

## HIDROGENACIÓN DE TETRALIN EN PRESENCIA DE QUINOLINA SOBRE Ir/SBA-16 MODIFICADA CON TITANIO

Brenda C. Ledesma, Verónica A. Vallés, Lorena P. Rivoira, 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: bledesma@scdt.frc.utn.edu.ar.

### INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo informamos resultados de la hidrogenación efectiva de tetralin en presencia de quinolina, en condiciones menos severas que las industriales; para lo cual desarrollamos un nuevo material catalítico mesoporoso Ir/SBA-16 modificado con titanio. La incorporación de Ti facilitó la mayor y mejor homogeneidad en la dispersión de partículas de Ir metálico ( $\text{Ir}^0$ ). Para conocer el efecto en la dispersión del metal de transición (1), el Ti fue incorporado vía post síntesis como  $\text{TiO}_2$  y en red empleando el método sol-gel obteniendo así los catalizadores Ir/ $\text{TiO}_2$ -SBA-16 e Ir/Ti-SBA-16.

### MÉTODOS

**Síntesis de  $\text{TiO}_2$ -SBA-16:** la SBA-16 previamente sintetizada fue secada a  $80^\circ\text{C}$  por 4 hs. Luego, 0,5 g. de la muestra seca se dispersó en una solución que contenía 2ml de tetrabutílorotitanato (TTBT) y 5 ml de etanol. **Síntesis de Ti-SBA-16:** El tetraetilortotitanato (TEOT) fue disuelto lentamente en 10 ml de etanol, la solución se mantuvo bajo condiciones estáticas durante 20 hs (2). La suspensión resultante fue transferida a una botella de PP y mantenida a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El sólido precipitado se filtró se lavo y se secó a  $50^\circ\text{C}$ . El material obtenido fue Ti-SBA-16 con  $\text{Si/Ti}=20$ . **Síntesis de Ir/Ti-soportado en SBA-16:** el Iridio se incorporó mediante impregnación húmeda incipiente, luego el material fue calcinado y reducido.

Como fuente de Iridio se utilizó acetilacetato de Ir (Aldrich 99.9%  $\text{Ir}(\text{Acac})_3$ ) y etanol como solvente. El porcentaje de Ir incorporado fue 1%.

Las propiedades texturales y de estructura de los catalizadores de Ir soportados en materiales del tipo SBA-16 que contiene Ti se muestran en la tabla 1. El pequeño tamaño de los cristales de Ir en el soporte de Ti-SBA-16 y la gran dispersión muestran concordancia con los datos TEM. La incorporación del metal en la estructura provoca una leve disminución del área superficial pero el diámetro de los poros y el carácter mesoporoso del material se mantiene. En conclusión, en los distintos sistemas Ir-soporte, el tamaño de la partícula de metal depende de la cantidad de metal, del soporte, del surfactante y del método de incorporación del mismo. Luego de la reacción con tetralin, el tamaño de las partículas del metal, estimado mediante Difracción de RX, no ha cambiado.

El método de UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (UV-vis-ERD) fue utilizado para estudiar la dispersión y el entorno químico de los elementos incorporados en los materiales empleados como soporte, SBA-16. Los espectros de UV-vis-ERD del Ti-SBA-16 y  $\text{TiO}_2$ -SBA-16 se muestran en la figura 1. Se observan bandas a 210, 240-320 y 320-400 nm, las cuales son evidencia de: una red aislada de titanio (IV), especies Ti coordinadas octaédricamente y titanio en fase anatase, respectivamente (3). La Ti-SBA-16 tiene solo la banda a 210 nm, correspondiente al Ti tetragonal de la estructura  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ , claramente indica que la mayor cantidad de iones Ti se encuentran aislados.

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

	$a_0$ (nm)	Area, $\text{m}^2/\text{g}$	Ir %p/p <sup>a</sup>	D(%) <sup>b</sup>	Ir clusters (nm)	Constante Cinética $K_{\text{TL}}(\text{L}/\text{min. mmol})$
Ir/SBA-16	12.4	560	0.92	48	2.40 <sup>b</sup> -2.60 <sup>c,d</sup>	0.0073
Ir/ $\text{TiO}_2$ -SBA-16	12.7	450	1.02	60	2.11 <sup>c</sup> – 2.50 <sup>b</sup>	0.0098
Ir/Ti-SBA-16	12.6	520	1.04	85	1.94 <sup>c</sup> – 2.30 <sup>b</sup>	0.0160
Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	-----	162	0.99	33	3.90 <sup>b</sup> – 4.30 <sup>d</sup>	0.0035
NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$						0.0014

<sup>a</sup> Obtenidos por ICP-AES. <sup>b</sup> D (%) = porcentaje de dispersión del metal obtenido por quimisorción de  $\text{H}_2$ . <sup>c</sup> TEM. <sup>d</sup> XRD

Estos resultados muestran que las especies Ti introducidas están altamente dispersas en la estructura mesoporosa de la SBA-16. El análisis Raman de la muestra tratada a 450°C por 2 hs se muestra en la figura 2. El espectro presenta bandas definidas a 635, 517 y 403  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son bandas características de anatase pura. Las bandas de rutilo 826, 613 y 447  $\text{cm}^{-1}$ , se muestran en el espectro correspondiente a rutilo puro. Los espectros Raman de las muestras de anatase soportada ( $\text{TiO}_2$ -SBA-16), muestran las señales de anatase sobre el soporte de la SBA-16. En consecuencia los análisis Raman nos permiten comprobar la incorporación del  $\text{TiO}_2$  en fase anatase y no en fase rutilo, que forman clusters nanocristalinos con el soporte SBA-16.

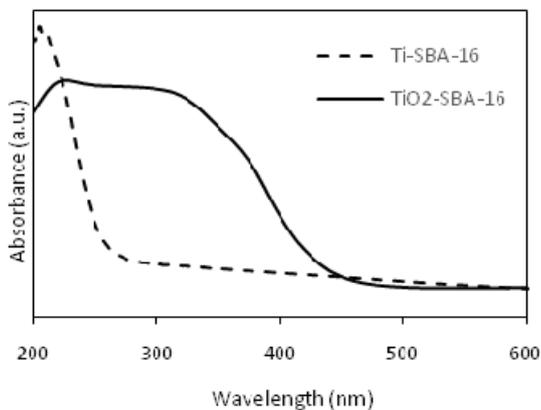


Figura 1. Espectro UV-vis difusa de Ir/Ti-SBA-16 y Ir/TiO<sub>2</sub>-SBA-16

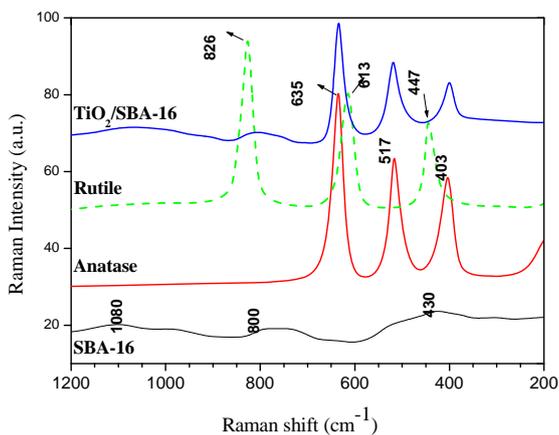


Figura 2. Espectro Raman de SBA-16 y TiO<sub>2</sub>-SBA-16.

Para los sistemas estudiados la cinética aumentó en el orden  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ir}/\text{SBA-16} < \text{Ir}/\text{TiO}_2\text{-SBA-16} < \text{Ir}/\text{Ti-SBA-16}$ . La fuerza de adsorción de los inhibidores aumentó de la siguiente manera:  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ir}/\text{Ti-SBA-16} < \text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ir}/\text{TiO}_2\text{-SBA-16} < \text{Ir}/\text{SBA-16}$ . El efecto inhibitor de nitrógeno (de acuerdo con los valores de las constantes de adsorción) es fuerte

a concentraciones tan bajas como 100 ppm, siendo la Ir/Ti-SBA-16 más activa que el catalizador NiMo / alúmina comercial (la conversión obtenida en las mismas condiciones fue 75 % superior a 4 h de reacción). Este máximo en la actividad catalítica se atribuyó a la formación de una fase activa de metal noble con un tamaño óptimo de clúster y un entorno electrónico capaz de ser más resistentes al nitrógeno.

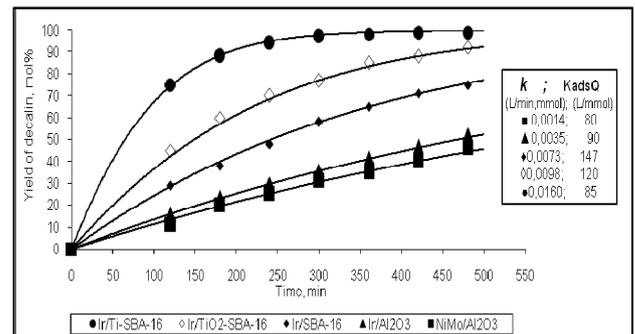


Figura 3. Cinética de la hidrogenación de tetralin en presencia de quinolina a T = 250 ° C, P = 15 atm, 360 rpm. Las líneas se obtuvieron ajustando las curvas cinéticas derivadas del modelo experimental ( $F = 1.49^{-4}$ ).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que la combinación de materiales mesoestructurados de tipo SBA-16, con titanio u óxido de titanio conduce a nuevos soportes con excepcionales propiedades estructurales y una interacción apropiada con especies Ir, útiles para la preparación de catalizadores de hidrotretamiento.

El modelo cinético se aplicó con éxito para la hidrogenación de tetralin en presencia de quinolina. Las distintas hidrogenaciones fueron efectivas para determinar el catalizador más activo. Las velocidades de hidrogenación de tetralin fueron menores cuando la quinolina estaba presente en la mezcla. La inhibición se describe razonablemente por el modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood. La tolerancia al nitrógeno del catalizador Ir/Ti-SBA-16 es suficientemente alto como para prever su uso en las etapas finales de un proceso de refinado de combustible diesel, con producción de un alto número de cetano por hidrodesaromatización.

## REFERENCIAS

1. T. Klimova, O. Gutiérrez, L. Lizama, J. Amezcu, J. *Micr. and Mesoporous Materials* **133**, (2010)
2. T. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, (2004)
3. Z. Luan, E. Maes, P. Heide, D. Zhao, R. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11**, (1999)