

CARMEN  
BLANCO DELGADO<sup>1</sup>  
VESNA R. KRSTIĆ<sup>2</sup>  
CARMEN PESQUERA  
GONZALEZ<sup>1</sup>  
FERNANDO  
GONZÁLEZ MARTINEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Química Inorgánica,  
Universidad de Cantabria,  
Santander, España

<sup>2</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju  
Bor, Bor, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 666.322:66.097.3:547

DOI: 10.2298/HEMIND100906066D

## MODIFIKOVANI BENTONIT SA PILARIMA (PILC's) PRIMENJEN U KATALIZI

*U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja sposobnosti novog materijala, pilarima modifikovanog bentonita (PILC's), sintetisanog od osnovnog materijala bentonita, kao nosača katalizatora na bazi Rh ili Rh-Sn. Katalizatori na bazi Rh sintetisani su redukcijom na atmosferskom pritisku koristeći organometalni kompleks Rh. Ispitana je mogućnost adsorbovanja aktivne faze u zavisnosti od prirode sintetisanih nosača katalizatora. Katalizatori su testirani korišćenjem reakcije hidrogenacije krotonaldehida u gasnoj fazi na atmosferskom pritisku. Analizirani su efekti različitih parametara koji utiču na formiranje produkata katalitičke reakcije, kao što su temperatura redukcije metala, različite temperature katalitičke reakcije i dodatak Sn katalizatoru kao promotora. Prirodni bentonit kao i sintetisani PILC's materijali pokazali su se kao adekvatni nosači Rh i Rh-Sn. Dodatak Sn kao promotora katalizatoru menja selektivnost katalitičke reakcije u pravcu formiranja krotil alkohola u reakciji hidrogenacije krotonaldehida.*

Modifikovani bentonit, PILC's (pillared interlayer clays), sintetizuje se interakcijom katjona prisutnih u interlamelarnom sloju prirodnog bentonita sa neorganskim polioksokatjonima. Posle kalcinacije, polioksokatjoni formiraju odgovarajuće okside koji se ponašaju kao „stubovi“ (pilari) između lamela bentonita [1–3]. Na slici 1 dat je šematski prikaz transformacije strukture prirodnog bentonita i promena interlamelarnog rastojanja u modifikovanom bentonitu.

Prirodni bentonit kao i pilarima modifikovani, PILC's, pogodni su materijali za ugradnju aktivne faze, i na taj način se mogu dobiti bifunkcionalni katalizatori. Radi bolje efikasnosti, bifunkcionalnim katalizatorima pogoduje veća kiselost sintetisanih nosača katalizatora, kao i odgovarajuća ponašanja metala, na primer u prisustvu promotora. Karakteristike prirodnog bentonita su: adekvatna termička stabilnost, odgovarajuća specifična površina i velika zapremina pora. Novoformirani materijal sa pilarima, PILC's, ima veću termičku stabilnost i veću kiselost. Jedna od primena novosintetisanih bentonita sa pilarima, PILC's, jeste nosač katalizatora, s obzirom na to da su fizički i hemijski rezistentni, a kao materijali lako dostupni i jeftini [1,2].

Reakcija koja je od velikog značaja, kako za laboratorijska istraživanja, tako i za industrijske procese, jeste hidrogenacija nezasićenih  $\alpha,\beta$ -aldehida. Jedan od dobro poznatih molekula iz ove grupe je but-2-enal, nazvan krotonaldehid ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ ). Hidrogenacija krotonaldehida ostvaruje se pomoću katalizatora sintetisanih od aktivnog dela i nosača. Kao aktivni deo obično se koriste plemeniti metali kao što su Pt, Au, Ni,

Rh, dok se kao nosači najčešće koriste bentoniti, zeoliti, nano materijali i aktivni ugalj. Ova reakcija ima veliku i važnu primenu u industriji, zato što je uključena u mnogobrojne procese u farmaciji, agrohemiji, kao i u sintezi vitamina, mirisa i ukusa. Hidrogenacijom krotonaldehida mogu se dobiti ugljovodonici, zasićeni aldehidi i zasićeni i nezasićeni alkoholi. Ovaj molekul je interesantan jer sadrži dve dvostruke veze, olefinsku ( $\text{C=C}$ ) i karbonilnu ( $\text{C=O}$ ). Reakcija hidrogenacije krotonaldehida može se odvijati u dva paralelna pravca: 1) hidrogenacija karbonilne grupe, koja dovodi do stvaranja krotil alkohola (but-2-en-1-ol) i 2) hidrogenacija olefinske grupe koja dovodi do formiranja butanala. U selektivnoj hidrogenaciji kako krotonaldehida, tako i ostalih molekula iz grupe nezasićenih  $\alpha,\beta$ -aldehida, važno je stvoriti uslove za hidrogenaciju  $\text{C=O}$  veze, dok je poželjno da istovremeno  $\text{C=C}$  veza ne bude aktivirana. Da bi se obezbedila selektivna hidrogenacija sintetišu se katalizatori koji najbolje mogu da posluže ovoj svrsi i daju veći doprinos formiranja nezasićenih alkohola. Hidrogenacija krotonaldehida pomoću katalizatora na bazi Pt i Rh obično dovodi do 100% selektivnosti u pravcu formiranja butanala, a da bi se postigla selektivnost u pravcu formiranja krotil alkohola, potrebno je modifikovati ponašanje metala. Radi rešavanja ovog problema, na ovoj reakciji i reakcijama hidrogenacije molekula u kojima su prisutne obe dvostruke veze ( $\text{C=C}$  i  $\text{C=O}$ ), dosta se radilo poslednjih godina [4–7].

U ovom radu ispitivana je sposobnost novih katalizatora sačinjenih od PILC's modifikovanog bentonita i Rh ili Rh-Sn. Analizirana je aktivnost i selektivnost reakcije hidrogenacije krotonaldehida u gasnoj fazi, na atmosferskom pritisku. Istovremeno praćen je mogući elektronski efekat Sn i uticaji različitih parametara na proizvod hidrogenacije krotonaldehida. Paralelno, radi upoređivanja rezultata, korišćen je prirodni (nemodifikovani) bentonit i komercijalni silicijum-dioksid kao nosač katalizatora.

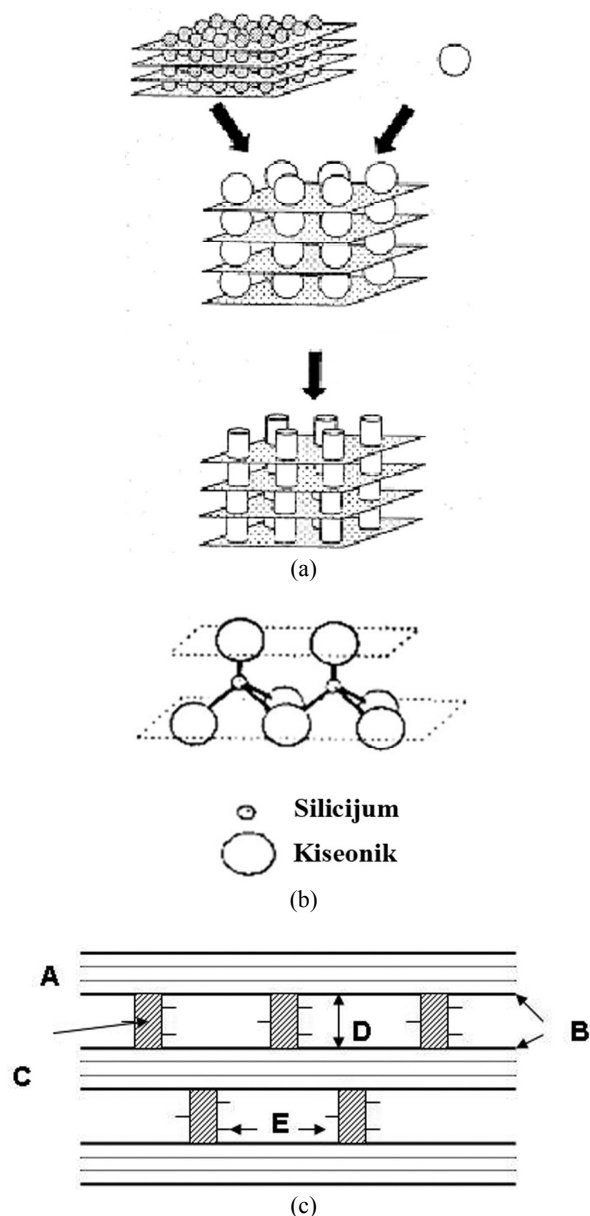
Autori za prepisku: C.B. Delgado, Universidad de Cantabria, Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Spain i V.R. Krstić, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 33, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: blancoc@unican.es (C.B. Delgado);

vesna.krstic@irmbor.co.rs (V.R. Krstić)

Rad primljen: 6. septembar 2010.

Rad prihvaćen: 5. novembar 2010.



Slika 1. Šematski prikaz obrazovanja PILC's strukture (a i b); c) A – lamele bentonita, B – međulamelarno rastojanje, C – pilar, D – visina pilara i E – rastojanje između pilara. Figure 1. Schemes: PILC's formation (a and b); c) A – clay lamella, B – interlamellar distance, C – pillar, D – pillar height and E – inter pillar space.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Osnovni bentonit od koga su sintetisani nosači sa pilarima, PILC's, jeste montmorionit iz Wyoming-a sa Univerziteta Missouri, Kolumbija, SAD. Ovaj bentonit karakterišu: specifična površina,  $S_{BET} = 33 \text{ m}^2/\text{g}$ , kapacitet izmene katjona, koji se definiše kao miliekvivalent (meq) katjona koje je moguće izmeniti u 100 g bentonita,  $CCC = 130 \text{ meq}/100 \text{ g}$ , i 87% sadržaja montmorionita. Radi upoređivanja rezultata, kao nosači katalizatora korišćeni su prirodni bentonit na kome nije izvršena

promena (koji će dalje u radu biti označen sa Wy) i komercijalni  $\text{SiO}_2$ , proizvođača Sigma, čija je specifična površina  $S_{BET} = 390 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Počevši od osnovnog bentonita Wy, sintetizovan je materijal sa pilarima od Al koristeći komercijalni Locrón ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ ), proizvođača Hoechst, koji je rastvoren u određenoj količini destilovane vode, kako bi se dobila koncentracija  $\text{Al}^{3+}$  od 0,1 M. Korišćene su odgovarajuće količine  $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  da bi se dobili molarni odnosi Ce/Al i La/Al od 1/25 i 1/5. Da bi se učvstili pilari od Al, Ce/Al i La/Al u bentonitu, novi materijal je kalcinisan na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 2 h [8]. Novi materijali su nazvani Wy Al (bentonit sa pilarima od Al) i Wy La/Al (1/25), Wy Ce/Al (1/25), Wy La/Al (1/5) i Wy Ce/Al (1/5) (bentoniti sa mešovitim pilarima gde je u zagradi naznačen atomski odnos La i Ce u odnosu na Al).

Ovako sintetisani PILC's materijali, kao i osnovni Wy i komercijalni  $\text{SiO}_2$ , korišćeni su kao nosači katalizatora na bazi Rh (1%), čija se sinteza vrši metodom adsorpcije u rastvoru, u jonoizmenjivačkoj sredini, koristeći organometalni kompleks Rh kao što je  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]\text{ClO}_4$  (gde je NBD = norbornadijen i  $\text{Me}_2\text{CO} = \text{acetone}$ ). Katalizatori su sintetisani na sobnoj temperaturi, atmosferskom pritisku i u acetonskoj sredini. Sn kao promotor se dodaje katalizatorima metodom impregnacije u obliku acetata u različitim procentima [3,8].

Nosači katalizatora i katalizatori su karakterisani različitim instrumentalnim tehnikama. Specifična površina nosača katalizatora,  $S_{BET}$ , određena je adsorpciono-desorpcionom izotermom  $\text{N}_2$  na 77 K korišćenjem uređaju Micrometrics ASAP-2010, V2.0. Strukturna karakterizacija određena je rendgenskom strukturnom analizom na difraktometru Philips 1610 sa  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ),  $U = 40 \text{ kV}$  i  $I = 25 \text{ mA}$ . Kiselost je određena pomoću hemisorpcije amonijaka koristeći uređaj Micrometrics ASAP-2010 i/ili adsorpcijom-desorpcijom piridina pomoću DRIFTS, Perkin-Elmer 2000, sa katalitičkim kućištem koje omogućava rad u gasnoj atmosferi i na različitim temperaturama. Katalizatori su testirani reakcijom hidrogenacije krotonaldehida u gasnoj fazi, u mikroreaktoru sa fiksiranom poroznom pločicom, na atmosferskom pritisku, korišćenjem on-line gasnog hromatografa Perkin-Elmer, opremljenog detektorom FID i hromatografskom kolonom 15% DEGS-PSWHP-80/100.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Analizom rezultata teksturalnih parametara sintetisanih nosača, tabela 1, dobijenih pomoću adsorpcione izoterme  $\text{N}_2$  na 77 K, zapaža se da je specifična površina BET i zapremina mikropora znatno veća, u poređivanju sa prirodnim bentonitom. Pored toga, zapaža se da je interakcija oligomera u nosačima katalizatora sa pilarima

Tabela 1. Specifična površina,  $S_{BET}$ , i teksturalni parametri nosača katalizatora ( $V_{\mu}$  pore – zapremina pora,  $V_{total}$  pore – ukupna zapremina pora,  $d$  – međupljosno rastojanje)

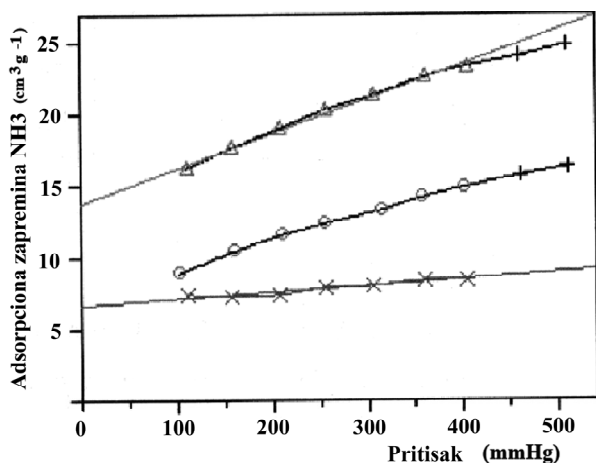
Table 1. Specific area,  $S_{BET}$ , and textural parameters for supports ( $V_{\mu}$  pore – volume of pore,  $V_{total}$  pore – total volume of pore,  $d$  – interlayer spacing)

Nosač katalizatora	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\mu}$ pore, cm <sup>3</sup> /g	$V_{total}$ pore, cm <sup>3</sup> /g	$d$ / Å
Wy <sup>a</sup>	33	0,003	0,042	13,4
Wy Al <sup>b</sup>	255	0,080	0,173	18,2
Wy La/Al(1/25)	377	0,147	0,223	25,2
Wy Ce/Al(1/25)	335	0,154	0,218	23,9
Wy La/Al (1/5)	383	0,207	0,293	24,2
Wy Ce/Al (1/5)	327	0,164	0,238	24,2

<sup>a</sup>Priradni bentonit; <sup>b</sup>modifikovani bentonit sa pilarima od Al. Ostali nosači su sintetisani sa mešovitim pilarima

povećala prostor između lamela i da je rastojanje između lamela kod nosača sa mešovitim pilarima od La/Al (1/25) nešto veće nego kod Ce/Al(1/25), tabela 1.

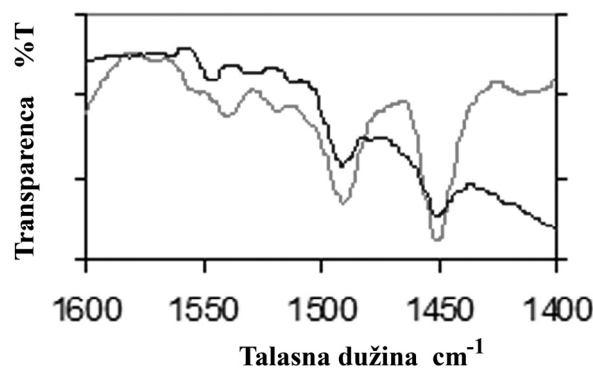
Ispitivanjem hemisorpcione izoterme amonijaka pomoću Micrometrics ASAP-2010, slika 2, kao i IR spektra adsorpcije-desorpcije piridina pomoću DRIFTS, slika 3, pokazano je da i sintetisani nosači sa pilarima, kao i katalizatori poseduju Bronsted-ove i Lewis-ove kiseline. Na slici 2 gornja linija predstavlja količinu amonijak koji je fizisorbovan i hemisorbovan. Srednja linija na istoj slici predstavlja samo fizisorbovan amonijak, dok donja linija daje rezultat hemisorbovanog amonijaka kao razliku predhodne dve linije. Zapaženo je da je kiselost veća kod mešovitih pilara i da Wy–Ce/Al poseduje veću kiselost od Wy–La/Al.



Slika 2. Hemisorpciona izoterma amonijaka za nosač katalizatora sa pilarom od Wy–Ce/Al (1/25).  
Figure 2. Isoterm of chemisorption of ammonia for the sample of Wy–Ce/Al(1/25).

U tabeli 2 prikazani su rezultati apsorpcije Rh u nosačima prirodnog i modifikovanog bentonita, kao i komercijalnog silicijuma. Zapaža se da nosači prirodnog i modifikovanog bentonita, apsorbuju približno 100% Rh, dok komercijalni silicijum apsorbuje svega 43%. Takođe, u istoj tabeli, prikazani su i rezultati metalne disperzije i veličine čestica, sintetizovanih katalizatora pri-

likom redukcije na 300 i 500 °C. Analiza redukcije katalizatora na 300 °C, pokazuje da su čestice Rh nanometarskih veličina. U slučajevima gde je Sn dodat kao promotor katalizatoru, disperzija Rh je veća na temperaturi redukcije od 500 °C. U svim slučajevima priroda i karakteristike sintetisanih materijala, korišćenih kao nosači katalizatora, određuju disperziju Rh i kapacitet apsorpcije metala.



Slika 3. IR spektri adsorpcije piridina: — nosač katalizatora Wy Al i katalizator — Rh/Wy Al.  
Figure 3. IR of adsorption of pyridine: — support Al Wy and — catalyst Rh/Al Wy.

Svi katalizatori na bazi Rh na nosačima sa pilarima, PILC's pokazuju povišenu aktivnost hidrogenacije krotonaldehida na relativno niskim temperaturama. Kod svih katalizatora, selektivnost je u pravcu formiranja butanala, nezavisno od temperature redukcije metalne faze. Veća selektivnost se zapaža kod katalizatora Rh/Wy–Al (~11%) na većoj temperaturi redukcije katalizatora, 500 °C, i na temperaturama reakcije hidrogenacije krotonaldehida od 220 i 240 °C, tabela 2. Ovaj katalizator poseduje disperziju mnogo manju u poređenju sa ostalim katalizatorima, i u saglasnosti je sa podacima iz literature gde je pokazano da je hidrogenacija krotonaldehida osetljiva na strukturu metala i kompletnija je kada su čestice metalne faze veće [9,10]. Sa druge strane Wy–Al je nosač katalizatora sa većom kiselošću tipa Lewis i ovi centri omogućavaju lakše uključivanje krotonaldehida preko dvostruke karbonilne veze C=O [10].

Tabela 2. Karakteristike katalizatora i katalitičko ponašanje na temperaturi reakcije od 240 °C  
 Table 2. The characteristics of catalysts and catalytic behavior at reaction temperature of 240 °C

Katalizator	Apsorbovani Rh, %	$D^a$ / %		$d^b$ / nm		$C^c$ / %	$S^d$ / %
	–	Temperatura redukcije, °C					
		300	500	300	500	500	
Rh / Wy	99	41	34	2,7	3,2	100	0,0
Rh 1.7 Sn / Wy	56	59	5	1,8	21,8	1,7	0,1
Rh / Wy Al	96	18	8	5,9	13,4	31,3	10,8
Rh 1.7 Sn / Wy Al	94	54	72	3,8	1,5	13,0	27,7
Rh/Wy La/Al (1/25)	97	54	52	2,0	2,1	19,1	0,1
Rh 0.5 Sn/Wy La/Al (1/25)	98	47	69	2,3	1,6	4,0	4,8
Rh 1.7 Sn/Wy La/Al (1/25)	92	78	99	1,4	1,1	10,1	20,2
Rh 1.7 Sn/Wy La/Al (1/5)	97	82	89	1,3	1,2	5,4	25,2
Rh/Wy Ce/Al (1/25)	99	83	52	1,3	2,1	98,2	0,0
Rh 0.5 Sn/Wy Ce/Al (1/25)	95	80	99	1,4	1,1	42,4	7,1
Rh 1.7 Sn/Wy Ce/Al (1/25)	92	70	82	1,6	1,3	5,5	11,7
Rh 1.7 Sn/Wy Ce/Al (1/5)	97	75	91	1,5	1,2	6,7	13,7
Rh / Silice	44	-	28	-	3,9	90,9	0,0

<sup>a</sup>Disperzija Rh; <sup>b</sup>veličina čestice; <sup>c</sup>konverzija krotonaldehida; <sup>d</sup>selektivnost krotil alkohola

Dodatak Sn kao promotor katalizatoru smanjuje konverziju hidrogenacije krotonaldehida, dok selektivnost raste u pravcu formiranja krotil alkohola [11,12]. Dobijeni rezultati katalizatora u prisustvu Sn u reakciji hidrogenacije krotonaldehida u skladu su sa literaturnim podacima, dajući veću selektivnost u pravcu formiranja krotil

alkohola. Količina dodatog Sn katalizatorima kao promotor od 1,7% pokazuje bolju selektivnost katalitičke reakcije nego kada je katalizatorima dodato 0,5%Sn [1]. U tabelama 3–5 dati su rezultati hidrogenacije katalizatora Rh1.7Sn na sintetisanim nosačima sa pilarima u intervalu temperatura reakcija hidrogenacije krotonalde-

Tabela 3. Konverzija krotonaldehida, C, i selektivnost krotil alkohola, S, katalizatora Rh1.7Sn/Wy i Rh1.7Sn/Wy Al redukovanih na 500 °C; temperature reakcije su od 180 do 280 °C

Table 3. Conversion of crotonaldehyde, C, and selectivity to crotyl alcohol, S, of catalysts Rh1.7Sn/Wy and Rh1.7Sn/Wy Al at the reduction temperature of 500 °C and reaction temperatures from 180 to 280 °C

$t$ / °C	Rh 1.7Sn/Wy		Rh 1.7Sn/WyAl	
	$C$ / %	$S$ / %	$C$ / %	$S$ / %
180	0,27	0,52	1,26	0,00
200	0,54	0,25	1,56	9,07
220	1,23	0,11	5,74	37,60
240	1,73	0,09	13,00	27,70
260	2,66	0,06	20,37	15,20
280	3,64	0,04	25,33	6,42

Tabela 4. Konverzija krotonaldehida, C, i selektivnost krotil alkohola, S, katalizatora Rh1.7Sn/Wy La/Al (1/25) i Rh1.7Sn/Wy La/Al (1/5) redukovanih na 500 °C; temperature reakcije su od 180 do 280 °C

Table 4. Conversion of crotonaldehyde, C, and selectivity to crotyl alcohol, S, for catalyst Rh1.7Sn/Wy La/Al (1/25) and Rh1.7Sn/Wy La/Al (1/5) at the reduction temperature of 500 °C and reaction temperatures from 180 to 280 °C

$t$ / °C	Rh1.7Sn/Wy La/Al(1/25)		Rh1.7Sn/Wy La/Al(1/5)	
	$C$ / %	$S$ / %	$C$ / %	$S$ / %
180	1,29	2,70	1,06	0,00
200	2,04	3,05	1,54	0,28
220	3,89	4,55	2,54	15,7
240	10,13	5,46	5,40	25,24
260	18,67	11,40	10,82	14,37
280	26,05	17,60	16,14	8,46

Tabela 5. Konverzija krotonaldehida, *C*, i selektivnost krotil alkohola, *S*, katalizatora Rh1.7Sn/Wy Ce/Al (1/25) i Rh1.7Sn/Wy Ce/Al (1/5) redukovanih na 500 °C; temperature reakcije su od 180 do 280 °C

Table 5. Conversion of crotonaldehyde, *C*, and selectivity to crotyl alcohol, *S*, for catalyst Rh1.7Sn/Wy Ce/Al (1/25) and Rh1.7Sn/Wy Ce/Al (1/5) at the reduction temperature of 500 °C and reactions temperatures from 180 to 280 °C

<i>t</i> / °C	Rh1.7Sn/Wy Ce/Al(1/25)		Rh1.7Sn/Wy Ce/Al(1/5)	
	<i>C</i> / %	<i>S</i> / %	<i>C</i> / %	<i>S</i> / %
180	2,70	0,60	1,06	0,01
200	3,05	0,53	1,51	0,37
220	4,55	0,35	3,07	1,15
240	5,46	11,70	6,70	13,70
260	11,40	9,67	8,60	4,18
280	17,60	6,04	14,09	0,67

hida od 180 do 280 °C. Na svakoj radnoj temperaturi hidrogenacija krotonaldehida preko aktiviranog katalizatora, trajala je jedan sat.

Zapaža se da je selektivnost u pravcu formiranja krotil alkohola znatno veća kada je u katalizatoru prisutan Sn kao promotor. To bi moglo da bude zbog prisustva Sn u oksidacionom stanju, čime se stvara elektronski oblak koji u okolini aktivnog centra (u našem slučaju plemenitog metala Rh) formira pozitivno naelektrisanje na atomu Rh, stvarajući Sn<sup>δ+</sup> koji reaguje sa CO grupom, slabeći dvostruku vezu i stvarajući uslove za hidrogenaciju karbonilne grupe.

Aktivaciona energija je izračunata za katalizatore koji su redukovani na 300 °C, tabela 6. Dobijene vrednosti aktivacione energije sintetisanih katalizatora od 20 do 36 kJ/mol slične su ili nešto manje od vrednosti koje se mogu naći u literaturi [13] za heterogene katalizatore sa Rh ili Pt na različitim nosačima katalizatora.

Tabela 6. Aktivaciona energija reakcije za katalizatore redukovane na 300 °C

Table 6. Activation energy for catalysts reduced at 300 °C

Katalizator	<i>E<sub>a</sub></i> / kJ mol <sup>-1</sup>
1Rh/Wy Al	26,5
1Rh/Wy Ce/Al (1/25)	35,6
1Rh/Wy La/Al (1/25)	20,0

## ZAKLJUČAK

Materijali PILC's, pokazali su se kao odgovarajući nosači katalizatora sa rodijumom samim tim što su apsorbovali približno 100% Rh, upoređujući sa SiO<sub>2</sub> koji je apsorbovao samo 43% Rh. Priroda i karakteristike sintetisanih materijala, korišćenih kao nosači katalizatora, definišu disperziju i kapacitet apsorbovanog metala.

Katalizatori sintetisani korišćenjem PILC's materijala kao nosača katalizatora, pokazuju povišenu aktivnost prilikom hidrogenacije krotonaldehida na relativno niskim temperaturama. Za sve katalizatore koji su bazirani na Rh, selektivnost je uvek veća u pravcu formiranja butanala, nezavisno od temperatura reakcija. Veća

selektivnost u pravcu formiranja krotil alkohola, daju katalizatori čiji nosač sadrži pilare od Al, čija je redukcija izvršena na temperaturi od 500 °C, a najpovoljnije temperature reakcije su 200 i 240 °C.

Dodatak Sn katalizatoru kao promotor utiče na promenu konverzije i selektivnosti date katalitičke reakcije, dajući katalizatorima veću selektivnost u pravcu formiranja krotil alkohola na temperaturama reakcije od 200 i 240 °C. Količina Sn dodatog katalizatoru koja dovodi do najboljih rezultata pri formiranju krotil alkohola u reakciji hidrogenacije krotonaldehida je 1,7%.

## Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Generalnoj direkciji za istraživanje Ministarstva nauke i tehnologije Kraljevine Španije za finansiranje projekta MEC.MAT2006-03683.

## LITERATURA

- [1] C. Blanco, V. Krstic, C. Pesquera, F. González, Arcillas modificadas con pilares, PILC's, como soportes de catalizadores para la hidrogenacion de crotonaldehido; Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones, Sociedad Española de Arcillas, Salamanca, Spain, 2006, p. 99.
- [2] F. González, C. Pesquera, C. Blanco, Characterization and catalytic performance of montmorillonites with mixed aluminium/pillars, in: A. Gil, S.A. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente (Eds.), Pillared, Clays and Related Catalysts, 1<sup>st</sup> ed., Springer, Germany, 2010, pp. 43–68.
- [3] C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, Catalytic behaviour of Rh-supported catalysts on laminar and zeolitic structures by anchoring of organometallic compound, Stud. Surf. Sci. Catal. **143** (2002) 499–507.
- [4] J. Ruiz-Martínez, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, F. Rodríguez-Reinoso, Effect of tin content and reduction temperature on the catalytic behaviour of PtSn/TiO<sub>2</sub> catalysts in the vapour-phase hydrogenation of crotonaldehyde, Catal. Today **133-135** (2008) 35–41.
- [5] P. Claus, P. Kraak, R. Schödel, Selective hydrogenation of α,β-unsaturated aldehydes to allylic alcohols over supported monometallic and bimetallic Ag catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal. **108** (1997) 281–288.

- [6] A. Guerrero-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, I. Rodríguez-Ramos, Carbon monoxide hydrogenation over carbon supported cobalt or ruthenium catalysts. Promoting effects of magnesium vanadium and oxides, *Appl. Catal. A* **120** (1994) 71–83.
- [7] P. Reyes, M. C. Aguirre, J. L. G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti, Hydrogenation of crotonaldehyde on Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts, prepared by reaction of tetrabutyltin on pre-reduced Rh/SiO<sub>2</sub> precursors, *J. Mol. Catal. A* **184** (2002) 431–441.
- [8] R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, C. Blanco, Synthesis and catalytic behaviour of heterogenized rhodium catalysts on modified clays, *Appl. Catal. A* **257** (2004) 165–175.
- [9] M.A. Vannice, Hydrogenation of co and carbonyl functional groups, *Catal. Today* **12** (1992) 255–267.
- [10] J. Hidalgo-Carrillo, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Support and solvent effects on the liquid-phase chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt catalysts, *Appl. Catal. A* **385** (2010) 190–200.
- [11] V. Ponec, On the role of promoters in hydrogenations on metals;  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones, *Appl. Catal. A* **149** (1997) 27–48.
- [12] T.B.L.W. Marinelli, V. Ponec, A Study on the selectivity in acrolein hydrogenation on platinum catalysts: a model for hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, *J. Catal.* **156** (1995) 51–59.
- [13] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support, *Appl. Catal. A* **150** (1997) 165–183.

## SUMMARY

### MODIFIED CLAYS, PILC's, APPLIED IN CATALYSIS

Carmen Blanco Delgado<sup>1</sup>, Vesna R. Krstić<sup>2</sup>, Carmen Pesquera Gonzalez<sup>1</sup>, Fernando González Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Group of Inorganic Chemistry, University of Cantabria, Santander, Spain

<sup>2</sup>Mining and Metallurgy Institute Bor, Bor, Serbia

(Scientific paper)

In this work, the capability of new materials PILC's synthesized from montmorillonite as support for catalysts based on Rh or Sn promoted Rh has been studied. Rh based catalysts were synthesized by hydrogen reduction at atmospheric pressure for a cationic organo-metallic rhodium complex. The influence of the supports in the incorporation of the active phase has been studied. The catalysts have been tested in the hydrogenation of crotonaldehyde in the vapor phase at atmospheric pressure, analyzing the effect of some working parameters in the formation of the reaction products, namely the temperature of metal reduction, the reaction temperature, and the addition of Sn as a promoter. For comparative purposes, natural clay and commercial silica have also been used as supports. Both the natural clays and the PILC's materials have resulted adequate supports for the Rh catalysts. The addition of Sn as a promoter modifies the selectivity leading to higher conversion towards crotyl alcohol.

Ključne reči: Bentonit • PILC's • Rh i Rh-Sn katalizatori • Hidrogenacija krotonaldehida • Krotil alkohol  
Key words: Bentonite • PILC's • Rh and Rh-Sn catalysts • Crotonaldehyde hydrogenation • Crotyl alcohol