

MATERIALES CATALÍTICOS ALTAMENTE SELECTIVOS PARA LA OBTENCIÓN DE OLEFINAS COMO MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA DE POLÍMEROS

Martínez Bovier, Luciana¹

*¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica/ Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional Del Litoral*

Directora: Quiroga, Mónica
Codirectora: Lederhos, Cecilia

Área: Ingeniería

Palabras claves: catalizadores bimetálicos, hidrogenación estereoselectiva, (*Z*)-alqueno

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación estereoselectiva de alquinos que conduce a la formación preferencial de (*Z*)-o (*E*)-alquenos, es una reacción muy importante en Química Fina, industrias de especialidades y farmacéutica. En particular, la obtención de (*Z*)-alquenos es un paso clave en la síntesis de vitaminas y productos naturales, y también es una reacción industrial relevante con aplicaciones en campos como la producción de polímeros.

Hasta ahora, la mayor parte de los estudios se concentraron en la reacción de alquinos terminales de cadenas de mediana y corta longitud. Sin embargo, existen pocos reportes que se ocupen de la hidrogenación selectiva de alquinos no terminales de cadena larga, en particular, el 4-octino.

OBJETIVOS

(a) Preparar y caracterizar catalizadores bimetálicos de bajo contenido metálico de paladio y níquel soportados sobre γ -alúmina; (b) Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores durante la hidrogenación selectiva de 4-octino en condiciones operativas suaves; (c) Evaluar los efectos del orden de incorporación de los metales sobre la actividad y selectividad; y (d) Comparar el comportamiento catalítico de estos catalizadores con el catalizador comercial Lindlar ($\text{Pd}_{5\%}/\text{CaCO}_3$).

Título del proyecto: Preparación de soportes composite por impresión molecular, para obtención de productos de química fina menos contaminantes y elevado valor agregado por hidrogenación estereo y regioselectiva

Instrumento: CAI+D 2020 N° 50620190100022LI

Año convocatorio: 2020

Organismo financiador: UNL

Director/a: Dra. Mónica Quiroga

METODOLOGÍA

Preparación de los catalizadores

γ -Al₂O₃ Ketjen CK 300 (S_{BET}: 180 m² g⁻¹) se usó como soporte. Para la incorporación de metales se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente, obteniendo los catalizadores bimetálicos PdNiAl y NiPdAl al variar el orden de impregnación. Se utilizaron soluciones acuosas ácidas (a pH=1, HNO₃) de Pd(NO₃)₂·2H₂O y Ni(NO₃)₂·6H₂O. Los catalizadores fueron secados 24 h a 110 °C, calcinados 3 h a 550 °C y reducidos en H₂ (105 mL min⁻¹) 1 h a 400 °C.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se estudiaron mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES) usando un equipo Perkin Elmer 2100, Quimisorción de Hidrógeno en un equipo Micromeritics Accusorb 2100 a temperatura ambiente, Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS) utilizando un equipo VG-Microtech Multilab con una radiación de MgK α (hv: 1253,6 eV), un flujo de energía de 50 eV y una presión en la cámara de análisis de 5·10⁻⁷ Pa. y Reducción a Temperatura Programada (RTP-H₂) en un equipo Micromeritics Accusorb 2100.

Evaluación Catalítica

Se realizó en un reactor batch de acero inoxidable con canasta de PTFE, a 30 °C, 1,5 bar de presión de H₂, 800 rpm, 0,3 g de catalizador y 75 mL de una solución de 2 % (v/v) de 4-octino en n-heptano. Reactivos y productos fueron analizados en un Cromatógrafo Gaseoso con detector FID y una columna capilar.

RESULTADOS

Resultados de Caracterización de Catalizadores

La **Tabla 1** presenta los valores de contenido metálico determinados por ICP, relación másica Ni/Pd, dispersiones (D) y tamaños promedio de partículas (d) de los catalizadores. Las concentraciones másicas de los metales son similares a los valores teóricos esperados; la relación másica Ni/Pd, indica que el orden de impregnación y los tratamientos térmicos posteriores no influyen sobre dicha relación másica metálica.

Tabla 1: Notación de catalizadores y propiedades fisicoquímicas

Catalizador	1er Impreg.	2da Impreg.	Pd (% m/m)	Ni (% m/m)	Ni/Pd	D (%)	d (nm)
PdNiAl	Pd(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	0,5	3,3	12,0	12,0	9,33
NiPdAl	Ni(NO ₃) ₂	Pd(NO ₃) ₂	0,4	2,6	11,8	8,1	13,83

Los catalizadores presentan bajos valores de dispersión (ver **Tabla 1**). El orden de impregnación de los sitios activos afecta la dispersión metálica, siendo mayor cuando el Pd es impregnado primero, debido a un efecto decorativo del segundo metal [Lederhos y col. 2010]. Se observa que el diámetro de partícula de NiPdAl es mayor que el de PdNiAl. Los resultados de XPS (**Tabla 2**) indican la presencia de dos tipos de especies de Pd sobre la superficie de ambos catalizadores luego del tratamiento con H₂ a 400 °C. El pico de Pd 3d_{5/2} a ~ 335 eV es atribuido a la presencia de Pd⁰ sobre la superficie de ambos catalizadores, mientras que los picos a 336 y 337 eV, son asociados a especies electrodeficientes Pdⁿ⁺; siendo el Pd más electrodeficiente cuando es impregnado en segundo lugar.

El catalizador PdNiAl, presenta picos para la BE de Ni 2p_{3/2} a 854,5 y 857,3 eV, atribuidos respectivamente a Ni⁰ y NiOx (Al₂O₃). Por otro lado, NiPdAl presenta picos de 856,8 y 857,8 eV, atribuidos a especies electrodeficientes (Niⁿ⁺) y NiOx(Al₂O₃), respectivamente, sobre la superficie del catalizador [NIST Standard Reference. 2007].

Tabla 2: Relaciones atómicas superficiales y BE de las especies obtenidas por XPS.

Catalizador	Pd		Ni			Pd/Al (% at/at)	Ni/Pd (% at/at)
	3d _{5/2} BE (eV)		2p _{3/2} BE (eV)				
	Pd ⁰	Pd ⁿ⁺	Ni ⁰	Ni ⁿ⁺	NiAl ₂ O ₄		
PdNiAl	334,9	336,2	854,5	-	857,3	0,0037	6,6
NiPdAl	335,2	337,2	-	856,8	857,8	0,0094	1,7

El catalizador PdNiAl tiene una relación atómica superficial Ni/Pd 4 veces más alta que NiPdAl indicando un efecto de decoración de Ni cuando es impregnado en segundo lugar. Las relaciones atómicas Pd/Al de PdNiAl y NiPdAl, indican que hay más Pd disponible en la superficie de NiPdAl, lo cual coincide con los valores de dispersión hallados.

Las trazas de RTP (**Fig 1**) muestran el pico de reducción principal de óxidos de paladio a Pd⁰ a 19 y 30 °C para NiPdAl y PdNiAl, respectivamente.

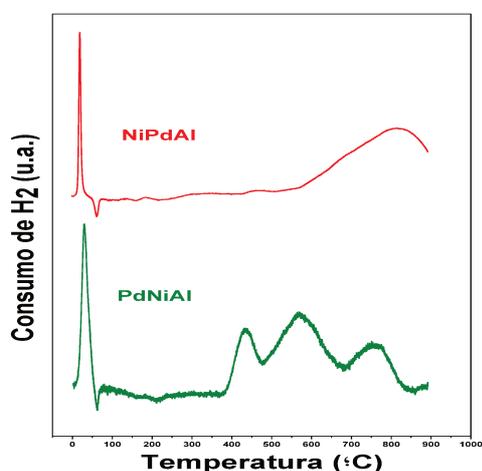


Figura 1. Perfiles de RTP para todos los catalizadores estudiados.

El pico invertido observado a 63 °C es asociado a la descomposición de la fase β -PdH. [Maccarrone, M. y col. 2012]. Para el catalizador NiPdAl, el pico a 820 °C corresponde a la reducción de óxido de níquel con fuerte interacción con el soporte y a la reducción de aluminatos de níquel, ambas especies coinciden con los resultados de XPS. En el caso de NiPdAl, la posición del pico se desplaza a temperaturas más altas, lo que indica que las especies de níquel en este catalizador tienen baja reducibilidad, debido a una mayor interacción de las especies de níquel con el soporte de alúmina como consecuencia de la doble etapa de secado. Para la muestra de PdNiAl se observan tres picos en la **Figura 1**, a 433, 571 y 766 °C que podrían estar asociados a la reducción de NiO a nivel bulk y óxidos de níquel con interacción media y fuerte con el soporte [Q. Zhang y col. 2016].

Resultados de Actividad Catalítica

Los productos de reacción observados fueron (*Z*)-4-octeno, (*E*)-4-octeno y n-octano. La **Figura 2** muestra los resultados de la conversión total de 4-octino (%) en función del tiempo (min) para PdNiAl, NiPdAl y Lindlar. Mientras que, la **Figura 3** muestra las selectividades (%) a (*Z*)-4-octeno, (*E*)-4-octeno y n-octano en función del tiempo (min). En las **Figuras 2 y 3**, se observa que los catalizadores son muy activos durante la hidrogenación de 4-octino y altamente selectivos a 4-octeno; siendo el producto deseado el (*Z*)-alqueno. Los catalizadores bimetalicos presentan igual velocidad inicial que el comercial durante los primeros 10 min (**Fig. 2**). A partir de los 25 min, PdNiAl y NiPdAl superan al comercial, siendo levemente mayor la conversión obtenida con NiPdAl; ambos alcanzan un valor de conversión total del 99,9% ca. 45 min. Durante las reacciones de hidrogenación, los centros metálicos ricos en electrones en los orbitales metálicos *d* llenos pueden convertir la densidad de electrones en el orbital de hidrógeno anti-enlace favoreciendo la ruptura del enlace H-H [D.F. Shriver y col. 1994]. El orden de impregnación de los metales no influye en gran medida sobre la conversión total del alquino. La menor dispersión de NiPdAl se compensa con la mayor cantidad de especies activas y el tipo de especies electrodeficientes en la superficie del catalizador, observado por XPS, generando efectos electrónicos y geométricos. En la **Fig. 3** la selectividad inicial al (*Z*)-alqueno está entre 75 y 85% para todos los sistemas catalíticos hasta los 30 min, todos los

catalizadores sintetizados mostraron selectividades a (Z)-4-octeno muy similares y elevadas, ca. 90%. Cuando se alcanza la conversión total, Lindlar mostró el mayor $S_{(Z)}$, 90%. Tanto los catalizadores sintetizados como el catalizador de referencia, presentan selectividades al $S_{(E)}$, y $S_{(n)}$, por debajo del 10%.

En el caso de los bimetálicos, a partir de los 30 min, la selectividad al trans comienza a elevarse, mientras disminuye la selectividad del Z-alqueno. Indicando una isomerización cis-trans. (Z-E) a partir de ese momento.

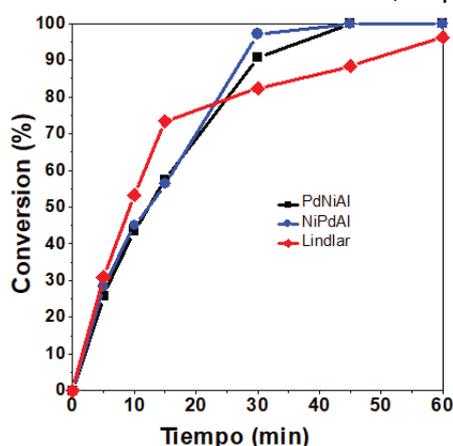


Figura 2. Conversión (%) Vs. tiempo (min)

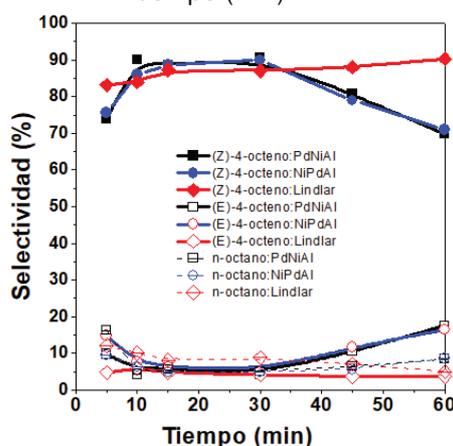


Figura 3. Selectividad a (Z)/(E)-4-octeno y n-octano Vs. tiempo (min)

CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores bimetálicos de Pd y Ni sobre alúmina, con bajos contenidos metálicos para el estudio de la influencia del orden de impregnación de los metales, durante la hidrogenación de 4-octino, para la obtención preferencial de (Z)-4-octeno y compararlos con el comercial de Lindlar. Ambos catalizadores mostraron ser activos y altamente selectivos. Los factores geométricos y electrónicos juegan un rol importante durante la reacción en estudio. El orden de impregnación de los metales modifica el tipo de especies superficiales de paladio y Ni a nivel bulk de los catalizadores bimetálicos, como se observa en los resultados de XPS y TPR. Encontrando en PdNiAl, un mayor efecto de decoración de Ni en la superficie del catalizador, siendo los sitios del Pd menos accesibles para la adsorción de átomos de H. Cabe destacar que los catalizadores sintetizados por el grupo contienen 10 veces menor cantidad de Pd que el catalizador comercial y el agregado de un segundo metal que promueve el proceso de hidrogenación, disminuyendo los costos de procesos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Lederhos, C.R., Badano, J.M., Quiroga, M.E., L'Argentiére, P.C., Coloma-Pascual F. 2010 Influence of Ni addition to a low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-heptyne. *Quim. Nova* 33. 816–820. C.R.
- Maccarrone, M. J., Lederhos, C. R., Torres, G., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Quiroga, M. E., & Yori, J. C. 2012. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 441-442, 90–98.
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version). 2007. National Institute of Standards and Technology, USA.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H. 1994. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., W.H. Freeman and Co., New York. p. 258.
- Zhang, Q. Li, Y., Chai, R., Zhao, G., Liu, Y., Lu, Y. 2016. Low-temperature active oscillation-free PdNi (alloy)/Ni-foam catalyst with enhanced heat transfer for coal bed methane deoxygenation via catalytic combustion. *Appl. Catal. B: Environmental* 187 238-248.