

## ELIMINACION DE AZUFRE MEDIANTE DESULFURACIÓN OXIDATIVA CON SBA-16 MODIFICADA CON TITANIO

Lorena P. Rivoira, Verónica A. Vallés, Brenda C. Ledesma, María L. Martínez, Oscar A. Anunziata and Andrea R. Beltramone\*

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional.

Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina

Email: lrivoira@scdt.frc.utn.edu.ar, vvalles@scdt.frc.utn.edu.ar, bledesma@scdt.frc.utn.edu.ar, jcussa@scdt.frc.utn.edu.ar, oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar, abeltramone@scdt.frc.utn.edu.ar.

### INTRODUCCIÓN

La oxidación de compuestos organosulfurados conduce a la formación de los sulfóxidos/sulfonas correspondientes, los cuales son mucho más polares, lo que permite que sean fácilmente removidos mediante extracción en solventes polares o por adsorción. El proceso de ODS es llevado a cabo bajo condiciones muy suaves (presión atmosférica y 60-90°C), comparado con el proceso convencional de HDS, donde comúnmente son usadas presiones mayores a los 30 bar y temperaturas desde los 300 a los 380°C. Resultados recientes muestran que tamices moleculares que contienen Ti exhiben buena reactividad catalítica en la oxidación de sulfuro, mercaptano, tiofeno y derivados (1). El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto del método de preparación de SBA-16 modificada con titanio (características de las especies activas de Ti y/o TiO<sub>2</sub>) en el rendimiento de la ODS del DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y acetonitrilo como solvente en condiciones suaves de reacción.

### MÉTODOS

*Síntesis de TiO<sub>2</sub>-SBA-16:* Una vez sintetizada la muestra de SBA-16 se secó en horno a 80°C por 4 h.

Luego, 0.5 gr de muestra seca se agregó a una solución que contenía 2 ml de tetrabutiltotitanato (TTBT) y 5 ml de etanol. *Síntesis de Ti-SBA-16:* Se agregaron lentamente tetraetilortotitanato (TEOT) en 10 ml de etanol hasta disolver, luego la solución permanece en reposo 20 h sin agitación. La suspensión resultante se transfirió a una botella de PP (a 80°C por 24 h). El sólido precipitado se separó por filtración, luego del lavado y secado durante toda la noche a 50°C se obtuvo una relación de Si/Ti=20.

Actividad catalítica: para llevar a cabo la reacción de oxidación a 70°C y presión atmosférica se utilizó un reactor batch con termocupla, equipado con un condensador y agitado magnéticamente. Se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante y acetonitrilo como solvente. Los productos fueron analizados mediante CG-FID HP 5890 Series II y una columna HP-5. Las propiedades texturales y estructurales de los materiales SBA-16 con Ti se muestran en la Tabla 1.

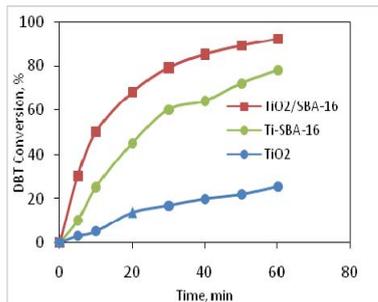
**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores.

	a <sub>0</sub> (nm)	Area, m <sup>2</sup> /g	Ti % <sup>a</sup>	Tamaño de cristal (um) <sup>b</sup>	(nm)	EDX
TiO <sub>2</sub> /SBA-16	12.80	550	6.30	3.42	4.90 <sup>c</sup> ;5.5 <sup>d</sup>	Si/Ti=26.0
Ti-SBA-16	12.75	620	6.72	3.44	5.12 <sup>c</sup>	Si/Ti=26.0

<sup>a</sup>Dato obtenido por ICP. <sup>b</sup>TEM, <sup>c</sup>Diámetro de poro determinado a partir de isoterma por método BJH. <sup>d</sup>TiO<sub>2</sub> tamaño de partícula por TEM

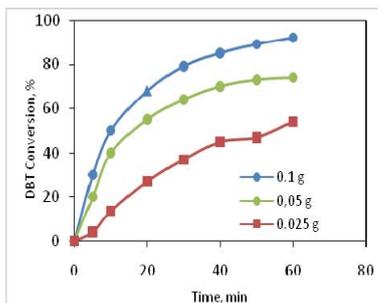
El contenido de titanio en los catalizadores fue determinado mediante ICP y EDX. A partir de la caracterización por TEM de TiO<sub>2</sub>/SBA-16 podemos determinar que el rango de distribución de tamaño de partícula desde ~5 a 6 nm para partículas de TiO<sub>2</sub>, indicando que la mayor cantidad de partículas de TiO<sub>2</sub> están presentes dentro de los poros. La Figura 1 presenta los resultados de la reacción de oxidación del DBT

usando tres catalizadores diferentes (TiO<sub>2</sub>/SBA-16, Ti-SBA-16 y TiO<sub>2</sub> como referencia). Los resultados revelan el buen desempeño de estos catalizadores, mejorando el comportamiento de anatasa puro. La estructura mesoporosa tiene un notable efecto, ya que el mayor volumen y tamaño de poro facilita la transferencia de masa del DBT así como también la desorción de las sulfonas producidas.



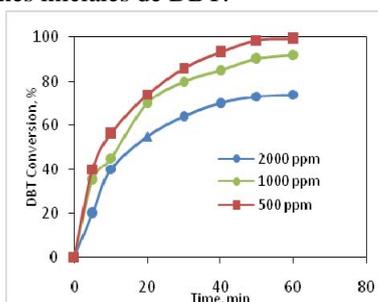
**Fig. 1.** Conversión de DBT.  $m=100\text{mg}$ ,  $\text{DBT}=2000\text{ppm}$  en acetonitrilo,  $O/S=5$ ,  $T=70^\circ\text{C}$ .

Utilizando el mejor catalizador, se examinó en detalle la influencia de la masa de catalizador, de las concentraciones iniciales de DBT y de la temperatura de reacción. A medida que disminuye la cantidad de  $\text{TiO}_2/\text{SBA-16}$  disminuye la velocidad de oxidación (Figura 2a).



**Figura 2. a:** Efecto de la cantidad de catalizador en la conversión de DBT para  $\text{TiO}_2/\text{SBA-16}$ .  $\text{DBT}=2000$  ppm en acetonitrilo,  $O/S=5$ ,  $T=70^\circ\text{C}$ .

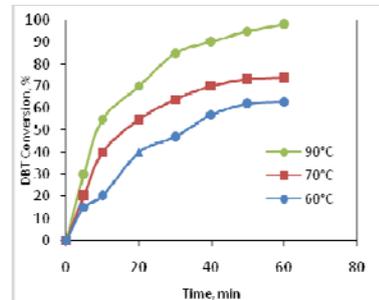
La velocidad de reacción se evaluó a diferentes concentraciones iniciales de DBT.



**Figura 2. b:** Efecto de la concentración inicial de DBT para  $\text{TiO}_2/\text{SBA-16}$ . Cant. de catal.=50 mg,  $O/S=5$ ,  $70^\circ\text{C}$ .

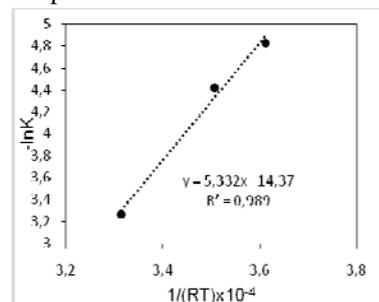
Por lo tanto la ecuación de velocidad puede ser simplificada de la siguiente manera:  $r = -\frac{dC}{dt} = kC^n$  donde  $r$  es la velocidad de consumo de DBT,  $C$  es la concentración de DBT,  $k$  es la constante de velocidad. En base a los resultados experimentales de diferentes concentraciones iniciales de DBT (Figura 2b) y aplicando el método de las velocidades iniciales, se obtuvieron los

valores de  $k$  y  $n$ :  $k=0.012 \text{ min}^{-1}$ ,  $n=0.7$ . La Figura 3a muestra la conversión de DBT a sulfona para  $\text{TiO}_2/\text{SBA-16}$  a diferentes temperaturas durante 60 min de reacción. A  $90^\circ\text{C}$  se alcanza la máxima actividad de la serie, con un 99% de conversión del DBT a sulfona a los 60 min.



**Figura 3. a:** Efecto de la temperatura de la reacción en la conversión de DBT para  $\text{TiO}_2/\text{SBA-16}$ .  $m=50\text{mg}$ ,  $O/S=5$ ,  $\text{DBT}=2000$  ppm en acetonitrilo.

A partir del gráfico de Arrhenius se obtiene un valor de la energía de activación aparente  $E_a$  de 44 KJ/mol bajo las condiciones experimentales.



**Figura 3 b:** Energía de activación de Arrhenius para la oxidación del DBT.

## CONCLUSIONES

Es posible concluir que se comprobó que los dos métodos de incorporación de Ti en un soporte de gran área superficial permiten la preparación de materiales mesoporosos de tipo SBA-16, con cargas de Ti y/o  $\text{TiO}_2$  relativamente altas y sin descomposición considerable de la estructura inicial. Debido a que la SBA-16 no es activa para la reacción de ODS la gran actividad demostrada por el  $\text{TiO}_2/\text{SBA-16}$  y el  $\text{Ti-SBA-16}$  es debida al Ti e indica una buena dispersión de las especies de Ti en la superficie del soporte. La elevada dispersión del  $\text{TiO}_2$  con pequeños clusters de anatase dentro de los canales mesoporosos de la SBA-16 y unos pocos y pequeños cristales de anatase en la superficie externa sugieren que mayores cargas de Ti bien disperso sobre SBA-16 podrían resultar en un catalizador prometedor para la ODS en condiciones suaves.

## REFERENCIAS

1. L.Y. Kong, G. Li, X.S. Wang, *Catal. Today* **93-5** (2011) 341-345.