

HIDROGENACIÓN DE TETRALIN UTILIZANDO UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL DE IRIDIO/PLATINO-SBA-15

Veronica Valles, Brenda Ledesma, Lorena Rivoira, Jorgelina Cusa, M. Laura Martinez, Oscar Anunziata y Andrea Beltramone

⁽¹⁾ Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Córdoba.
E-mail: vvalles@scdt.frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores bimetalicos de Pt–Pd han recibido considerable atención debido a que demuestran tener una alta actividad en una amplia variedad de aplicaciones catalíticas (1). Con alta actividad, selectividad y estabilidad, comparada con catalizadores monometalicos de Pt y Pd. Por ejemplo, catalizadores bimetalicos Pt-Pd muestran tener mayor resistencia frente a envenenamientos en comparación con catalizadores de Pt (2-4).

Las características estudiadas del catalizador serán correlacionadas con su performance catalítica en la hidrogenación del tetralin. El objetivo final es encontrar la proporción óptima de cada uno de los metales de forma de lograr la mayor actividad en dicho proceso.

MÉTODOS

Síntesis: Los reactivos utilizados en la síntesis del material SBA-15 fueron: poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (MW5800) (EO20PO70EO20, P123) (Sigma–Aldrich), Tetraetil-ortosilicato (TEOS) (Sigma–Aldrich, grado reactivo 98%). Ácido clorhídrico 1 M (HCl) (Cicarelli).

Preparación del soporte y catalizador: se agregaron 20 g de P123 a 400 mL de HCl 1M, la solución se agitó y se calentó a 40°C. Luego 40 g TEOS se colocaron bajo agitación. Al cabo de una hora se formó una suspensión blanca (precipitación). La mezcla se dejó a 40 °C con agitación por otras 24 h, y luego fue transferida a un envase de PP cerrado y llevada a 100 °C por 72 h. El material fue filtrado y lavado con agua destilada hasta pH ~6. La composición molar fue de 1 Si: 0,018 EO20PO70EO20: 2,08 HCl: 112 H₂O. A continuación el material fue inmerso en un reflujo de etanol por 6 h y calcinado a 450 °C en aire por 6 h para extraer el surfactante.

Nanopartículas de platino e iridio fueron incorporadas en el soporte SBA-15 por el método de impregnación húmeda.

Los precursores de los metales (Acetilacetato de iridio (Ir(acac)₃) y Ácido cloroplatinico (H₂PtCl₆·xH₂O)) se disolvieron en 50 ml de etanol a 50°C y en reflujo, para obtener un contenido nominal de 0,5-1 % p/p de Ir y/o Pt en el sólido final. Una fracción de polvo finamente molido de SBA-15 fue secada en presencia de aire a 120 °C por 12 h, luego se incorporó la solución de platino e iridio y se la llevó a un evaporador rotatorio, para remover el exceso de etanol a 60 °C y 60 rpm.

El material resultante fue secado a 100°C por 24 h y calcinado a 450°C. Posteriormente, fue tratado térmicamente en una atmósfera dinámica de gas inerte (N₂) con una rampa de calentamiento de 5°C/ min, hasta 470 °C, por 5h y finalmente, reducido en una corriente de H₂ con el mismo programa de temperatura. En adelante se hará referencia a este catalizador como Ir-Pt- SBA-15 (x), con x= 1-3.

Actividad catalítica: La actividad catalítica fue medida en un reactor 4563Parr, a 250°C, 15 atm de presión de hidrogeno y 360 rpm. La alimentación consistió en 50 ml al 5% v/v de tetralin (98.5% FLUKA) en dodecano. Los resultados fueron comparados con un típico catalizador para HDT como es el NiMo/Al₂O₃ Criterion DN200. Los productos fueron analizados en un cromatógrafo HP 5890 Series II GC con columna HP-5.

Caracterización del material: Los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo ($0,7^\circ < 2\theta < 5^\circ$) del soporte SBA-15 y el catalizador Ir-Pt-SBA-15 (x) se muestran en la Figura 1. Este material muestra tres picos de difracción bien resueltos, el más intenso a $0,92^\circ$ y dos picos con menor intensidad a $1,64^\circ$ y $1,90^\circ$ con índices de Miller (100), (110) y (200) respectivamente. Estos perfiles son característicos de las dos dimensiones de la mesoestructura p6mm hexagonal con un espaciado d100 de 10,16 nm, donde el espaciado d100 con la incorporación de Ir y Pt fueron bastante similares a las SBA-15 originales. Así los datos indicaron que la inclusión de Pt o Ir no alteran la simetría de la estructura de poros de la sílice mesoporosa, ya que no

existen alteraciones significativas de las posiciones de la línea de difracción en comparación con los de la matriz de la SBA-15. Sin embargo, se observó una disminución de la intensidad de la reflexión XRD (100) con la incorporación de Pt y de Ir, reflejando una ligera disminución en el ordenamiento mesoporoso, aunque el parámetro de celda unidad (a_0) y el espesor de pared de los poros no cambió considerablemente debido a la baja concentración y el pequeño tamaño de las nanopartículas de Pt. De acuerdo con ello, para una baja concentración de metal noble, la estructura mesoporosa de SBA-15 acomoda las partículas en los canales interiores y no altera los picos de difracción.

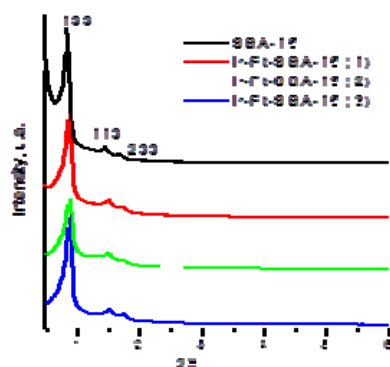


Figura 1. XRD de SBA-15 y Ir-Pt-SBA-15

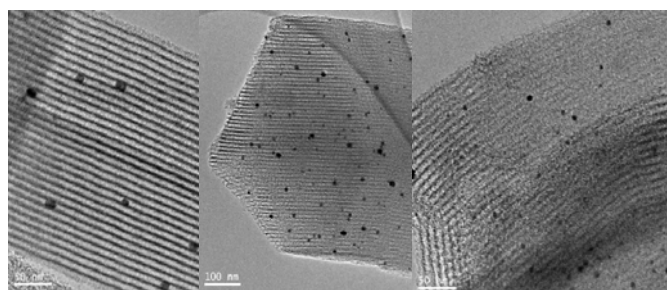


Figura 2. TEM de Ir-Pt/SBA-15: a (1); b (2); c (3)

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y estructurales.

Muestras	%Ir ^a	%Pt ^a	Area, m ² /g	D (%)	Ir-Pt clusters (nm) ^{b,c}
Ir-Pt-SBA-15 (1)	1.02	0.55	630	41	6.0-8.0
Ir-Pt-SBA-15 (2)	0.45	0.52	680	60	2.0-4.0
Ir-Pt-SBA-15 (3)	0.50	0.98	645	45	3.5-6.5

^aDatos obtenidos por ICP; ^bD(%)=porcentaje de dispersión del metal obtenido por quimisorción de hidrógeno ^cTEM.

Las imágenes TEM (Figura 2) de los catalizadores, muestran la distribución del tamaño de partícula, que oscila de 2 a 8 nm, lo que indica que las partículas de metal del catalizador estaban principalmente presentes en el interior de los poros. El diámetro medio de partícula encontrado

para Ir-Pt/SBA-15(2) fue cerca de 3 nm. Estas fueron ligeramente las más pequeñas en los catalizadores y también dio una mejor dispersión de partículas de metal (Tabla 1).

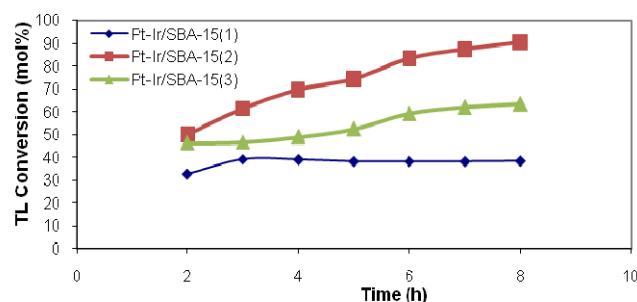


Figure 3. Actividad catalítica en la hidrogenación de Tetralin: T = 250 °C, P = 15 atm, gTL/gcat = 5

La actividad catalítica se comparó para los tres catalizadores sintetizados (Figura 3). Los principales productos fueron trans-y cis-decalin, (relación trans/cis aproximadamente de 6, la presencia de naftaleno fue despreciable, debido a que los experimentos se realizaron muy por debajo del equilibrio termodinámico. Se obtuvo un 40% más de conversión que con el catalizador comercial a las 6 horas de reacción. La muestra 2 con 0,5% p/p de Ir y 0,5% p/p de Pt fue la más activa para la hidrogenación de tetralin, esto puede deberse a su mejor dispersión y tamaño de clúster más pequeño.

CONCLUSIONES

El catalizador de Pt-Ir-SBA-15 con la misma proporción de ambos metales tenía la más alta actividad medida en la hidrogenación de tetralin en condiciones suaves. La buena actividad se correlacionó con una mayor dispersión de Ir/Pt sobre el material mesoestructurado SBA-15 utilizado como soporte, con mayores sitios de metales activos expuestos al reactante. La actividad de Ir-Pt-SBA-15 es lo suficientemente alta como para prever su uso en las etapas finales de un proceso de refinado de combustible produciendo diesel de un alto número de cetano por hidrodesaromatización.

REFERENCIAS

1. V. Poncet, G.C. Bond, "Catalysis by Metals and Alloys", 95, Elsevier, Amsterdam, 734 (1995)
2. J. Lee, H. Rhee, *J. Catal.* 177, (1998)
3. T. Matsui, M. Harada, K.K. Bando, M. Toba, Y. Yoshimura, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 47, (2004)
4. B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. Van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 225, (2002).