

## CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE Ir, Pt Y Rh, MONO Y BIMETÁLICOS, SOPORTADOS EN $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA APERTURA DE ANILLO DE DECALINA.

Rosas, Santiago Miguel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) (FIQ - UNL, CONICET)

Director/a: Benítez, Mónica Viviana  
Codirector/a: D'Ippolito, Silvana Andrea

Área: Ingeniería

### INTRODUCCIÓN

El diésel se utiliza como combustible en diversos medios de transporte y, en Argentina, ha tenido una demanda creciente en los últimos años. Por esto, el tratamiento y mejora de la fracción de "light cycle oil" (LCO), el cual tiene alto contenido de poliaromáticos, es de interés comercial para su incorporación al pool diésel. A escala laboratorio, se utilizan como modelo moléculas simples, representativas del LCO, tales como la decalina ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ , decahidronaftaleno). Se busca la apertura selectiva de anillo nafténico (SRO), mediante la ruptura de enlaces carbono-carbono endocíclicos sin pérdida en el número de carbonos. Se han postulado mecanismos de reacción variados para la reacción de decalina, se ha observado que algunas de las reacciones que ocurren son: isomerización esquelética de la decalina, apertura de los isómeros y craqueo de las cadenas alquílicas laterales en estos productos de apertura. Para este proceso se utilizan catalizadores bifuncionales, ya que se requiere de ambas funciones, metal y ácida. Para obtener alta actividad de los catalizadores en SRO de decalina y selectividad a productos de apertura (*ring opening*, RO), se requiere una acidez adecuada (cantidad y tipo de sitios) y la presencia de metales nobles (Moraes et al., 2013).

### OBJETIVOS

En este trabajo se estudia el comportamiento de catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos de Ir, Pt y Rh, soportados en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nombre comercial SIRAL) con el fin de optimizar los productos de apertura de anillo de decalina.

### EXPERIMENTAL

El soporte SIRAL 70 ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con 69,2%  $\text{SiO}_2$ ) fue calcinado a 450°C por 4h. Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación. Se agregó una solución acuosa de HCl 0,2M al soporte y se dejó en reposo por 1h. Luego se adicionaron los precursores metálicos de forma tal de obtener 1% en peso de metales, con una relación atómica unitaria en los catalizadores bimetálicos. La impregnación de los precursores metálicos se realizó en agitación durante 1h, y luego se obtuvo polvo seco. Las muestras se dejaron en estufa a 110°C por una noche. Posteriormente se calcinaron en aire a 300°C 4h y se redujeron en  $\text{H}_2$  a 500°C 4h. Los catalizadores obtenidos se designan: 1Ir, 1Pt, 1Rh, Ir-Pt y Rh-Pt.

Título del proyecto: "Desarrollo de catalizadores bimetálicos para apertura selectiva de anillos nafténicos para aumentar la producción y calidad de combustibles diésel"

Instrumento: Proyecto PIP

Año convocatoria: 2014-2018

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Silvana Andrea D'Ippolito – Viviana Mónica Benítez

Los catalizadores fueron caracterizados mediante:

**Espectroscopia de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES):** para determinar el contenido metálico y de cloro.

**Desorción de piridina (Py) a temperatura programada (TPD-Py):** a fin de determinar la distribución de sitios ácidos y la acidez total de los catalizadores. Se utilizaron 100mg de catalizador. Las muestras se impregnaron con exceso de Py, se secaron hasta polvo seco a temperatura ambiente. En primer lugar, se eliminó la piridina fisisorbida en flujo de N<sub>2</sub> (30ml min<sup>-1</sup>, 110°C por 1h). Las experiencias se realizaron hasta 650°C (β=10°C min<sup>-1</sup>). La Py desorbida se midió conectando la salida de los gases del reactor a un metanador y a un detector FID.

**Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP):** empleada como reacción test para obtener información acerca de la función metálica. Se realizó en flujo de H<sub>2</sub> (36cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Las muestras de 80mg de catalizador se redujeron in situ por 1h, a 500°C. Las condiciones de reacción fueron: temperatura =250°C, presión = 0.1MPa, caudal de ciclopentano (CP)=0,483cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, la misma se llevó a cabo durante 2h. Los productos de reacción se analizaron en un GC Thermo Scientific Trace 1300, con una columna Phenomenex ZB-1, en línea con sistema de reacción.

**Apertura selectiva de decalina (SRO):** la reacción se llevó a cabo en un reactor batch de acero inoxidable en el cual se colocó 1g de catalizador junto a 25 ml de decalina (mezcla *cis* y *trans*, relación=1). Se trabajó a dos temperaturas distintas: 300°C y 325°C, en H<sub>2</sub> con una presión total 3MPa, agitación de 1360 rpm, por 6h. Las muestras líquidas recuperadas al final de la reacción fueron analizadas mediante GC Thermo Scientific Trace 1300, con una columna Phenomenex ZB-5. La identificación de los productos se realizó por GC-MS en un espectrómetro de masas Saturno 2000 acoplado a un GC Varian 3800 utilizando la misma columna GC.

## RESULTADOS

El contenido metálico y de cloro de los catalizadores se presenta en la Tabla 1. Se observa que la diferencia entre el contenido metálico real y el teórico no supera al 26%.

**Tabla 1:** Resultados obtenidos por ICP/AES, sitios ácidos totales por TPD-Py, conversión de CP a 5 min de reacción.

Catalizador	(ICP/AES) (% en peso)		(TPD-Py)	(HCP)
	Cl	Metales	Sitios Ácidos (μmol(Py) g <sup>-1</sup> )	Conversión (%)
1Ir	0,99	Ir: 0,74	1199,8	92,5
1Pt	0,9	Pt: 0,77	1508,9	6,2
1Rh	1,13	Rh: 1,00	1505,7	85,6
Ir-Pt	0,96	Ir: 0,47 Pt:0,28	1412,8	59,7
Rh-Pt	0,69	Rh: 0,35 Pt:0.53	1128,7	6,1

La Figura 1 muestra los perfiles de TPD-Py obtenidos para los catalizadores estudiados. Casi todos presentan dos áreas de desorción, una a bajas temperaturas entre 150 - 300°C y otra a altas temperaturas en el rango 410 - 600°C. Los picos de desorción de piridina de los catalizadores 1Ir y 1Pt se encuentran a mayores temperaturas que el obtenido para 1Rh. Consecuentemente los sitios ácidos de los primeros catalizadores son más fuertes. Los catalizadores bimetalicos muestran perfiles intermedios a los

correspondientes monometálicos. La acidez total de los catalizadores (Tabla 1) presenta el siguiente orden: 1Pt≈1Rh>Ir-Pt>1Ir>Rh-Pt.

La hidrogenólisis de ciclopentano (HCP) requiere ensambles grandes de partículas metálicas. Si la dispersión metálica es alta, la conversión es baja. En la Tabla 1 se observan los resultados de HCP. Los catalizadores 1Ir y 1Rh tienen alta actividad hidrogenolítica, mientras que el catalizador 1Pt es notablemente menos activo. En los catalizadores bimetálicos, la adición de platino disminuye la actividad hidrogenolítica.

Los productos de la reacción de decalina son numerosos, para facilitar el análisis, se agruparon de acuerdo al criterio utilizado en un trabajo previo (D'Ippolito et al., 2017) en los siguientes grupos de productos: craqueo (PC), contracción de anillo (RC), apertura de anillo (RO, C10) y deshidrogenados (PD).

En la Figura 2 se observa que la conversión de decalina es superior al 50% para todos los catalizadores evaluados a 325°C, considerablemente más alta que la obtenida a 300°C. En la Figura 3 se presenta el rendimiento a *cis* y *trans* decalina al finalizar la reacción a cada una de las temperaturas de trabajo. A ambas temperaturas se evidencia un consumo preferencial del isómero *cis* (más reactivo debido a que posee un sustituyente axial en cada anillo) sobre el *trans*. El primero reacciona más fácilmente a productos RO, mientras que el *trans* tiende a producir PC.

En la Figura 4 se presentan los rendimientos luego de 6h de reacción de SRO de decalina, de acuerdo a los cuatro grupos de productos mencionados anteriormente. En concordancia con los bajos rendimientos a *cis* decalina, predominan los productos RO a ambas temperaturas. Los bajos rendimiento a PD obtenidos son una ventaja importante dado que estos productos son precursores de coque, y esto produce la desactivación de los catalizadores. Otra ventaja de los catalizadores estudiados es que presentan bajos rendimientos a PC. Los mismos aumentan con la temperatura, y son particularmente significativos en los bimetálicos.

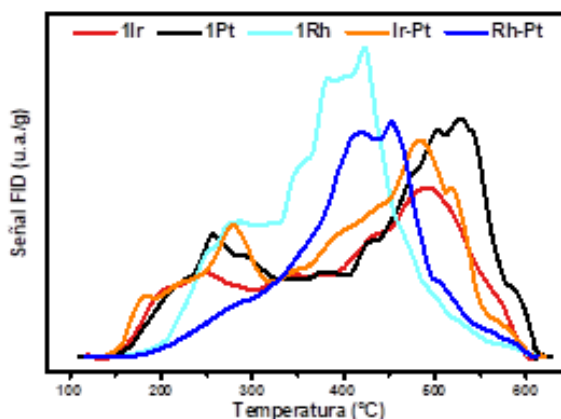


Figura 1 Perfiles de TPD de piridina.

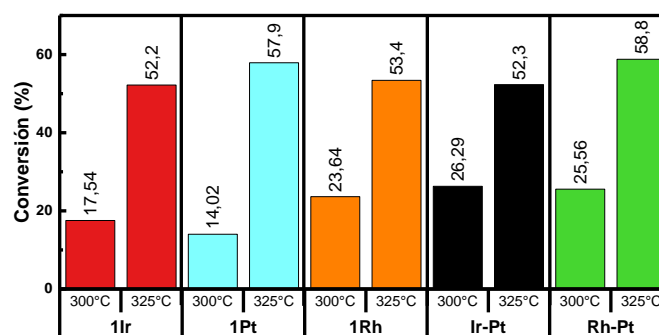


Figura 2: Conversión en SRO de decalina a 300 y 325°C.

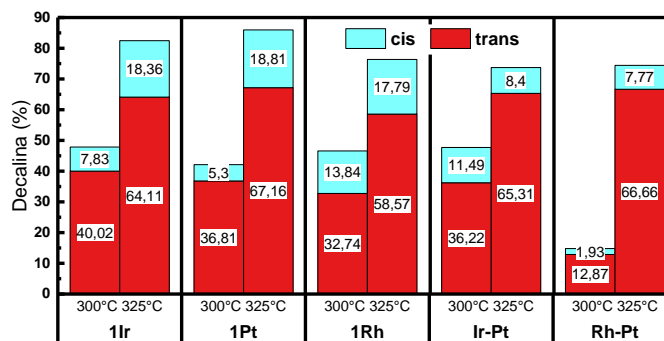


Figura 3: Rendimiento a *cis* y *trans* decalina luego de 6h de reacción de SRO de decalina a 300 y 325°C.

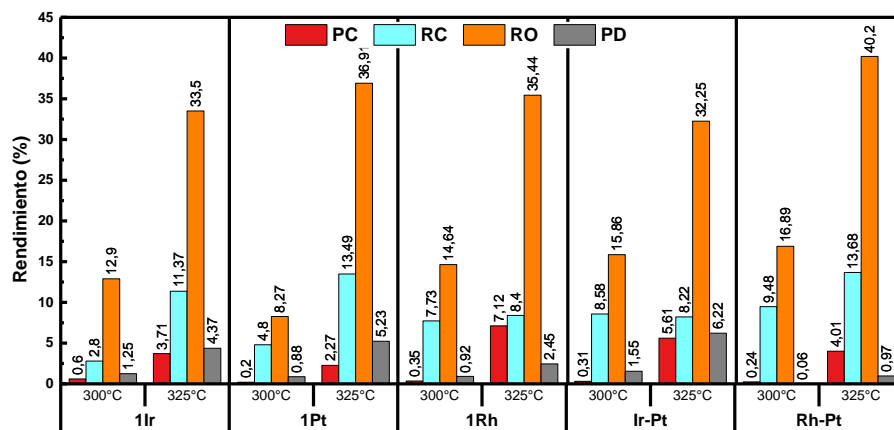


Figura 4: Rendimientos a grupos de productos en la reacción de SRO de decalina a 300 y 325°C.

## CONCLUSIONES

En este trabajo, se estudió la influencia de tres metales nobles: Ir, Pt y Rh, sobre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SIRAL 70) en la reacción de apertura de anillo de decalina a 300°C y 325°C. Se evaluaron catalizadores mono y bimetálicos Ir-Pt y Rh-Pt con 1% en peso de contenido metálico total. La acidez total determinada para todos los catalizadores fue similar, aunque la distribución de sitios ácidos fue variable, observándose para el 1Rh sitios ácidos de menor fuerza. En la reacción de HCP, se obtuvieron altas conversiones para los catalizadores de Ir y Rh, debido al alto carácter hidrogenolítico de los mismos. Los catalizadores estudiados en apertura de decalina presentaron mayor conversión a 325°C, predominando los productos de RO. El catalizador Rh-Pt presentó el mejor desempeño, alcanzando un rendimiento a productos de apertura de 40,2% a 325°C; mientras que el catalizador Ir-Pt presentó un comportamiento intermedio entre los monometálicos de Ir y Pt.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- D'Ippolito, S. A., Ballarini, A. D., & Pieck, C. L. 2017. Influence of Support Acidity and Ir Content on the Selective Ring Opening of Decalin over Ir/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Energy & Fuels*, 31 (5), 5461–5471.
- Galadima, A., & Muraza, O. 2016. Ring opening of hydrocarbons for diesel and aromatics production: Design of heterogeneous catalytic systems. *Fuel*, 181, 618–629.
- Moraes, R., Thomas, K., Thomas, S., Van Donk, S., Grasso, G., Gilson, J.-P., & Houalla, M. 2013. Ring opening of decalin and methylcyclohexane over alumina-based monofunctional WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 286, 62–77.