



Estudio de la adsorción de HPOMs sobre alúmino-silicatos naturales modificados para su aplicación en reacciones limpias de oxidesulfurización.

M. Angélica Gallo^{1,2,3,4}, Mercedes Muñoz^{*1}, Hernán P. Bideberripe^{1,2}, Luis A. Gambaro¹, Delia Gazzoli⁴, Carmen I. Cabello^{1,2,3}.

¹ “Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. J. J. Ronco”, CINDECA-CCT CONICET La Plata-UNLP, Calle 47 N° 257 (1900) La Plata (Argentina).

² Facultad de Ingeniería, UNLP, Calle 1 y 47 (1900) La Plata (Argentina)

³ Miembro CIC-PBA, Calle 526 e/ 10 y 11 (1900) La Plata (Argentina)

⁴ Dipartimento di Chimica, Univ. di Roma “La Sapienza”, Pz. Aldo Moro 5, Roma, Italia.

E-mail: mmercedes@quimica.unlp.edu.ar.

Palabras Claves: HPOMs, Caolín, Mo, oxidesulfurización.

Resumen

Se investiga el grado de interacción y adsorción de Mo a partir de iso y heteropolimolibdatos soportados en alúminosilicatos naturales (caolines y zeolitas) puros y modificados. Se presenta la caracterización y evaluación preliminar de estos sistemas en la reacción de oxidación selectiva de difenilsulfuro con peróxido de hidrógeno. Los minerales fueron sometidos a diferentes pretratamientos fisicoquímicos, para ser utilizados como soportes catalíticos. Con el objetivo de mejorar la adsorción de POMs y HPOMs sobre la superficie del mineral, se funcionalizó la misma con diferentes aminosilanos. Todos los materiales fueron caracterizados por diversas técnicas fisicoquímicas convencionales como DRX, y FTIR y térmicas. Los ensayos de TPR permitieron analizar el tipo de interacción de los HPOMs en cada superficie. La reacción de oxidesulfurización se realizó en “batch” a 75°C, empleando H₂O₂ como oxidante “limpio” y acetonitrilo como solvente. La mayor adsorción de Mo alcanzó un 11% en la superficie de caolín modificado y funcionalizado y 4% en las zeolitas. Las conversiones de difenilsulfuro obtenidas fueron superiores al 95% en los sistemas conteniendo POMs, con elevada selectividad a difenilsulfona.

Abstract

The degree of interaction and adsorption of Mo is investigated from iso- and heteropolymolybdates supported in pure and modified natural aluminosilicates (zeolites and kaolins). Also, evaluation of these systems in the reaction of selective oxidation of diphenyl sulfide with hydrogen peroxide is presented. Minerals were subjected to various physico-chemical pretreatments, for use as catalyst supports. With the aim of improving adsorption of POMs and HPOMs on the mineral surface, it was functionalized with different aminosilanes. All materials were characterized by various physico-chemical techniques such as conventional XRD and FTIR and thermal analysis. TPR tests helped analyze the type of interaction with HPOMs on every surface. The catalytic tests were performed in “batch” at 75 °C, using H₂O₂ as “clean” oxidant and acetonitrile as solvent. In functionalized systems the amount of Mo adsorbed reached close to 11% for acid metakaolins and 4% for zeolites. Diphenyl sulfide conversions obtained were above 95%, with high selectivity to diphenyl sulfone.

Introducción

En el marco de un amplio proyecto de desarrollo de nuevos materiales catalíticos “eco-compatibles”, se estudia la modificación físico-química de aluminosilicatos naturales, abundantes en la precordillera andina y de bajo costo (bentonitas, caolines, zeolitas, etc.), para ser utilizados como catalizadores o soportes de fases activas a base de iso o heteropolimetallatos (POMs y HPOMs).

En general, debido a sus propiedades físico-químicas, su no toxicidad, su fácil disponibilidad y bajo costo, los caolines y zeolitas son importantes en geología, agricultura, procesos industriales (cerámicos, papel, pintura, etc.), procesos catalíticos y ambientales [1-4].

La caolinita es un mineral de arcilla laminar que presenta capas dioctaédricas del tipo 1:1, formada por capas alternadas de Si tetraédricas y el Al octaédricas unidas mediante grupos hidroxilos. La fórmula molecular general es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Mediante tratamiento térmico, la caolinita presenta transformaciones estructurales, a 550 °C la principal especie es Metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Esta última resulta susceptible al ataque por ácidos o álcalis, que por remoción de grupo hidroxilos, se obtienen sistemas microporosos de elevada superficie específica ricos en Si ó Al, dependiendo del tratamiento ácido ó básico respectivo que se le haya realizado al sistema [2, 5].

Por otra parte, la Clinoptilolita, es una zeolita natural de estructura tridimensional y composición general $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_6(\text{Si}_3\text{OAl})_6\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Estos sistemas se caracterizan por presentar buena capacidad de intercambio catiónico, posibilidad de adsorción, almacenaje de agua, etc. [2, 3]. Debido a las propiedades físicoquímicas que presenta la clinoptilolita es posible la incorporación de surfactantes para generar superficie adecuada para la adsorción de POMs y HPOMs.

La utilización de POMs y HPOMs de Mo como precursores de catalizadores han mostrando buena actividad en diversos procesos catalíticos heterogéneos. Estos son catalíticamente activos debido a que presentan propiedades redox y ácidas, asociadas a la presencia de los heteroátomos, los cuales también podrían producir efectos sinérgicos durante los procesos catalíticos. Desde el punto de vista operativo, HPOMs tipo Anderson resultan relativamente solubles en agua, conservan su estructura en soluciones relativamente concentradas y la relación de metales se encuentra bien definida [5].

En lo que respecta a la oxidación selectiva de sulfuros aromáticos, para obtener sulfóxidos y/o sulfonas, resulta importante en el campo de la industria farmacéutica con el fin de obtener productos químicos “commodity”. Tanto sulfóxidos como sulfonas constituyen importantes intermediarios en la industria farmacéutica, de alimentos, aditivos en la protección de cultivos, etc.[1].

En la oxidación de sulfuros aromáticos, la mayoría de los métodos habituales requieren reactivos altamente contaminantes, ya que se utilizan ácidos corrosivos o sustancias altamente tóxicas. Debido a que las regulaciones de las normativas ambientales son cada vez más estrictas, resulta de interés aplicar tecnologías compatibles con el medio ambiente en este tipo de procesos. En este sentido, se han reportado trabajos, en los que se utilizan otros portadores de oxígeno como el peróxido de hidrógeno que permite realizar reacciones en solución acuosa (en batch) [6].

En lo que se refiere a los catalizadores para ODS, la variedad es muy amplia y generalmente son de tipo redox. Básicamente, se generan a partir de precursores oxídicos de metales de transición como Mo y/o W que pueden actuar como “bulk” o soportados en Al_2O_3 [1, 6]. En el marco del presente trabajo, desea investigar el grado de interacción de POMs y HPOMs, con la superficie de minerales modificados físicoquímicamente, para su aplicación como catalizadores en oxidaciones “limpias” de oxidación de sulfuros aromáticos [1], en búsqueda de alternativas a los catalizadores convencionales.

Además, se pretende mejorar la performance catalítica de los sistemas, mediante la inmovilización de especies metálicas en la superficie funcionalizada del mineral. Seleccionando convenientemente el tipo de grupos funcionales terminales del organosilano y el pH de impregnación se puede optimizar la inmovilización de especies polianiónicas sintéticas (POMs y HPOMs) [7], que proveerán los sitios catalíticos en la superficie del material soporte. Dicho proceso conduce a una dispersión adecuada evitando interacciones desfavorables de los sitios metálicos con el soporte. Algunos estudios han demostrado que los soportes considerados “inertes” no sólo brindan la posibilidad de adsorber y dispersar adecuadamente un precursor de heteropolimetallato, sino que además muestran propiedades texturales y de acidez que pueden influir notablemente en la actividad catalítica. Se presenta la preparación y evaluación en ODS de diferentes POMs y HPOMs soportados en caolín y zeolita naturales modificados a fin de evaluar el grado de interacción de las fases sobre la superficie y su influencia en la actividad catalítica ODS.

Experimental

Modificación fisicoquímica de la caolinita (MKA)

Se partió de un caolín natural (95% de pureza). El mismo fue tratado térmicamente a 550°C para la obtención de metacaolín (MK). Luego, el MK fue acidificado con H₂SO₄ (caolín/H₂SO₄= 1:1) a 80°C. El producto fue lavado y secado obteniéndose MKA.

Funcionalización (MKA-F)

Los sistemas MKA fueron pretratados con agua/etanol (50:50). Para la funcionalización, el MKA se trató con tolueno/3-aminopropiltrimetoxisilano (F) (en proporción de acuerdo al área específica del soporte), a 70°C por 12 hs y a temperatura ambiente por otras 12 hs. Luego el sistema se lavó con tolueno/acetona y se secó en estufa [2].

Tratamiento de la zeolita clinoptilolita (ZA)

Se utilizó una zeolita natural, la clinoptilolita. La misma fue acidificada (HCl 0.25 M) durante 2 hs (ZA). La ZA se funcionalizó por tratamiento con Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) (10 grZA/70 ml HDTMA-Br) en agitación durante 9 hs, filtrado y lavado con agua destilada.

Preparación de catalizadores

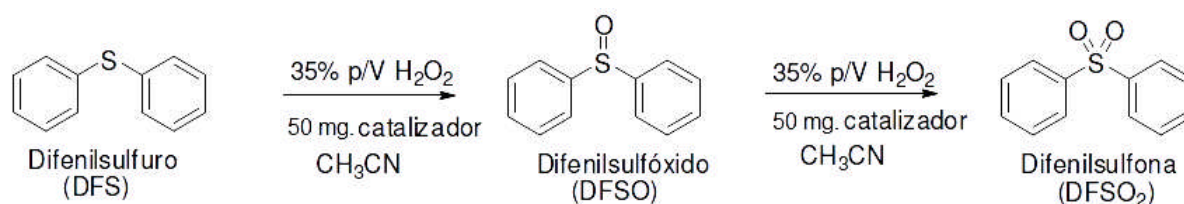
200 mg de MK y MKA-F fueron impregnados con soluciones acuosas de (NH₄)₆[Mo₇O₂₄].4H₂O (HMA) y Fases Anderson (NH₄)₃[XMo₆O₂₄H₆].7H₂O, X=Al(III) y Co(III) (XMo₆) en exceso de volumen de poro. Las soluciones fueron preparadas conteniendo de 10 mgMo/ml [2]. La cantidad de Mo adsorbida fue determinada mediante Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) y calculado por balance de masas a partir de la cuantificación de Mo (en las soluciones iniciales y finales).

Caracterización de los sistemas

Soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de polvos por Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y análisis semicuantitativo por microsonda de electrones (EDS), isothermas de adsorción de N₂ mediante BET y espectroscopías de Infrarrojo y microanálisis Raman. Análisis térmico de reducción a temperatura programada (TPR) y termogravimétrico (TG-DTA).

Evaluación Catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) (esquema 1). Esta reacción fue realizada en exceso de H₂O₂ (35%, agente oxidante), en batch con agitación a 75°C y en CH₃CN (solvente). El grado de avance fue seguido por cromatografía gaseosa (CG).



Esquema 1. Oxidación selectiva de DFS en presencia de H₂O₂ y un catalizador heterogéneo.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan los datos del análisis químico semicuantitativo por SEM-EDS y superficie específica de los soportes preparados. El tratamiento ácido genera un incremento en la superficie S_{BET} (de 42 m²/g a 96 m²/g), así como un incremento notable del contenido de Si. Sin embargo luego de la funcionalización el área BET vuelve a decrecer llegando al valor del material original.

Tabla 1. Análisis químico semicuantitativo de Si y Al y SBET de los sistemas en estudio. * m²/g

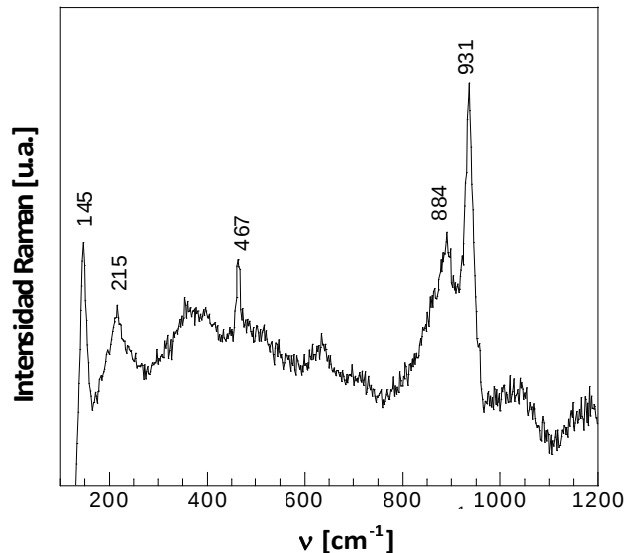
Elemento	MK	MKA	MKA-F	Z	ZA	ZA-F
Si (%p/p)	63.18	96.96	97.72	66.90	80.34	77.97
Al (%p/p)	36.82	3.04	2.27	14.27	12.89	10.89
Área BET*	42	96	65	8	11	8

En los sistemas MKA, mediante FT-IR (espectros no mostrados aquí) se pudo observar el desplazamiento de las bandas asociadas al aluminosilicato hacia mayores frecuencias con el aumento del contenido de Si [1].

En lo que respecta a los catalizadores soportados, en la tabla 2, se presentan los datos de Mo adsorbido expresados en % [gr Mo/100 gr de soporte]. En los sistemas a base de metacaolín ácido funcionalizado (MKA-F), se observó un aumento superior al 10% en la concentración de Mo adsorbido respecto a los sistemas sin funcionalizar.

Tabla 2. Datos AAS de (%) Mo adsorbido para sistemas a base de HMA, AlMo₆ y CoMo₆ impregnados en los soportes funcionalizados y sin funcionalizar.

Catalizador	(%) Mo adsorbido	Catalizador	(%) Mo adsorbido
HMA/MKA	0.30	HMA/ZA	1.50
HMA/MKA-F	10.80	HMA/ZA-F	3.00
AlMo ₆ /MKA	0.60	AlMo ₆ /ZA	4.20
AlMo ₆ /MKA-F	10.50	AlMo ₆ /ZA-F	2.50
CoMo ₆ /MKA	1.35		
CoMo ₆ /MKA-F	11.30		

**Figura 1:** Raman microprobe del sistema AlMo₆/MKA.

Sin embargo el sistema AlMo₆/ZA presentó un comportamiento muy diferente ya que el sistema no funcionalizado mostró mayor contenido de Mo (4%) respecto al sistema análogo sin funcionalizar (2.5%). Algunos materiales presentaron datos de Mo similares a los de catalizadores comerciales.

Por Microanálisis Raman se pudieron identificar los modos vibracionales del sitio activo Mo=Ot en los soportes impregnados. En la Figura 1 se presenta a modo de ejemplo el espectro de AlMo₆ soportado sobre MKA, donde se puede observar los modos ν_s y ν_{as} de este enlace terminal pese a la fuerte fluorescencia provocada por el soporte [9].

En las figuras 2(a) y 2(b) se muestran los diagramas de TPR de HMA, AlMo₆ y CoMo₆ adsorbidos sobre MKA (S_{BET} : 96m²/g) y ZA (S_{BET} : 11m²/g) respectivamente. En la tabla 3, se presentan los principales picos de reducción para los sistemas en estudio.

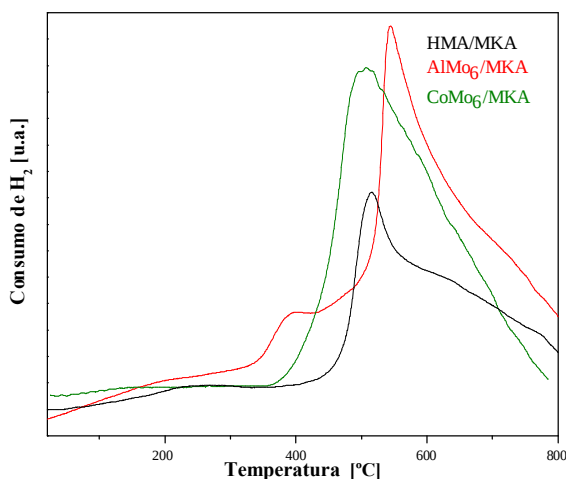


Figura 2. Diagrama TPR de los sistemas soportados Sobre MKA.

Las señales entre 400 y 650°C corresponden a 2 etapas de reducción: $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}$ (~400-500°C) y $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{0}}$ (~600-700°C). En general, se observó que la presencia de Al^{III} en AlMo_6 , aumenta la estabilidad redox del Mo. Por otro lado, en comparación con soportes de alúmina o sílice, los aluminosilicatos provocan la activación de la etapa final y proveen sitios ácidos que influyen positivamente en una reacción catalítica.

Evaluación catalítica

Se realizó en forma preliminar la evaluación de los soportes con HMA, AlMo_6 y CoMo_6 en la reacción de oxidación de Difenilsulfuro (DFS), con H_2O_2 como oxidante. Utilizando solo los soportes modificados sin HPOMs como catalizadores, la reacción presenta conversiones del orden del 80% y 85%, para el caso de la MKA y ZA respectivamente, y resultan mayoritariamente selectivos a DFSO. En las figuras 3 (a) y (b) se presentan las conversiones de DFS para los sistemas en estudio.

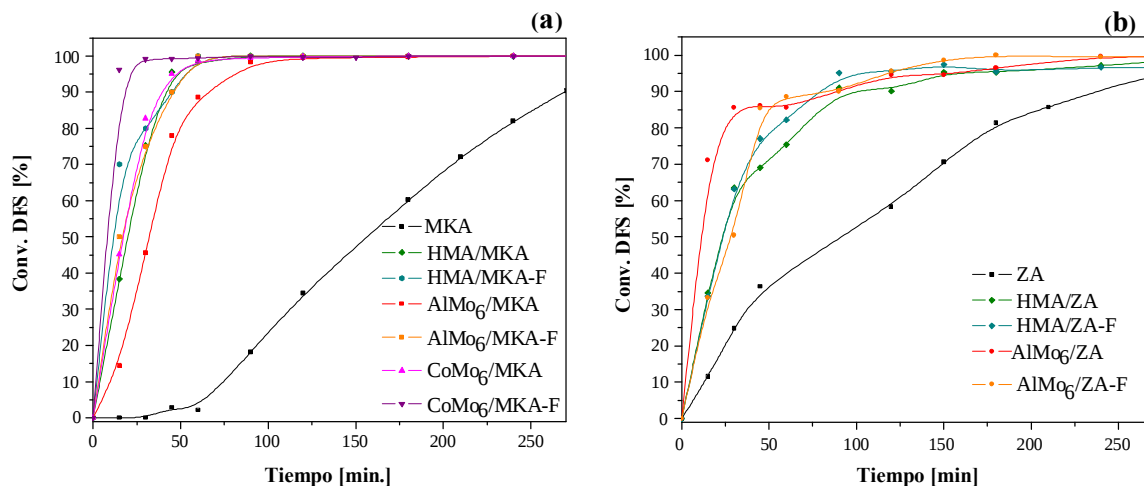


Figura 3. Conversión en función del tiempo para sistemas soportados a base de a) MKA y MKA-F; b) ZA y ZA-F.

Puede observarse que la presencia del HPOM incrementa la conversión al 100% en 2 hs para los sistemas soportados sobre MKA. Los sistemas en ZA también produjeron buenas conversiones, mayores al 95 %. En todos los sistemas soportados con HPOMs, la selectividad se dio mayoritariamente a sulfona con valores entre el 89 y 100% para conversiones superiores a los 95 %, tabla 3.

Tabla 3. Principales picos de reducción para los sistemas catalíticos en estudio.

Catalizador	Mo ad.(%)	Señal TPR
HMA/MKA	0.30	515
HMA/MKA-F	10.80	640
AlMo_6 /MKA	0.60	400-545
AlMo_6 /MKA-F	10.50	550
CoMo_6 /MKA	1.35	496-507-515
CoMo_6 /MKA-F	11.30	472-616
HMA/ZA	1.50	680
HMA/ZA-F	3.00	680
AlMo_6 /ZA	4.20	526
AlMo_6 /ZA-F	2.50	490-527

Tabla 4. Selectividad (%) para los sistemas MKA y ZA soportados.

Catalizador	DFSO (%)	DFSO ₂ (%)
HMA/MKA	0.0	100
HMA/MKA-F	0.3	99.7
AlMo ₆ /MKA	2.9	97.1
AlMo ₆ /MKA-F	0.0	100
CoMo ₆ /MKA	0.2	99.8
CoMo ₆ /MKA-F	10.6	89.4
HMA/ZA	3.0	97.0
HMA/ZA-F	10.1	89.9
AlMo ₆ /ZA	0.1	99.9
AlMo ₆ /ZA-F	0.0	100

El sistema que presentó la mejor performance fue aquel conteniendo CoMo₆ sobre MKA-F, posiblemente debido a las propiedades redox que presenta el Co y al mayor número de sitios activos (11% de Mo adsorbido). Cabe mencionar, que a pesar de la buena performance catalítica, el sistema presentó menor selectividad a DF₂SO, comparado con los otros sistemas soportados (Tabla 4). Esta característica resulta de interés para profundizar el estudio de sistemas catalíticos para obtención de sulfóxidos, adecuando las condiciones de reacción.

Se encuentra en estudio la influencia de la propiedad ácida y estructura de cada soporte.

Conclusiones

Se estudiaron catalizadores en base a POMs y HPOMs conteniendo Mo, soportados en caolín y zeolitas naturales modificados químicamente. Mediante tratamientos térmicos y ácidos se optimizaron las propiedades texturales y químicas de la superficie de los alúmino-silicatos para la adsorción de POMs y HPOMs. En los caolines modificados, se sugiere una mejor interacción polianión/soporte que en las zeolitas modificadas correspondientes, las mismas presentaron menor capacidad de adsorción de estas especies, si bien mostraron muy buena performance catalítica comparable a la de caolines como soportes. En estos, la presencia de pequeñas cantidades de un metal de transición además del Mo, con propiedades redox, como el Co incrementa la actividad catalítica, sugiriendo un efecto sinérgico por la presencia del Co.

Mediante modificaciones fisicoquímicas de los caolines y zeolitas naturales, se consiguió generar potenciales catalizadores con soportes nacionales de bajo costo, para la obtención de sulfóxidos y sulfonas mediante oxidación “limpia” de sulfuros aromáticos.

Agradecimientos

A MINCyT, CIC-PBA, CONICET y UNLP Argentina por el financiamiento otorgado.

Referencias

- [1] M. Muñoz, G. Romanelli, I.L. Botto, C.I. Cabello, C. Lamonier, M. Capron, P. Baranek, P. Blanchard, E. Payen.. *App. Catal. B: Environmental* 100 (2011) 254-263.
- [2] M. Muñoz, M.A. Gallo, C.I. Cabello, I.L. Botto en *Anales del “IV International Workshop on Layered Materials”*. Campinas, SP, Brasil (2012). *Actas* 2P5 (87).
- [3] I.L. Botto, M.F. Agosto, B. Zucchi, G. Millán, M. Vazquez, C.I. Cabello, I.B. Schalamuk, “Natural zeolites for environmental protection”, “*Revista Ciencia*” (2008).
- [4] I.L. Botto, M.E. Canafoglia, I.D. Lick, C.I. Cabello, I.B. Schalamuk, G. Minelli, G. Ferraris, *J. of the Arg.e Chem. Society*, 92 Nro. 1/3 (2004) 139.
- [5] I. Pettiti, I.L. Botto, C.I. Cabello, S. Colonna, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gral.*, 220 (2001) 113.
- [6] J.Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000) 7432.
- [7] M.T. Pope, A. Müller, “*Polyoxometalate Chemistry from topology via Self-assembly to Application*”, Kluwer Academic Publishers, London (2001).
- [8] X. Carrier, J.-F. Lambert, M. Che, *Stud. Surface Sci. Catal.*, 118 (1998) 469-476.