



## HIDROGENACION SELECTIVA DE HIDROCARBUROS OLEFINICOS INESTABLES DE NAFTAS DE PIROLISIS

**Vincon, Federico**

*Facultad de Ingeniería Química UNL/INCAPE (UNL-CONICET)*

Directora: Betti, Carolina Paola  
Codirector: Vera, Carlos

Área: Ingeniería

Palabras clave: Hidrogenación Selectiva, Catalizadores Bimetálicos, Paladio.

### INTRODUCCIÓN

La gasolina de pirólisis (PyGas) es un subproducto típico de procesos de pirólisis de naftas y otros hidrocarburos en plantas de olefinas. 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.

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.

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 con menor velocidad de reacción a ser hidrogenado. Para optimizar esta transformación se utilizan comúnmente catalizadores de Pd y Ni soportados sobre alúmina.

### OBJETIVOS

El objetivo propuesto fue evaluar la actividad catalítica de dos catalizadores bimetálicos coimpregnados Pd-Ni soportados sobre  $\gamma$ -alúmina y compararlos con un catalizador comercial de Pd (LD265). Los catalizadores preparados en el laboratorio tenían diferentes contenidos de metal y relaciones atómicas Pd:Ni (1:1 y 1:7). Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor trickle bed de lecho fijo continuo.

Título del proyecto: HIDROGENACION SELECTIVA DE HIDROCARBUROS OLEFINICOS INESTABLES DE NAFTAS DE PIROLISIS  
Instrumento: CAID  
Año convocatoria: 2021  
Organismo financiador: CONICET  
Director/a: Betti, Carolina P.



## METODOLOGIA

Se prepararon dos catalizadores bimetálicos, denominados PdNi(1:7) y PdNi(1:1), cuyas relaciones atómicas paladio-níquel son 1:7 y 1:1 respectivamente. La carga metálica teórica para el catalizador PdNi(1:7) fue de 1%w Pd y 4%w Ni mientras que para el catalizador PdNi(1:1) fue 0.5%w Pd y 0.28 %w Ni. 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. Posteriormente, se secaron durante 24 h en estufa a 373 K.

La carga metálica de Pd y Ni fue determinada por ICP. El equipo utilizado fue un Perkin Elmer 2100.

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.

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

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo trickle bed en modo continuo. 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. 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

### Caracterización de Catalizadores

La Tabla 1 muestra los contenidos metálicos de los catalizadores determinados por ICP

Tabla1.Cargas metálicas de los catalizadores obtenidas por ICP.

Catalizador	ICP	
	Pd(%w)	Ni(%w)
PdNi(1:7)	0,66	2,40
PdNi(1:1)	0,34	0,17
LD265	0,3	-

A continuación en la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos a partir de la del análisis de la técnica XPS.



Tabla 2. Valores de Energías de Enlace (BE). Relaciones atómicas superficiales Cl/Al y Pd/Al.

Catalizador	Rel. At. Sup.		Pd 3d <sub>5/2</sub> BE (eV)		Ni 2p <sub>3/2</sub> BE (eV)	
	Cl/Al	Pd/Al	Pd <sup>0</sup>	Pd <sup>δ+</sup>	Ni <sup>0</sup>	NiO
PdNi(1:7)	0,213	0,035	-	335,9 (100%)	853,0 (41%)	856,0 (59%)
PdNi(1:1)	0,022	0,001	335,0 (39%)	336,8 (61%)	-	856,2 (100%)

Se utilizó el análisis XPS para obtener información sobre el entorno químico de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores. 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 336,8 eV, asignables respectivamente a Pd<sup>0</sup> y a especies oxiclورو de paladio. 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. 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.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por la técnica DRX en la Figura 1.

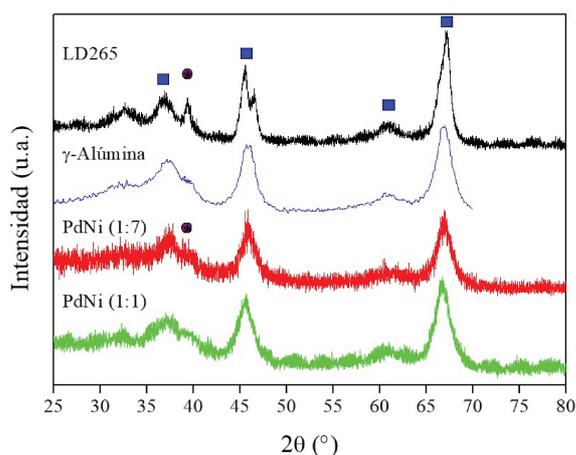


Fig.1. Resultados DRX: alúmina (■) Pd (●).

La Figura 1 muestra los difractogramas de rayos X de los 3 catalizadores y el soporte  $\gamma$ -alúmina. El patrón DRX resultante fue el del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presenta tres picos principales en  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $46,0^\circ$  y  $67,0^\circ$ .  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solo se puede ver un pequeño pico a  $39,7^\circ$  en PdNi(1:7) y el catalizador comercial LD265, que estaría relacionado con los planos (111) de Pd<sup>0</sup>.

### Evaluación Catalítica

La Figura 2 presenta los resultados de la evaluación catalítica realizada donde se muestra las curvas de conversión total de estireno en función del tiempo de contacto para los dos catalizadores bimetalógicos Pd-Ni y el catalizador comercial de referencia.

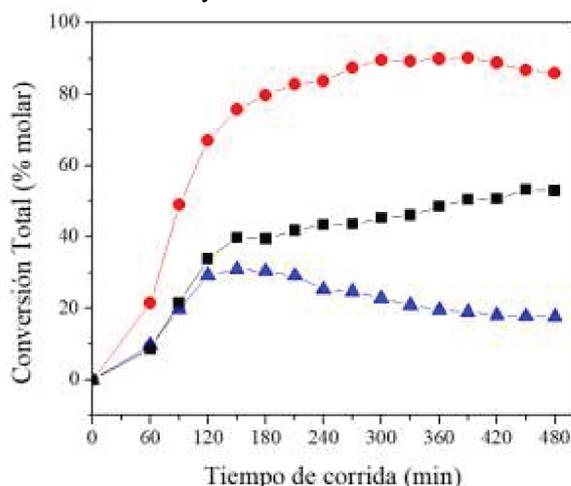


Fig.2. Conversión total en función del tiempo. (●) PdNi (1:1) (▲) PdNi (1:7) (■) LD265.

Se observa en la Figura 2 que los catalizadores bimetalógicos fueron activos para la reacción. La selectividad a etilbenceno fue del 100%. Por otro lado, el catalizador comercial LD265 tuvo un nivel de actividad intermedio: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). La mayor actividad de PdNi(1:1) estaría asociada a la presencia de Pd<sup>0</sup> (XPS), que favorece la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>.

### CONCLUSIONES

Las pruebas en condiciones de flujo continuo dieron el siguiente orden de actividad: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). Los resultados de XPS indicaron la presencia de diferentes especies metálicas: Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup>, Ni<sup>0</sup> y NiO que serían responsables de las diferencias de actividad de los catalizadores. La mayor actividad del catalizador PdNi (1:1) podría explicarse por la presencia de especies Pd<sup>0</sup> (d10) 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 de Pd favorecerían la adsorción de estireno, promoviendo su hidrogenación. La desactivación del catalizador PdNi(1:7) durante la reacción en flujo continuo podría explicarse por la presencia superficial de Ni<sup>0</sup> que favorecería la formación de green oil desactivante. En resumen los catalizadores coimpregnados PdNi(1:1) y PdNi(1:7) serían recomendables para la hidrogenación selectiva de estireno durante el primer paso de estabilización de PyGas ya que presentan altos niveles de conversión (comparables a los del catalizador LD265 comercial) en las condiciones de reacción moderadas empleadas.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Y. M. Cheng, J. R. Chang, J. C. Wu; Appl. Catal. 24 (1986) 273-285.  
 K. M. Reddy, S. K. Pokhriyal, S. S. Ratnasamy; Appl. Catal. A: Gen 83 (1992) 1-13  
 J. Badano, M. Quiroga, C. Betti, C. Vera, S. Canavese, F. Coloma-Pascual; Catal. Lett. 137(2010) 35-44.