



Hidrogenación de tetralin sobre Ir-Pt-SBA-15. Parte 2: Optimización por Diseño de Experimentos

Verónica A. Valles, Brenda C. Ledesma, Lorena P. Rivoira, Jorgelina Cussa, Oscar Alfredo Anunziata y Andrea Raquel Beltramone

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC) –Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba. Maestro López esq. Cruz Roja s/n. C. Universitaria. 5016 Córdoba, Argentina. E-mail: mponte@scdt.frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Iridio-Platino, SBA-15, tetralin, trans/cis, diseño de experimentos

Resumen

La Metodología Diseño de Experimentos - Superficie de Respuesta – se utiliza en este trabajo para modelar y optimizar 2 respuestas en la reacción de hidrogenación de tetralin a decalin usando un catalizador bimetálico Ir-Pt-SBA-15. En este estudio se analizó la influencia de la naturaleza del catalizador, la relación catalizador/sustrato y la temperatura de reacción como factores del diseño. Las respuestas analizadas fueron conversión a 3 y 5 horas. Las Superficies de Respuesta fueron obtenidas mediante un diseño Box-Behnken a fin de encontrar la mejor combinación de los distintos parámetros para optimizar el proceso. La metodología estadística aplicada indica que las conversiones más altas de ambas respuestas, a 3 y 5 horas, se obtienen trabajando en el siguiente rango: Catalizador: 1% Ir y 0.7-0.9 % (p/p) Pt; Relación: 17-19 g cat/ mol TL y Temperatura: 200-220°C.

Abstract

Experiment design-response surface methodology (RSM) is used in this work to model and optimize two responses in the hydrogenation of tetralin to decalin using bimetallic Ir-Pt-SBA-15 catalyst. In this study, we analyze the influence of the nature of the catalysts, the catalyst/substrate ratio and the temperature of the reaction as factors for the design. The responses analyzed were conversion at 3 h and at 5 h of reaction time. The response surfaces were obtained with the Box–Behnken Design, finding the best combination between the reaction parameters that allowed optimizing the process. By applying the statistic methodology, the higher levels of the two objective functions, Conversion at 3 h and at 5h, were obtained employing Catalyst: 1wt.% Ir and 0.7-0.9wt.% Pt; Relation: 17-19 g cat/mole TL and Temperature: 200-220°C.

Introducción

El diseño de experimentos estadístico es el proceso de planificación de un experimento para obtener los datos apropiados que pueden ser analizados por métodos estadísticos, para producir conclusiones concretas y válidas. [1-7] Una de las principales ventajas en la curva de respuesta es visualizar la respuesta para todos los niveles de los factores experimentales. El objetivo es seleccionar los niveles de las variables independientes que optimizan simultáneamente todas las respuestas. El diseño de experimento y la metodología de superficie de respuesta (RSM) se utiliza en este trabajo para modelar y optimizar dos respuestas (conversión a 3 horas y a 5 horas) en el proceso de

hidrogenación de tetralin a decalin sobre un catalizador bimetálico Ir-Pt-SBA15 con distinta fracción molar de los metales y distinta carga metálica total. En este estudio se aplicó un diseño de Box-Behnken con el fin de analizar la influencia de los siguientes factores: A: el catalizador, B: la relación catalizador/tetralin y C: la temperatura de la reacción. Las superficies de respuesta encuentran la mejor combinación entre los parámetros de reacción que permitan la optimización del proceso.

El objetivo final es encontrar la proporción óptima de cada metal con la mayor actividad y las mejores condiciones de reacción.

Experimental

Actividad Catalítica

Las reacciones de hidrogenación de tetralin fueron realizadas en un reactor Parr4563 a 15 atm de presión de hidrógeno y 360 rpm y a diferentes temperaturas. La alimentación consistió en una solución al 5% v/v de tetralin en dodecano. La cantidad de catalizador fue calculada en función de la relación catalizador/reactivo deseada. Los productos fueron analizados con un HP5890 Serie IIGC y una columna HP-5.

Los principales productos de la hidrogenación del tetralin fueron trans- y cis- decalin, la presencia de naftaleno fue insignificante, debido a que los experimentos se realizaron muy por debajo del equilibrio termodinámico donde el decalin parece ser no reactivo.

Diseño de Experimento – Superficie de Respuesta

Se aplicó un diseño de Box-Behnken para optimizar el proceso de hidrogenación de tetralin sobre Ir-Pt-SBA-15. Las variables (factores) estudiadas fueron:

- (A) Naturaleza del catalizador
- (B) Relación: masa de catalizador/ moles de tetralin
- (C) Temperatura de reacción,

Respuestas: conversión a 3 horas y a 5 horas de tiempo de reacción.

Los niveles fueron:

- (A) Catalizador: 1% de Iridio se mantiene fijo y % de Pt se varió entre 0.5, 0.75 and 1.
- (B) Relación: g cat/moles de tetralin: 28, 22 y 17 g/mol
- (C) Temperatura: 200, 225 y 250°C.

Resultados y discusión

El Diseño Box-Behnken [1] requiere 15 corridas experimentales. El procesamiento de los datos se efectuó mediante los programas estadísticos: Statgraphics y Statistica. La Tabla 1 muestra algunos datos relevantes.

Tabla 1. Diseño Box–Behnken, datos relevantes.

FACTORES			RESPUESTA
A: Catalizador	B: Relación	C: Temperatura	Conversión (3h)
0,5	22,727	200	68,915
1	28,3936	225	85,112
0,5	22,727	250	46,721
0,75	22,727	225	80,162

Respuesta: Conversión a 3 horas:

El análisis de la varianza (ANOVA) [8] investiga simultáneamente las diferencias existentes entre las medias de varias poblaciones y se puede considerar como un procedimiento para comparar si el tratamiento aplicado a las unidades experimentales ha modificado a la población de la cual se extrajo la muestra, de tal manera que ya no se tiene una, sino varias poblaciones. El ANOVA sub-divide la variabilidad de la conversión a 3 horas para cada efecto. Luego examina la significancia estadística para cada efecto comparando la media de cuadrados contra una estimación del error experimental.

El resultado obtenido por el análisis ANOVA se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis de la varianza (ANOVA) para la Conversión a 3 horas.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	G.l.	Cuadrado Medio	F-ratio	p-Valor
A: Catalizador	975.914	1	975.914	57.29	0.0006
B: Relación	19.823	1	19.823	1.16	0.3300
C: Temperatura	86.527	1	86.527	5.08	0.0739
AB	111.714	1	111.714	6.56	0.0506
AC	405.217	1	405.217	23.79	0.0046
BC	4.247	1	4.247	0.25	0.6387
Total error	85.167	5	17.033		
Total (corr.)	2501.560	14			

$R^2 = 96.5954\%$; $R^2(\text{ajustado para g.l.}) = 90.4672\%$.

En este caso, 2 efectos fueron significativamente diferentes de cero para un nivel de significación menor al 5 %. (ver p-valor en negrita en Tabla 2). Estos factores son: Catalizador y la interacción Catalizador-Temperatura. Con el nivel de significación menor al 10% dos efectos fueron significativos, estos son: Temperatura y la interacción Catalizador-Relación. El coeficiente de determinación R-Squared ajustado indica que el modelo explica el 90,47% de la variabilidad en la Conversión, lo que indica una buena significación del modelo.

Como podemos ver en la figura 1, los parámetros que producen los efectos más elevados son: Catalizador, la interacción Catalizador-Temperatura, la Temperatura y la interacción Catalizador-Relación.

El signo positivo en el efecto significa que el cambio desde el nivel inferior al superior implica un crecimiento en la conversión de C1, mientras que el signo negativo significa que el cambio desde el nivel inferior al superior implica un decremento en la respuesta.

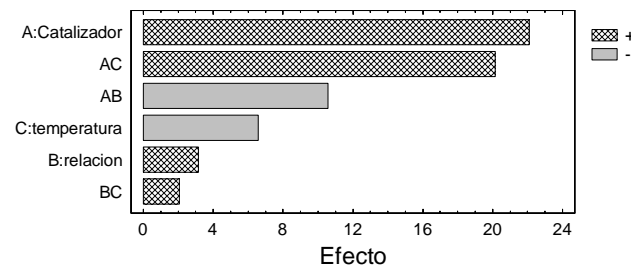


Figura 1. Grafico Pareto

Los gráficos de Superficies de Respuesta para la Conversión a 3 horas se muestran en la Figura 2.

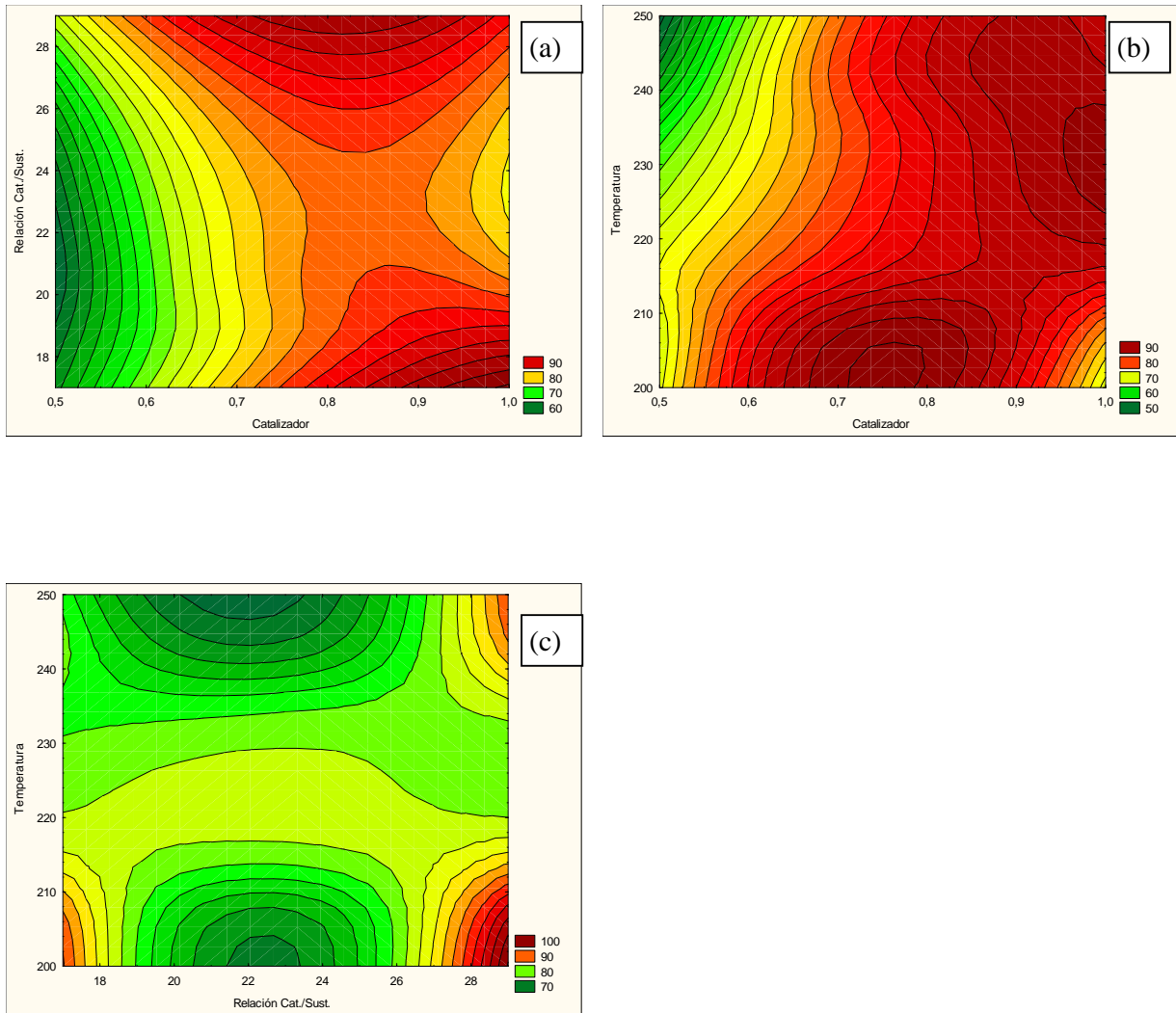


Figura 2. Superficies de respuestas ajustadas para la Conversión a 3 horas. Conversión como una función de: (a) Catalizador y Relación; (b) Catalizador y Temperatura; (c) Relación y Temperatura.

Respuesta: Conversión a 5 horas:

El análisis ANOVA para la conversión a 5 horas muestra que los factores significativos son similares a los resultados para la conversión a 3 horas, estos son: Catalizador, temperatura y la interacción Catalizador-Temperatura, con el nivel de significación menor al 5%. El coeficiente de determinación R-Squared ajustado indica que el modelo explica el 90,76% de la variabilidad en la Conversión, lo que indica una buena significación del modelo.

De los gráficos Superficie de respuesta ajustados para el diseño a 5 horas (no mostrados) podemos llegar a similares conclusiones que los obtenidos en la reacción a 3 horas.

Optimización.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la aplicación del diseño de experimento y las superficies de respuestas, proponemos como mejores condiciones de operación para la reacción con objeto de optimizar la conversión, los siguientes rangos de operación:

Catalizador: 0.7-0.9 % (p/p) Pt

Relación: 17-19 g cat/ molTL

Temperatura: 200-220°C

Con el fin de corroborar los resultados estadísticos realizamos nuevas valoraciones catalíticas y los resultados experimentales se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Conversión a 3 horas, en las condiciones óptimas de reacción.

Catalizador	Relación	Temperatura	Conversion a 3 h
0.7	17	210	89.25
0.8	19	210	91.83
0.9	18	220	93.71
0.8	18	200	95.01

Como puede verse, los resultados mostrados en la Tabla 3 permiten obtener los valores óptimos de las condiciones de reacción, basados en el análisis estadístico. Con estos datos alcanzamos elevadas conversiones a 3 horas.

Selectividad Trans/Cis

Cuando el átomo de hidrógeno en la posición 10 de este intermediario está orientada frente a la superficie, la hidrogenación del doble enlace da como resultado la formación de cis-decalin, debido a que la adición del hidrógeno al doble enlace es siempre syn (ambos átomos de H se añaden en el mismo lado). Por el contrario, cuando el átomo de hidrógeno en posición 10 está orientada de espaldas a la superficie, los resultados de adición de hidrogenación syn permite la formación de trans-decalin. Una de las complicaciones en el análisis de la selectividad cis/trans es la reacción de isomerización del cis al trans decalin, lo que favorece en gran medida la formación de trans y que también ocurre en los metales. De acuerdo a estudios previos la conversión de cis-decalin puro es más selectiva a productos de Ring opening, con lo que se logra un aumento en el número de cetano en el Diesel [9].

Es importante entonces encontrar las condiciones óptimas para alcanzar una alta selectividad a cis-decalin. En los 15 experimentos realizados se encontró que la relación trans/cis decalin fue prácticamente constante con el aumento de la conversión. Si bien no se realizó un diseño de experimentos para optimizar la relación trans/cis, se utilizará un plot de contorno para ver con mayor claridad el efecto de las variables en la relación trans/cis. La figura 3 muestra la conversión a 3 h (obtenida de los 15 experimentos, donde se varió el catalizador, la relación cat./sustrato y la temperatura, simultáneamente) en función del catalizador y la temperatura. Los bajos valores obtenidos de la relación trans/cis indican una alta selectividad a cis-decalin. El mínimo valor de 0.3 fue obtenido con el catalizador con menor % de Platino, si bien el platino mejora la actividad de hidrogenación del iridio, también favorece la formación del trans decalin, la formación de cis-decalin fue favorecida a menores temperaturas y conversiones, esto puede deberse a que con la temperatura aumenta la velocidad de la reacción paralela de isomerización del cis al trans decalin.

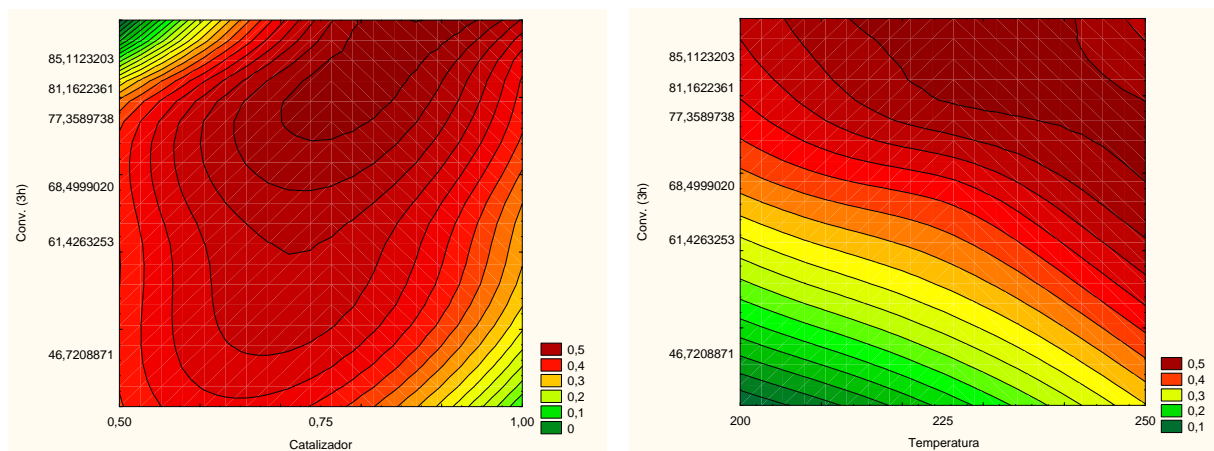


Figura 3: Relación Trans/Cis como función de (a) Conversión a 3 horas y Catalizador (b) Conversión a 3 horas y Temperatura.

Conclusiones

Se empleó un diseño de experimento con el fin de optimizar la conversión de tetralin a decalin en condiciones suaves de reacción utilizando un catalizador bimetálico Ir-Pt soportado sobre una matriz mesoporosa de gran área superficial. Según la metodología estadística aplicada en este trabajo, se identificaron las mejores condiciones de operación. Los valores más altos de conversión se alcanzaron aplicando esta metodología.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET Argentina, PIP N° 112-200801-00388 (2009-2014).

Referencias

- [1] G.E.P. Box, K.B. Wilson, *Journal of the Royal Statistical Society Series B* 13 (1951) 1.
- [2] R.A. Fisher, *The Design of Experiments*, 2nd ed., 1937.
- [3] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 1991.
- [4] S. Ferreira-Dias, A.C. Correia, F.O. Baptista, M.M.R. da Fonseca, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 11 (2001) 699.
- [5] O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, J. Cussa, *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 77.
- [6] G. Du, Y. Yang, W. Qiu, S. Lim, L. Pfefferle, G.L. Haller, *Applied Catalysis A: General* 313 (2006) 1.
- [7] M. Sen, H.S. Shan, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2007, p. 2317.
- [8] R.O. Kuehl. *Design of experiments*. 2nd ed. Duxbury. (2000).
- [9] S.A. Kishore Kumar, M. John, S.M. Pai, Y. Niwate, B.L. Newalkar, *Fuel Processing Technology* 128 (2014) 303.

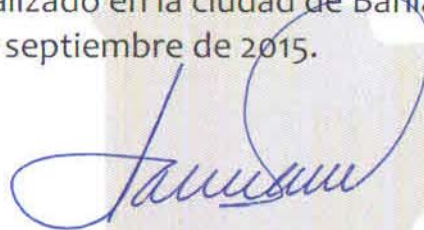
Certificamos que el trabajo

*“Hidrogenación de tetralin sobre Ir-Pt-SBA-15. Parte 2:
Optimización por Diseño de Experimentos.”*

cuyos autores son

*V.A. Valles, B.C. Ledesma, L.P. Rivoira,
J.Cussa, O. Anunziata, A. Beltramone.*

ha sido presentado bajo la modalidad POSTER en el XIX Congreso Argentino de Catálisis y VIII Congreso de Catálisis del Mercosur realizado en la ciudad de Bahía Blanca, Argentina, entre los días 21 y 23 de septiembre de 2015.



Dr. Daniel E. Damiani

Presidente del Comité Organizador
y de la Sociedad Argentina de Catálisis



Dr. Alfredo Juan

Presidente del Comité Científico

XIX CAC &
VIII MERCOCAT
21-23 Septiembre 2015
BAHÍA BLANCA

