumento. La energía de enlace utilizada como referencia fue la señal del Al 2p a 74,7 eV.

El estudio de la reducibilidad de especies superficiales se realizó mediante RTP en un equipo Micromeritics Auto Chem II, equipado con un detector de conductividad térmica. Antes del detector se colocó una trampa de agua fría para condensar el agua. Previamente a realizar los ensayos RTP las muestras fueron pre tratadas *in situ* en una corriente de aire a 500 °C durante 30 minutos. Luego, se enfriaron hasta 35 °C en una corriente de Ar (pureza AGA 99,99%). Después, se incrementó la temperatura hasta 900 °C a razón de 10 °C min<sup>-1</sup> en un flujo de gas (H<sub>2</sub> 5% v/v en Ar) a una velocidad de flujo total de 40 mL min<sup>-1</sup>.

### Evaluación Catalítica Catalizadores

La reacción de hidrogenación de estireno a etilbenceno se realizó de modo batch, en un reactor tanque agitado, de acero inoxidable, recubierto con PTFE. Las condiciones empleadas para las reacciones fueron 60 °C, 20 bar de presión de H<sub>2</sub>, 1200 rpm, 0,3 g de catalizador y 200 mL de una solución de 5% (v/v) de estireno en tolueno. Para el caso de las experiencias con envenenamiento, previo a la reacción se incorporaron 600 ppm de tiofeno a la mezcla reaccionante. Reactivos y productos fueron analizados en un Cromatógrafo Gaseoso

Shimadzu, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar de 30 m J&W InnoWax 19091N-213.

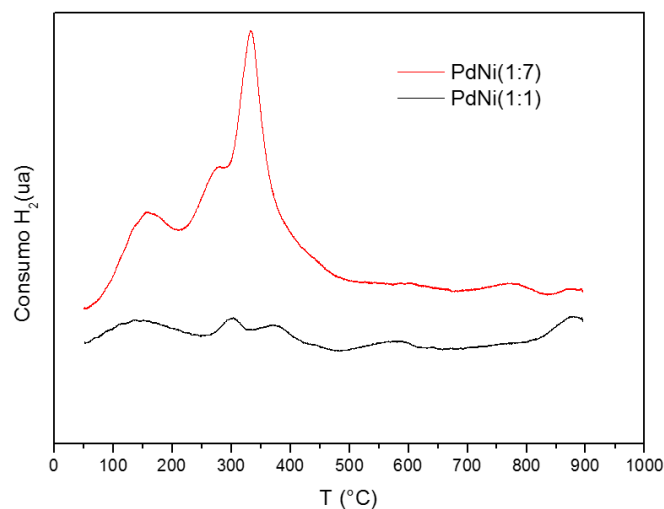
## RESULTADOS/CONCLUSIONES

Las concentraciones máxicas de los metales determinadas por la técnica de ICP, las relaciones atómicas y los valores de energía de enlace para el Ni y Pd, determinados por XPS se muestran en la Tabla 1.

| Cataliz.  | ICP     |         | Pd 3d <sub>5/2</sub> BE(Ev) |                  | Ni 2p <sub>3/2</sub> BE(Ev) |                 | Rel. Atómicas superficiales |       |       |
|-----------|---------|---------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-------|-------|
|           | Pd (%w) | Ni (%w) | Pd <sup>0</sup>             | Pd <sup>δ+</sup> | Ni <sup>0</sup>             | NiO             | Cl/Al                       | Pd/Al | Ni/Al |
| PdNi(1:7) | 0,66    | 2,4     |                             | 335,93<br>(100%) | 853,03<br>(41%)             | 855,97<br>(59%) | 0,213                       | 0,035 | 0,026 |
| PdNi(1:1) | 0,34    | 0,17    | 335<br>(39%)                | 338,7<br>(61%)   |                             | 856,2<br>(100%) | 0,022                       | 0,001 | 0,001 |

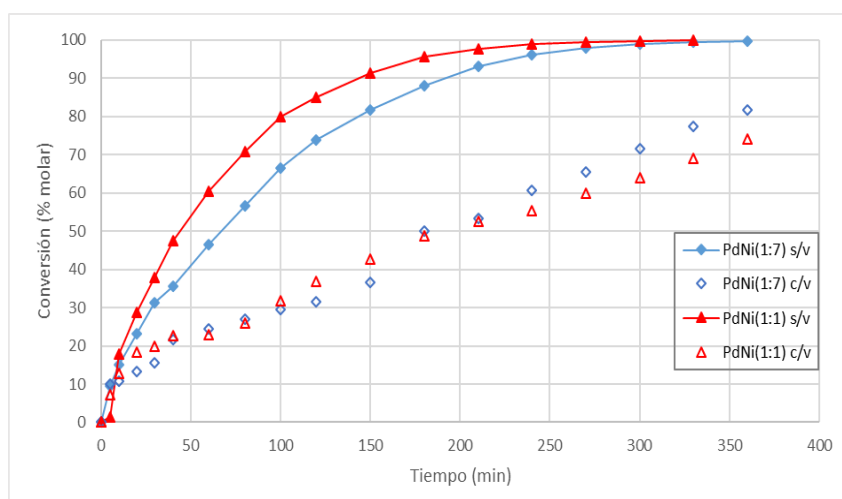
**Tabla 1:** Carga metálica. Energías de enlace de las especies de Ni y Pd y relaciones atómicas obtenidas por XPS.

Los resultados de los estudios de RTP se muestran en la Figura 1. En la misma se pueden observar los consumos de hidrógeno por la reducción de diferentes especies. El primer pico, de alrededor de 150 °C, se puede atribuir según bibliografía, a la reducción de especies oxiclорadas de Pd (Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>). Los picos sucesivos se pueden atribuir a la reducción de especies de Ni, algunos autores definen tres regiones diferentes en base al rango de temperatura aplicado: I) hasta 327 °C se reducen óxidos de Ni con interacciones débiles o prácticamente nulas con el soporte (NiO bulk); II) entre 327 y 727 °C ocurre la reducción de óxidos de Ni que interactúan fuertemente con el soporte; y III) la región entre 827 y 1000 °C, se produce la reducción de aluminatos de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 1:** Perfiles RTP de los catalizadores.

En todos los test catalíticos realizados la selectividad a etilbenceno observada fue superior al 98%. En la Figura 2 se muestran las curvas de conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores en condiciones de ausencia y presencia de agente envenenante.



**Figura 2:** Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores en condiciones de ausencia (s/v) y presencia (c/v) de agente envenenante.

En las experiencias en ausencia de veneno se observa que el catalizador PdNi(1:1) es más activo, esto podría deberse a la presencia de la especie Pd<sup>0</sup> (observada por XPS) que no se observan en PdNi(1:7), las cuales tienen mayor disponibilidad de electrones lo que favorece la adsorción disociativa del hidrógeno.

Para el caso de las experiencias con veneno (tiofeno) se observan dos curvas muy similares, como así también una disminución en la velocidad de reacción para ambos catalizadores, esto se explica por la pérdida de sitios activos. El catalizador de menor carga, PdNi(1:1), se ve más afectado bajo condiciones de envenenamiento con azufre, presentando una disminución mayor de la conversión que el catalizador PdNi(1:7). Por ello este último, PdNi(1:7), sería el más resistente al veneno (sulforresistente). Esto podría explicarse por la mayor relación Cl/Al en este catalizador y la presencia de especies electrodeficientes de Pd (Pd<sup>δ+</sup>), ya que esto contribuye a la formación de especies del tipo Pd<sub>x</sub><sup>δ+</sup>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> que previenen la adsorción de tiofeno por impedimentos estéricos (especies de gran tamaño) y/o por efectos electrónicos.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- De Medeiros J. L., Araújo O.Q.F., Gaspar A.B., Silva M.A.P., Britto J.M.,** 2007. A kinetic model for the first stage of Pygas upgrading. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 24, 119 – 133.
- Edwin E.H.,** 1994. Model Based Control and Optimization of Thermal Cracking and Ethylene Production. Dr. Ing. Thesis.
- Cosyns J.,** 2000. Pygas Upgrading. IFP.