

Tópico: S4.Materiales porosos nanoestructurados

Síntesis y caracterización de un catalizador soportado iridio/platino-SBA-15 para su aplicación en la Hidrogenación de Tetralin

Verónica A. Vallés, Brenda C. Ledesma, Lorena P. Rivoira, Jorgelina Cussa, Oscar A. Anunziata y 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

Preferencia de presentación (oral o póster): póster

Tópico: S4.Materiales porosos nanoestructurados**Síntesis y caracterización de un catalizador soportado iridio/platino-sba-15 para su aplicación en la Hidrogenación de Tetralin**

Verónica A. Vallés, Brenda C. Ledesma, Lorena P. Rivoira, Jorgelina Cussa, Oscar A. Anunziata y 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: abeltramone@scdt.frc.utn.edu.ar

ABSTRACT

In this paper the effect of the dispersion of noble metals Ir and Pt and interaction with the SBA-15 support was studied by relating them to the catalytic activity of the catalyst in the hydrogenation reaction of Tetralin using a Parr reactor at 250°C and 15 atm. With this objective Ir/Pt-SBA-15 modified catalysts were synthesized with different % of Ir and Pt. The mesostructure of SBA-15 support gives a relatively high thermal stability and proper pore diameter can convert large molecules such as those present in the liquid fuels. The support was prepared by the sol-gel method. The catalytic site was obtained using incipient co-impregnation method. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD) and TEM. The metal dispersion was calculated by H₂ chemisorption and TEM. Iridium / Platinum particles (d = 2,0-4,0 nm) homogeneously dispersed were obtained with a dispersion of more than 60%.

Keywords: Ir/Pt, supported, SBA-15, tetralin, hydrotreating.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la dispersión de metales nobles Ir y Pt y la interacción con el soporte SBA-15, relacionándolos con la actividad del catalizador en la reacción de hidrogenación del Tetralin utilizando un reactor Parr a 250°C y 15 atm. Con este objetivo se sintetizaron catalizadores Ir/Pt-SBA-15 modificados con distintos % de Ir y Pt. La mesoestructura del soporte SBA-15 le confiere una estabilidad térmica relativamente alta y el diámetro apropiado de poro permite convertir moléculas voluminosas como las presentes en los cortes de combustibles líquidos. El soporte fue preparado por el método de sol-gel. Para la obtención del sitio catalítico se utilizó el método de co-impregnación incipiente. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), a bajo ángulo se puede observar que conserva la estructura mesoporosa, luego de la impregnación. También fueron caracterizados por TEM. La dispersión del Me fue calculada mediante TEM y quimisorción de H₂ y se obtuvieron partículas de Iridio/Platino (d= 2,0-4,0 nm) homogéneamente dispersas, con una dispersión de más del 60%.

Palabras Clave: Ir/Pt, soportado, SBA-15, tetralin, hidrotatamiento.

1. Introducción

Las refinarias de combustibles se han visto presionadas en los últimos años para desarrollar nuevos catalizadores y procesos que logren el procesamiento de crudos cada vez más pesados con alto contenido de heteroátomos y poliaromáticos, a la vez que deben limitar el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos en gasolinas y destilados medios. Estos requerimientos impulsan avances particularmente en las tecnologías de hidrotatamiento e hidrocrqueo. La presencia de compuestos poliaromáticos y cíclicos en el diesel afecta negativamente al medio ambiente y reducen la calidad del diesel, como así también disminuye el número de cetano.

La capacidad limitada de los catalizadores convencionales y la necesidad de funciones catalíticas más específicas de metales activos ha llevado el foco de atención de grupos de desarrollo sobre los catalizadores basados en metales nobles soportados del grupo VIII (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, etc.). Casi todos estos metales sufren sin embargo de un rápido

envenenamiento por azufre. Una excepción notable es el Pd que sólo o aleado con Pt posee una gran capacidad hidrogenante y tiorresistente y ha comenzado a utilizarse en unidades industriales de dearomatizado y a estudiarse en diversas aplicaciones de HDS e hidrocrqueo. Las propiedades del catalizador Pt-Pd para la conversión de hidrocarburos pesados dependen fundamentalmente de la razón Pt/Pd, de la estructura del soporte y su acidez [1-11].

Estos catalizadores bimetalicos de Pt-Pd han recibido considerable atención debido a que demuestran tener una alta actividad en una amplia variedad de aplicaciones catalíticas [12], comparada con catalizadores monometalicos de Pt y Pd.

El objetivo de este trabajo es la optimización de la reacción de hidrogenación de tetralin a decalin, sobre catalizadores mesoporosos multifuncionales modificados con iridio y platino, ya que esta es la reacción previa a la apertura de anillo selectiva (SRO), la cual es una alternativa muy prometedora en la industria, porque el número de cetano se incrementa significativamente sin pérdida de masa, la masa molecular

permanece inalterada, ya que sólo enlaces C-C internos se rompen en este proceso.

El propósito final es encontrar la proporción óptima de cada uno de los metales de forma de lograr la mayor actividad en dicho proceso.

2. Experimental

2.1. Síntesis del soporte

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

Se agregaron 20 g de P123 a 400 mL de HCl 1M y se calentó a 40°C. Se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. Luego 40 g TEOS se colocaron bajo agitación mecánica, por goteo. Al cabo de una hora se formó una suspensión blanca (precipitación). La mezcla permaneció en agitación por 24 hs a 40 °C. Al cabo de este tiempo fue transferida a un envase de polipropileno cerrado y llevada a 100°C por 72 h. Al finalizar esta etapa 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 una solución al 50% de etanol en agua por 72 h para extraer parte del surfactante. Posteriormente se filtra y lava el material con agua destilada, y se lo deja secar en estufa a 50°C. Cuando el material se encontró seco, se lo desorbió en corriente de N₂ con un flujo de 20 ml/min y con una rampa de calentamiento de 4°C/min, hasta 470 °C durante 5 h, luego se calcinó a 450°C durante otras 5h en presencia de aire con una rampa de 4°C/min, para terminar de extraer el surfactante.

2.2. Síntesis del catalizador

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)₂ y Ácido cloroplátinico (H₂PtCl₆H₂O)) 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 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. Posteriormente, fue tratado térmicamente en una atmósfera dinámica de gas inerte (N₂) con un flujo de 20 ml/min y con una rampa de calentamiento de 4°C/min hasta 470 °C, por 5h, luego fue calcinado a 450°C. El metal es activo en su forma reducida por lo cual se lo trató con 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.

2.3. Caracterización de catalizadores

Los perfiles de difracción de rayos X de las muestras se registraron con un difractómetro PANalytical X'Pert Pro equipado con una fuente de radiación CuK α (k = 0,15418 nm) y detector X'Celerator basado en tiempo real Strip múltiple. Las muestras se molieron y se colocaron en una placa de acero inoxidable. Los patrones de difracción se registraron por pasos en un rango de ángulos de Bragg (2 θ) de 0,4 a 6, a una

velocidad de barrido de 0,02° por paso y un tiempo de acumulación de 20 s. Los difractogramas fueron analizados con el software X'Pert HighScore Plus.

Las imágenes TEM fueron obtenidas con un Microscopio electrónico JEOL (TEM/STEM) modelo JEM-2100F, este equipo opera a un potencial de aceleración de 200kV, con una fuente de electrones con emisión de campo.

El análisis elemental se realizó por espectroscopia de emisión atómica por inducción de plasma, (ICP-AES; VISTA-MPX) operado con alta frecuencia de potencia de emisión de 1,5 kW y flujo de aire de plasma de 12,0 L / min.

El área superficial se determinó por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un Micromeritics ChemiSorb 2720 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

El porcentaje de dispersión del metal se obtuvo por quimisorción de hidrógeno empleando la siguiente ecuación (1)

$$\%D = S_f \times \frac{V_{ads}}{V_g} \times \frac{m.w.}{\%M} \times 100\% \times 100\% \quad (1)$$

Donde S_f = factor de estequiometría (2) teniendo en cuenta la disociación de H₂ adsorbido sobre átomos de Ir y Pt, V_{ads} = volumen adsorbido (cm³/g), V_g = volumen molar del gas a SPT (22.414 cm³/mol), m.w. = peso molecular del metal (a.m.u.), %M = % metal, %D = porcentaje de dispersión del metal (%).

El tamaño medio de cluster de Ir-Pt estimado a partir de la quimisorción de hidrógeno, se obtuvo empleando las ecuaciones (2) y (3)

$$MSA_m = S_f \times \frac{V_{ads}}{V_g} \times \frac{100\%}{\%M} \times N_A \times \sigma_m \times \frac{m^2}{10^{18} nm^2} \quad (2)$$

$$d = \frac{F_g}{\rho \times MSA_m} \times \frac{m^3}{10^6 cm^3} \times \frac{10^9 nm}{m} \quad (3)$$

Donde MSA_m= área de la superficie activa del metal por gramo de metal (m²/g_{metal}), N_A= número de Avogadro (6.023 x 10²³ moléculas/mol), σ_m =área transversal de un átomo del metal (nm), d= tamaño medio de cluster (nm), F_g= factor geométrico de los cristales (semiesferas=6), ρ =gravedad específica del metal (g/cm³).

2.4. Actividad Catalítica

La actividad catalítica fue medida en un reactor 4563Parr, a 250°C. La reacción de hidrogenación de tetralin (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) se llevó a cabo a 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 productos fueron analizados en un cromatógrafo HP 5890 Series II GC con columna HP-5.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de catalizadores

Los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo (0,4° < 2 θ < 6°) del soporte SBA-15 y del catalizador Ir-Pt-SBA-15 (x) se muestran en la Fig. 1. Este material muestra tres picos de difracción bien resueltos, el más intenso a 0,92° y dos picos con menor intensidad a 1,64° 1,90° 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 e Ir, reflejando una ligera disminución en el ordenamiento mesoporoso, aunque el parámetro de celda unidad (a0) 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.

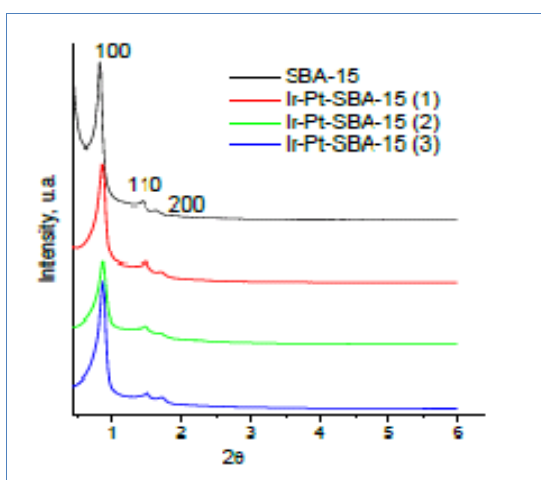


Figura 1 – XRD de SBA-15 e Ir-Pt-SBA-15.

Las imágenes TEM de los catalizadores Figs. 2(a)–(b) y Fig. 3, muestran la distribución del tamaño de partícula, que oscila de 2 a 8 nm, lo que indica que las partículas de metal en los catalizadores están 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. Este catalizador presentó partículas ligeramente más pequeñas que los otros catalizadores y también dio una mejor dispersión de partículas de metal (Tabla 1).

Tabla 1

Muestras	%Ir ^a	%Pt ^a	Area m ² /g	D% ^b	Clusters de Ir-Pt (nm)	
					H ₂ ^c	TEM ^d
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, ^c por quimisorción de hidrogeno; ^d por TEM.

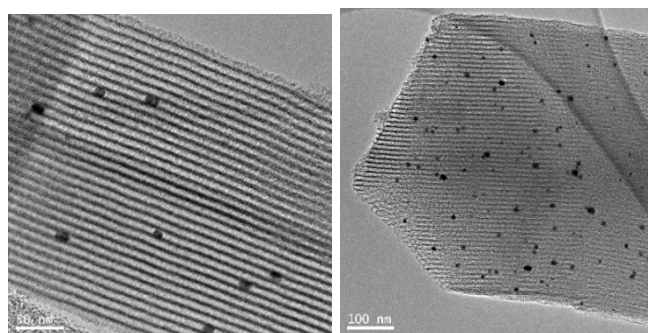


Figura 2 - (a) Ir-Pt-SBA-15(1) (b) Ir-Pt-SBA-15(3)

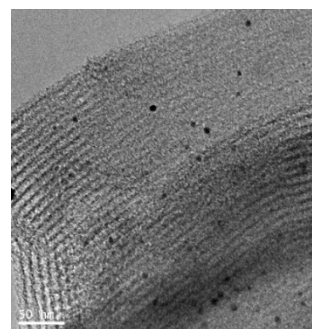


Figura 3 - Ir-Pt-SBA-15(2)

3.2. Actividad Catalítica

La actividad catalítica se comparó para los tres catalizadores sintetizados en la Figura 4. 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.

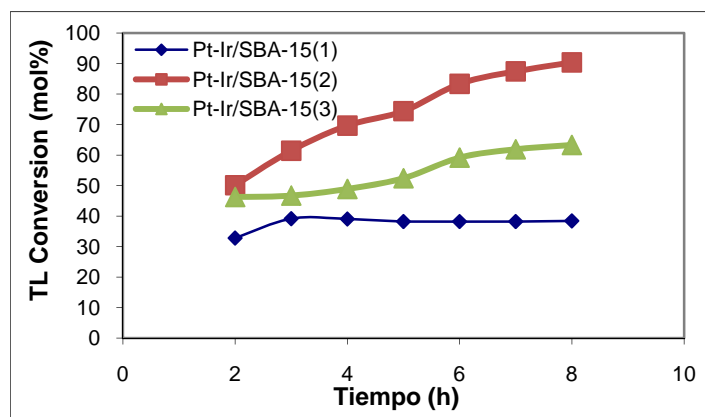


Figura 4 - Actividad catalítica en la hidrogenación de Tetralin: T=250°C, P=15 atm, gTL/gcat = 5

4. Conclusión

El catalizador de Pt-Ir-SBA-15(2) con la misma proporción de ambos metales obtuvo 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. Este es un estudio preliminar con el objetivo de encontrar la mejor relación entre ambos metales para luego ser utilizado en la apertura selectiva del anillo del decalín, en busca de aumentar el número de cetano de los productos.

REFERENCIAS

- [1] D. Kubička, T. Salmi, M. Tiitta, D. Yu. M., *Fuel* **88**, (2009) 366.
- [2] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Journal of Catalysis* **222**(2004) 65.
- [3] M. Santikunaporn, J. E. Herrera, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, E. L. Sughrue, *Journal of Catalysis* **228**, Issue 1 (2004) 100-113
- [4] A. Haas, S. Rabl, M. Ferrari, V. Calemma, J. Weitkamp, *Applied Catalysis A: General*, **425–426**, (2012), 97-109
- [5] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **304**, Issues 1–2 (2009) 77-84
- [6] S. A. D'Ippolito, V. M. Benitez, P. Reyes, M. C. Rangel, C. L. Pieck, *Catalysis Today*, **172**, Issue 1 (2011) 177-182
- [7] S. J. Ardakani, K. J. Smith, *Applied Catalysis A: General*, Volume **403**, Issues 1–2 (2011) 36-47
- [8] A. S. Rabl, A. Haas, D. Santi, C. Flego, M. Ferrari, V. Calemma, J. Weitkamp, *Applied Catalysis A: General* **400**, Issues 1–2 (2011) 131-141
- [9] J. Govindhakannan, K. C. Mouli, A. Phoenix, C. F. Fairbridge, A. K. Dalai, *Fuel*, **97** (2012) 400-410
- [10] K. Jaroszewska, A. Masalska, K. Bączkowska, J.R. Grzechowiak, *Catalysis Today*, **196** (2012) 110–118
- [11] N. Kumar, A. Lazuen, D. Kubicka, T. Heikkilä, V. P. Lehto, H. Karhu, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume **162** (2006) 401-408
- [12] V. Ponec, G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys 95*, Amsterdam: Elsevier, (1995) 734