



HAL
open science

**Nuevos precursores Al-X-Mo/W (X = Al, Co, V) vía
síntesis reticular: Caracterización por ^{27}Al NMR y
Raman Microprobe. Aplicación en desulfurización
oxidativa (ODS)**

Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello,
Carole Lamonier, Mickael Capron, Pascale Defaux, Pascal Blanchard,
Edmond Payen

► **To cite this version:**

Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Carole Lamonier, et al..
Nuevos precursores Al-X-Mo/W (X = Al, Co, V) vía síntesis reticular: Caracterización por ^{27}Al
NMR y Raman Microprobe. Aplicación en desulfurización oxidativa (ODS). 2006, 8 p. hal-00097529

HAL Id: hal-00097529

<https://hal.science/hal-00097529>

Submitted on 21 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Nuevos precursores Al-X-Mo/W (X = Al, Co, V) vía síntesis reticular: Caracterización por ^{27}Al NMR y Raman Microprobe. Aplicación en desulfurización oxidativa (ODS).

Mercedes Muñoz¹, Gustavo Romanelli¹, Irma L. Botto², Carmen I. Cabello^{1*#}, Carole Lamonier³, Mickael Capron³, Pascale Defaux³, Pascal Blanchard³ y Edmond Payen³.

¹“Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. J. J. Ronco”, (CINDECA-CONICET-UNLP), calle 47 Nro. 257, (1900) La Plata, Argentina. #Investigador CICPBA, E-mail: ccabello@quimica.unlp.edu.ar.

² “Centro de Química Inorgánica” (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, (1900) La Plata, Argentina.

³ “Unité de Catalyse et de Chimie du Solide” - UCCS UMR CNRS 8181, Université des Sciences et Technologies de Lille Bât. C3, 59655 Villeneuve d’Ascq Cedex, France.

Resumen-Abstract

Se investigó la actividad de nuevos precursores trimetálicos obtenidos por síntesis reticular, en dos diferentes reacciones de desulfurización oxidativa (ODS): difenilsulfuro a difenilsulfona en presencia de H_2O_2 y de dibenzotiofeno DBTs mediante terbutilhidroperóxido (t-BuOOH). Se prepararon diversas fases de fórmula general $\text{Al}_{13}\text{-[XMo}_6\text{]}$ (X= Al (III), Co(III), V(V) y $\text{Al}_{13}\text{-P[WO}_4\text{]}_n$ combinando el isopolícatión Keggin $[\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}) e iso ó heteropolímetalatos del tipo: $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$; $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{H}_4]^{6-}$; $[\text{WO}_4]_n$, $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, $[\text{V}_2\text{W}_4]^{6-}$. La caracterización se llevó a cabo por XRD, ^{27}Al NMR, FTIR y Raman Microprobe. La estabilidad térmica se estudió por TGA-DTA. Los tests catalíticos se realizaron en batch entre 75 y 80 °C. Los resultados preliminares indican que la actividad ODS aumenta con la densidad electrónica del sustrato, siendo mayor para difenilsulfuro que para DBT. Los catalizadores a base de heteropolímolíbdatos presentan una mejor performance en ambas reacciones, mientras el heteroátomo parece mejorar la polarización del enlace Mo-O_{2t}. Catalizadores a base de iso y polítungstatos no mostraron actividad excepto aquel conteniendo P como heteroátomo. Asimismo se comprobó por Raman Microprobe, que las fases empleadas conservan su estructura después de la reacción, mostrando la interesante posibilidad de reutilización.

Insertar aquí el resumen (estilo Word BD_Abstract), el cual no debe sobrepasar 10 líneas.

Insertar aquí el resumen en inglés (estilo Word BD_Abstract), el cual no debe sobrepasar 10 líneas.

Introducción

El alto contenido de compuestos sulfurados que forman parte del fuel oil constituye una de las mayores fuentes de contaminación ambiental. Durante la combustión, estos se transforman en óxidos de azufre que a su vez se convierten en oxoácidos contribuyendo a la formación de lluvia ácida. De hecho, la legislación a nivel mundial acerca de los límites de azufre en los componentes del diesel y fuel oil, resulta cada vez más severa y en un futuro próximo la exigencia llegará a menos de 10 ppm [1].

Actualmente la desulfuración oxidativa (ODS) es considerada una alternativa promisoriosa en la desulfuración intensiva del fuel oil. Comparada con el proceso de hidrodesulfuración (HDS) convencional, la ODS se puede realizar en condiciones menos agresivas y es posible trabajar a presión y temperatura ambiente [2]. En dicho proceso oxidativo, el azufre divalente del dibenzotiofeno (DBTs) puede oxidarse, mediante adición electrofílica de oxígeno, hacia el azufre hexavalente de las sulfonas. Las propiedades físicas y químicas de estas especies son considerablemente diferentes a las de los hidrocarburos del fuel oil. Por ejemplo, las sulfonas pueden removerse fácilmente mediante operaciones como la destilación, extracción de solventes, adsorción y descomposición. También, se destaca que tanto sulfóxidos, (posibles productos secundarios), como sulfonas son de interés en la industria química como “comodity” y en muchos casos en la industria farmacéutica.[3,4].

Existen en la literatura una gran cantidad de protocolos para la preparación de sulfonas por oxidación directa de sulfuros, la mayoría de ellos emplean reactivos similares a los utilizados en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos, pero en condiciones de reacción más drásticas. Los mismos incluyen el uso de reactivos como: ácido nítrico, tetróxido de dinitrógeno, ácido crómico, dióxido de manganeso, ozono, perácidos, dióxido de selenio, periodato de sodio, yodo hipervalente y perborato de sodio, entre otros [5].

En la mayoría de los métodos que se describen se generan contaminantes, ya que los reactivos involucrados son ácidos corrosivos, sustancias tóxicas o peligrosas. Por tal motivo se ha visto la necesidad de implementar tecnologías compatibles con el medio ambiente. En este sentido, actualmente se reportan trabajos en los que se utilizan otros portadores de oxígeno como el peróxido de hidrógeno que permite realizar reacciones en solución acuosa (en batch) ó el *terbutil-hidroperóxido* (t-BuOOH) que permite reacciones en solución orgánica tanto en batch como en reactores de lecho fijo[2].

En lo que se refiere al catalizador, son de tipo redox, también en este caso la variedad es muy amplia. Básicamente son precursores oxidicos de metales de transición que pueden ser soportados en gamma-alúmina (Mo/ γ -Al₂O₃) ó sales y heteropolíácidos de W[2]. Respecto al rol que juegan dichos elementos metálicos y

los mecanismos para explicar la oxidación del azufre en presencia de un grupo peroxo, en la literatura existen algunos trabajos, en particular D. Wang y col. [1,2] recientemente propusieron un mecanismo para la reacción de oxidación de DBT con t-BuOOH catalizada por MoO₃/ γ -Al₂O₃. En éste, consideran que la longitud de enlace de Mo-O (1.96 Å) (soportado en alúmina) y O-H del grupo peroxo (1.93 Å) son comparables y por consiguiente se induce la coordinación del hidroperóxido al enlace Mo-O mediante un efecto de polarización del enlace Mo+ δ -O+ δ cuando el trióxido se encuentra disperso en el soporte de alúmina, lo que conlleva a la electrofiliidad del oxígeno.

El objetivo del presente trabajo es explorar el comportamiento catalítico en la oxidación de sulfuros aromáticos a sulfonas en presencia de peróxido de H₂ y/o tBuOOH de una serie de nuevos materiales oxidicos que podrían reemplazar a los catalizadores soportados en alúmina ya que están constituidos por una matriz rica en Al(III) ligada a diversos polimolibdatos, tungstatos ó vanadatos en donde además de existir enlaces Mo-O-Al, se encuentran enlaces Mo(VI)-O-Mⁿ⁺. Dichas especies se obtuvieron por síntesis reticular en base a la técnica reportada por Ho Son y col. [6] quienes prepararon un compuesto de fórmula $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}][AlMo_6O_{24}].29.5 H_2O$ por combinación del polication : $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12})^{7+}$ (en adelante [Al₁₃]) y heptamolibdato de amonio. Dado que la especie resultante mostró la presencia del HPOMs Anderson [AlMo₆], en nuestro trabajo se decidió innovar la síntesis utilizando directamente sales de HPOMs Anderson (XMo₆H₆O₂₄)ⁿ⁻ (en adelante [XMo₆]) con X = Al(III), Co(III), V(V) etc. y con isopolianiones -n[WO₄]²⁻; -n[PW₉O₃₄] ó -n[V₂W₄] [6, 7]. El producto obtenido es un sólido policristalino insoluble en agua y en solventes orgánicos y está formado por redes del polication [Al₁₃] unidas químicamente a redes de los iso ó heteropolianiones antes descriptos. Cabe mencionar, que el polication [Al₁₃] de estructura Keggin encuentra gran aplicación en el “pilareado de arcillas” ya que mejora la superficie específica introduciendo canales en la estructura del material y facilitando el acceso de fluidos [8]. Por otro lado, en las últimas décadas, heteropolianiones bi o trimetálicos soportados ó como bulk han comenzado a reemplazar a un gran número de precursores oxidicos convencionales mejorando la eficiencia y las condiciones ambientales de varios procesos catalíticos. En particular los HPOMs de estructura Anderson de Co, Ni ó Rh, recientemente se han revelado como interesantes precursores en catalizadores heterogéneos aptos para hidrotratamiento [9,10]. La caracterización de los compositos reticulares se llevó a cabo por las técnicas de ²⁷Al NMR; XRD, FTIR - Raman Microprobe, SEM-EDAX, TGA-DTA.

Los tests elegidos fueron: (I) dibencilsulfuro a dibencilsulfona en H₂O₂ y (II) DBTs a DBTOs en presencia de tBuOOH. Para investigar la reutilización de los catalizadores después del test se empleó la técnica

Raman Microprobe dado que la misma se presenta como el método más eficaz para estudiar el comportamiento del enlace típico del sitio activo: M-O_{2t}.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

[AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂][XMo₆O₂₄].29.5 H₂O (en adelante [Al₁₃]-[XMo₆]). Se realizó por precipitación en solución acuosa y a temperatura ambiente según las siguientes etapas:

- Se procedió a la preparación del polication [Al₁₃] a partir de la hidrólisis de AlCl₃.6H₂O vía NaOH con control de pH de acuerdo al método de Ho Son [6].
- Se realizó la síntesis de varias fases [XMo₆O₂₄]⁷⁻ descrita previamente [9].
- Preparación de los compositos mediante la mezcla de las soluciones a) y b) a temperatura ambiente considerando la relación [Al] / [X+Mo] = 1.25.
- El precipitado es un sólido policristalino de diferente color de acuerdo al heteroátomo, es insoluble en agua y solventes orgánicos, se filtró y dejó secar al aire o en estufa a 80°C. Los resultados BET, mostraron baja superficie específica y porosimetría (~34 m²/g).

Caracterización: XRD: Los diagramas de polvo por difracción de Rayos X se obtuvieron con un difractómetro Philips PW 1714 utilizando la radiación CuK α y filtro de Ni (rango de 2 θ entre 5° y 70°).

²⁷AlNMR: Se utilizó un espectrómetro Bruker ASX400 (9.4 T) operando a la frecuencia Larmor ²⁷Al de 104.3 MHz usando “probeheads” de 4 mm. Los espectros ²⁷Al MAS NMR se registraron mediante un pulso de adquisición simple con pequeño ángulo ($\pi/12$) para asegurar una excitación de transición central y ciclos de 5 seg. La referencia usada fue a 0 ppm relativa a Al(NO₃)₃ 1M en solución acuosa.

FTIR: Los espectros se registraron en un interferómetro Bruker IFS 66 FTIR (rango de 400 a 4000 cm⁻¹) con la técnica de pastillas de KBr. *(No mostrados en esta comunicación).

Raman Microprobe: se realizó con un espectrofotómetro Raman LabRAM “Infinity microprobe” con laser de Nd-YAG (línea de excitación 532 nm).

El análisis químico de los compuestos se realizó en un equipo ICP Varian. Asimismo las muestras también fueron analizadas mediante microscopía SEM combinada con análisis semicuantitativo EDAX, con un microscopio Philips 505 y analizador EDAX 9100. Estas técnicas se utilizaron para controlar la homogeneidad de los sólidos y verificar la composición química.

Procedimiento para la oxidación de difenilsulfuro:

Se disolvió 1 milimol de difenilsulfuro y 1% en milimol del catalizador, en acetonitrilo. El oxidante empleado fue H₂O₂ al 30% p/v, aprox. 1 ml. La reacción se efectuó en batch con agitación durante diversos intervalos de tiempo y a distintas temperaturas (20, 40 y 80°C).

Procedimiento para la oxidación de dibenzotiofeno:

Se utilizaron 10 g de solución de 50 ppm de DBT en dodecano; 200mg de catalizador; 6.5microL de terbutilhidroperoxido (t-BuOOH) que corresponde a una relación Nox/No=2.3 (en moles). La reacción se efectuó en batch con agitación durante t=3hs a 75°C.

Evaluación catalítica:

El catalizador se separó por filtración y se lavó con acetona (5~g) debido a que el mismo retiene parte del azufre. Luego se midió el contenido de S total, del DBT y del DBTO₂ por CG mediante un cromatógrafo VARIAN CP-3800; Columna CP SIL PONA (50m, 0.21mm, DF=0.5 μ m) VARIAN; Detector SIEVERS SCD 355, Sulfuro por quimiluminiscencia; Condiciones de corrida: T_{in}=50°C, T_{fin}=240°C (10min), Rampa 20°C/min. T_{in}=300°C. S total: Detector ANTEK serie 9000 Fluorescencia UV (1050°C).

Resultados y discusión

Análisis químicos: Considerando los valores teóricos en base a la relación Al/X/Mo, se encontró muy buena coincidencia, como ejemplo se muestran algunos de los resultados. Para el composito de referencia, Al₁₃-AlMo₆, dados en % (en peso): Al: 26.33(t), 26.56(exp.); Mo: 74.24 (t), 73.44 (exp.). Para Al₁₃-[CoMo₆]: Al: 21.66(t), 23.35(exp); Mo: 71.07(t), 69.88(exp.); Co: 7.27(t), 6.87(exp.). Etc. (valores calculados teniendo en cuenta sólo la masa de los elementos metálicos: Al/X y Mo).

Propiedades estructurales: En la figura 1 se muestra la disposición tridimensional del polication [Al₁₃], del polianión [AlMo₆] y del composito tomado como referencia en éste estudio y cuya estructura cristalina ha sido determinada por Ho Son y col.[6]. Los policationes están formados por un tetraedro AlO₄ rodeado por doce octaedros AlO₆ formando una estructura tridimensional tipo Keggin de simetría T_d.

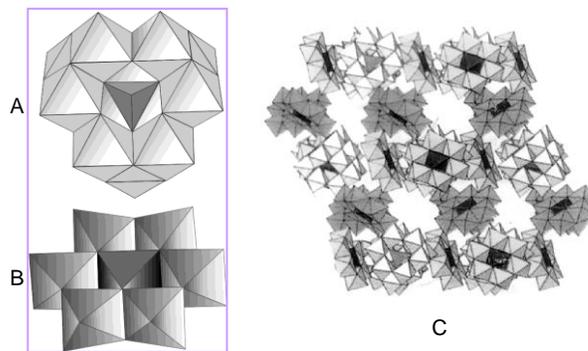


Figura 1. Representación poliédrica de (A) Polication [Al₁₃] de estructura Keggin, (B) heteropolianión tipo Anderson y (C) composito.

Los polianiones están formados por un octaedro central AlO_6 unido a seis octaédros MoO_6 en una disposición planar de simetría D_{3d} denominada tipo Anderson.

El composito está constituido a su vez por policationes $[\text{Al}_{13}]$ y dos tipos de polianiones Anderson que se unen a las unidades $[\text{Al}_{13}]$ de dos formas posibles conformando una estructura tridimensional con canales o poros. La mayoría de los compositos preparados hasta el momento, resultan isomorfos según los diagramas de difracción de polvos por Rayos X (no mostrados aquí) si bien, la especie más cristalina es el composito de Al(III): $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, especie que se toma como referencia.

Los diagramas XRD de las restantes fases resultan menos resueltos exhibiendo picos más anchos característicos de fases amorfas aunque la posición del pico más intenso corresponde al más intenso de la fase de referencia. Esto nos indujo a pensar que la amorfización depende de la naturaleza del heteroátomo de la estructura Anderson.

Sin embargo las espectroscopías ^{27}Al MAS NMR y Raman Microprobe, son las técnicas que muestran con mayor claridad la preservación estructural de los heteropolianiones “anclados” en la gran matriz oxidica que provee el polication de Al.

Caracterización por ^{27}Al MAS NMR:

La figura 2, muestra los espectros de algunas de las fases características estudiadas. En primer lugar se observa la fase de referencia cuyo estudio se encuentra en la literatura [6]. En ésta se observan dos señales: 61.8 y 16.3 ppm de acuerdo a lo encontrado por Allouche y col. [11] para el polication Al_{13} con sulfato como contranión.

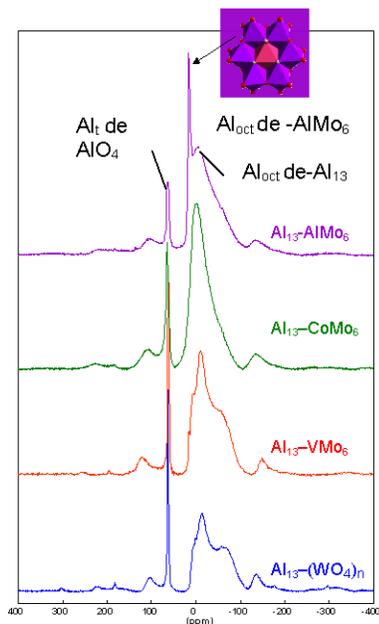


Figura 2: Espectros ^{27}Al NMR de algunos compositos estudiados.

Estos corrimientos químicos se asignan al Al_t tetraédrico del grupo central $[\text{AlO}_4]$ y al Al_{Oct} octaédrico correspondiente a los grupos $[\text{Al}_{12}]$ de la esfera externa de la estructura Keggin. Un tercer pico se observa claramente a 14.3 ppm el que se asigna al Al(III) octaédrico perteneciente al grupo $[\text{AlO}_6]$ central del polianión Anderson. [12, 13]. Esta línea es muy nítida debido a la gran simetría del entorno del ión Al(III) en la estructura Anderson. La cantidad relativa de aluminio calculada a partir de los datos experimentales es igual a : 13% (14.3 ppm Al_{Oct} Anderson); 79 % (16.3 ppm Al_{Oct} Keggin) y 7.5 % (61.8 ppm Al_t Keggin) respectivamente, siendo muy cercanos a los valores teóricos calculados en base a la fórmula ideal: 15 %; 78.5 % y 6.5%.

El espectro de la nueva fase de $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$, está compuesto por dos señales a 63 ppm y a 15 ppm, las que se asignan al Al_t (AlO_4) y Al_{Oct} (Al_{12}) de la estructura Keggin respectivamente, el ligero desplazamiento observado respecto a la especie de referencia de AlMo_6 , se debe a la diferente interacción del HPOM con la matriz de Al Keggin. La cantidad de Al relativa obtenida con el método es de 9 % y 91 %, siendo aceptable de acuerdo al cálculo teórico: 7.7 % y 92.3 %.

Luego, a modo comparativo se muestran los espectros obtenidos para otros compositos preparados, en los que se puede observar que la posición de las mismas es la esperada si bien existen pequeños cambios en el área de las bandas de Al_t y Al_{Oct} (Keggin) que dependen del tipo de interacción entre la matriz de Al y el polianión la cual a su vez está gobernada por la naturaleza del heteroátomo presente. En general se observa un aumento del área para la banda del Al_{Oct} Keggin $[\text{Al}_{12}]$ en los compuestos bimetalicos, dado el aumento relativo de Al respecto al metal.

El análisis permite confirmar claramente la presencia del polication $[\text{Al}_{13}]$ en todas las especies estudiadas y además sugiere que la estructura Anderson de los compositos preparados con HPOMs de Al y Co es preservada en el nuevo sistema reticular.

Caracterización por Raman Microprobe

La asignación de los espectros vibracionales tanto FTIR y Raman de los compositos en estudio, se realiza básicamente en función de las unidades estructurales que componen el polianión unido a la matriz $[\text{Al}_{13}]$, dado que el polication, en forma aislada, se caracteriza sólo por la banda de estiramiento correspondiente al enlace Al-OH que se presenta como un débil hombro a 1003 cm^{-1} en el espectro FTIR. La naturaleza de este modo no permite su observación por Raman [14]. Sin embargo ésta última técnica, especialmente Microprobe resulta la más adecuada para la caracterización de los principales modos de vibración de los enlaces M-O terminales y puentes M-O-M (M-Oa y M-Ob) que provienen del polianión y su unión con la red de $[\text{Al}_{13}]$.

En la figura 3 se muestran los espectros Raman comparativos (200 y 1200 cm^{-1}) de dos compositos $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ y $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ como ejemplos típicos conteniendo polianiones tipo Anderson. La comparación se realiza con los espectros correspondientes a las sales de amonio de los respectivos XMo_6 . Las líneas Raman características del estiramiento simétrico $\nu_{\text{sym}}\text{Mo-O}_{2t}$ se observan alrededor de 945 cm^{-1} , éstas son líneas intensas y nítidas, mientras las correspondientes al modo antisimétrico $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_{2t}$ son débiles (por FTIR intensas) y se presentan alrededor de 892 cm^{-1} . Las bandas a 547(549) cm^{-1} corresponden al enlace puente Mo-Ob representativo de la unión Mo-O-X. Estos tres tipos de bandas son muy sensibles al tipo de heteroátomo, y en general se observa que la frecuencia $\nu_{\text{sym}}\text{Mo-O}_{2t}$ aumenta con el radio iónico del heteroátomo ($r_{\text{Al(III)}} < r_{\text{Co(III)}}$). (Propiedad que relaciona con la polarizabilidad del elemento).

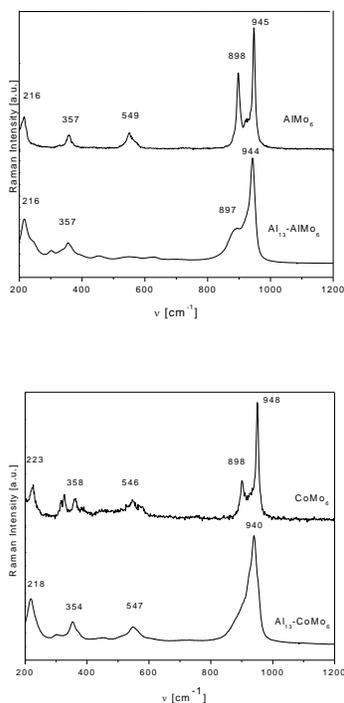


Figura 3 Espectros Raman comparativos de $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$ y sus respectivas fases de Anderson XMo_6 de (Al(III) y (Co(III)).

Por otro lado, si observamos los ligeros corrimientos de frecuencia, comparando los dos tipos de sólidos, la sal de amonio y el composito, pueden atribuirse a los efectos de interacción ocasionados por la inserción del heteropolianión en la matriz del polication $[\text{Al}_{13}]$.

Las bandas de mediana a baja intensidad por debajo de 500 cm^{-1} son típicas del anión XMo_6 . Del análisis de dichos resultados se comprueba que la estructura Anderson del HPOMs es preservada en el sistema reticular conformado con la matriz de $[\text{Al}_{13}]$.

En lo que respecta al espectro de la fase $\text{Al}_{13}\text{-VMO}_6$, la que se preparó de acuerdo a la estequiometría Anderson,

se observa una línea a 986 cm^{-1} que se presenta como un hombro sólo en éste espectro. La misma se asigna claramente a una unión V=O terminal dado que el V(V) probablemente se encuentra en el centro de un octaedro distorsionado que conduce a una unión muy corta con el oxígeno, provocando una fuerte banda hacia mayores energías. Este comportamiento se ha observado en otros heteropolivanadatos como el anión $\text{PV}_{14}\text{O}_{42}^{9-}$ [15] donde existen poliedros VO_6 y VO_5 de coordinación octaédrica y pirámide cuadrada y en donde es posible encontrar enlaces V-O de variada longitud. Como consecuencia se generan múltiples distancias V-O distribuidas en un amplio rango lo que posibilita un gran número de vibraciones internas que pueden ocasionar líneas en zonas espectrales muy restringidas o incluso superponerse.

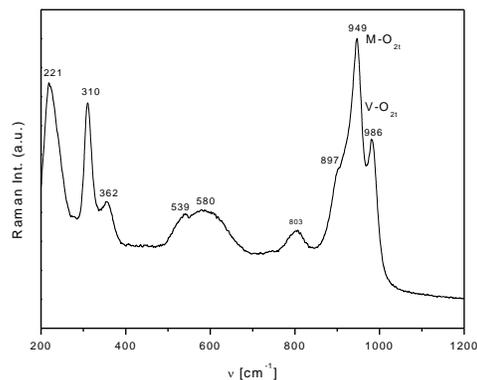


Figura 4 Espectro Raman Microprobe de $\text{Al}_{13}\text{-[VMO}_6]$;

En nuestro caso particular las líneas Raman asociadas al V en un entorno octaédrico unido a un oxígeno terminal (V=O) y a puentes (O-V-O) pueden atribuirse a $\nu_{\text{sim}}(\text{V-O})_t = 986 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{as}}(\text{O-V-O}) = 803 \text{ cm}^{-1}$.

Comportamiento térmico:

En la figura 5 se muestran los TGA-DTA (en aire) de tres de las fases típicas estudiadas. Los resultados son similares al reportado por Ho Son y col. [6] para la fase $\text{Al}_{13}\text{-[AlMo}_6]$.

En la primera etapa de TGA hasta 200°C, la pérdida de peso del 21 % corresponde a ~ 29.5 moléculas de H_2O de cristalización. A partir de esta temperatura, la pérdida de H_2O continúa a través de los grupos -OH hasta 600 °C, temperatura en la que la estructura colapsa. Antes de llegar a ésta etapa, en el DTA (no mostrado aquí) se observan algunos efectos exotérmicos que implican la formación de nuevas fases.

El estudio se complementó con el calentamiento de las muestras en horno eléctrico a diferentes etapas y las técnicas de XRD (in situ), DRS, FTIR y Raman. Los resultados indican que la estabilidad térmica de las especies depende del heteroátomo y el proceso térmico a 1000 °C finaliza con la formación de óxidos del tipo

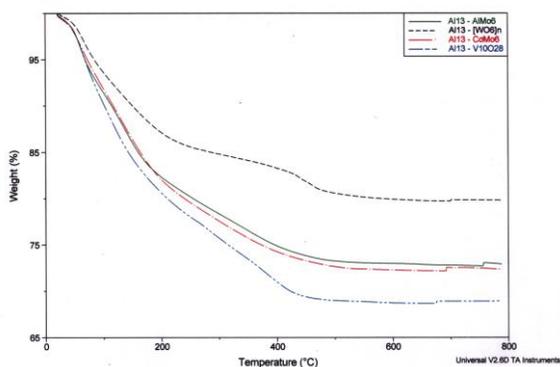
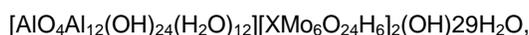
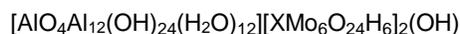


Figura 5: Curvas de TGA de varios compositos.

Al_2O_3 y ternarios como CoAl_2O_4 en el caso del Co.
El esquema general de descomposición es el siguiente:



↓ 100-200 °C



↓ 200- 800°C



↓ 800 – 950 °C



Comportamiento catalítico

Dadas las propiedades estructurales, térmicas y químicas de las especies, se decidió utilizar los compositos obtenidos como catalizadores sin pretratamientos térmicos en dos reacciones tests de oxidación de sulfuros aromáticos en batch: (1) difenilsulfuro a difenilsulfona en presencia de H_2O_2 , (2) Dibenzotiofeno (DBT) a dibenzosulfona (DBTO) en presencia de tBuOOH . En éste último caso se testearon también compositos calcinados hasta 200°C para observar el comportamiento al reducir la cantidad de moléculas de H_2O de cristalización y mejorar la concentración de metales.

1. Oxidación de difenilsulfuro a difenilsulfona

Se optimizaron las condiciones de reacción utilizando diferentes cantidades de catalizador, relaciones molares entre reactivos y temperatura en la transformación considerada. Los compositos que demostraron mejor rendimiento fueron: Al_{13} - $[\text{AlMo}_6]$ y Al_{13} - $[\text{VMO}_6]$.

Los mejores resultados para la producción de sulfona se obtienen trabajando con una relación molar de H_2O_2 /sustrato de 28. Se evaluaron los rendimientos de la

reacción a diferentes tiempos y temperaturas de reacción para los dos compositos utilizados como catalizadores. La reacción se produce en conversiones muy bajas sin catalizador (5 % en 20 horas de reacción a temperatura ambiente), sin embargo al agregar el catalizador los tiempos se reducen y la conversión se incrementa notablemente.

En presencia de los catalizadores y para reacciones a 20° y 40 °C, si bien la conversión del sulfuro es completa al cabo de 2 horas, se obtienen mezclas de sulfóxido y sulfona, en una proporción aproximada de 1:1.

Sin embargo al trabajar en reflujo de acetonitrilo ambos catalizadores dan rendimientos superiores al 90% de sulfona ($[\text{Al}_{13}$]- $[\text{VMO}_6]$: 93 %, en 2:30 horas y $[\text{Al}_{13}$]- $[\text{AlMo}_6]$: 94 % en 1:10 horas), la conversión es completa y no se observa la formación de productos secundarios.

2. Oxidación de dibenzotiofeno a difenilsulfona

El DBT fue seleccionado como uno de los sulfuros mas representativos de aquellos presentes en gas oil. Las condiciones de reacción elegidas corresponden al test clásico donde se utilizan catalizadores de la serie Mo/alumina y como oxidante tBUOOH , ampliamente utilizada para la desulfurización de cortes pesados del petróleo [2].

La mayor conversión a DBTO obtenida fue menor que 25 % y al igual que en el test anterior la especie de V y Mo fue una de las que presentó la mayor actividad. La conversión a sulfona decrece según el siguiente orden:

Al_{13} - $[\text{CoMo}_6]$ (22.5 %) = Al_{13} - $[\text{VMO}_6]$ (22.2 %) > Al_{13} - $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ (19.6 %) > Al_{13} - $[\text{AlMo}_6]$ (19 %) > Al_{13} - $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (10 %).

Asimismo, entre los compositos conteniendo W se observa que las especies de Al_{13} - $[\text{V}_2\text{W}_4]$ y Al_{13} - $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]$ no presentaron actividad, en contraste con aquella conteniendo P : Al_{13} - $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$, este hecho corrobora el efecto promotor del P en catalizadores a base de sales y ácidos tungsticos [16].

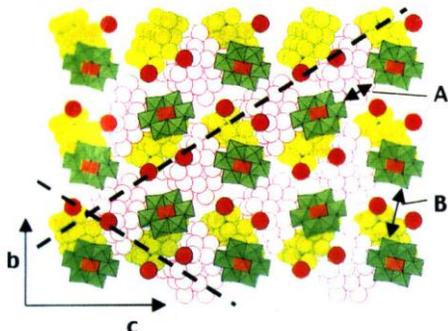
En un segundo ensayo para la reacción de ODS de DBT se utilizaron también los compositos calcinados hasta 200°C. Se observó un incremento solo para Al_{13} - $[\text{AlMo}_6]$ de 18 % a 26.9 % y para Al_{13} - $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ de 10% a 28.3%.

A los fines de diseñar las condiciones operativas óptimas para la utilización de estos catalizadores, resulta interesante analizar algunos aspectos relacionados con los elementos que componen los compositos y con las propiedades de los sustratos elegidos.

En primer lugar se observa que el contenido de (Mo + metal X) (~35 %) es alto si consideramos que los catalizadores convencionales presentan alrededor de 15 % de Mo soportado en alumina. Es bien conocido el hecho que al aumentar la carga de metal en el soporte, (por arriba de una determinada monocapa), disminuye la dispersión del mismo en la superficie y la actividad disminuye abruptamente [1,2]. Si bien en este caso no “tenemos especies soportadas” y la estructura presenta un orden regular de “clusters” $[\text{XMo}_6]$ anclados a la matriz de Al_{13} , es posible que exista un efecto estérico que impide la plena disponibilidad de sitios activos ya que las redes del Al_{13} intercaladas entre redes de XMo_6

conforman planos en donde sólo uno de los aniones Anderson está mayormente expuesto [6], como se observa en la Fig. 6. De éste análisis se deduce que el alto contenido de metales (Mo + X) queda enmascarado.

Otra propiedad que debemos analizar es la influencia del heteroátomo presente. Por Raman Microprobe ha sido



Esferas : blancas [Al₁₃]; amarillas, [AlMo₆]; rojas, grupos OH

Figura 6: Representación de un plano característico del sistema reticular Al₁₃-[AlMo₆]₂ por Ho Son y col. [6]

posible observar cómo la diferente polarizabilidad del heteroátomo afecta la energía del enlace Mo-O_{2t}, por lo que elementos vecinos al Mo como Co(III) y V(V) favorecen la polarización Mo+δ-O+δ en este tipo de estructura, redundando en una buena coordinación al grupo peroxo.

En relación al sustrato, un factor a tener en cuenta es la densidad electrónica del S, la cual en DBT es menor que en difenilsulfuro, esto ocasiona que la constante de velocidad de reacción sea mucho menor para DBT ($k_{DBT} = 4.60 \times 10^{-2} \ll k_{DFS} = 1.56 \times 10^{-1}$) [17]. Este es otro factor que justifica la menor actividad observada en la ODS del DBT.

Caracterización de los catalizadores después de la reacción catalítica.

Para investigar la reutilización de las especies en estudio, estas se separaron por filtración, se lavaron con acetona, se dejaron secar y se caracterizaron por Raman Microprobe y XRD. En las figuras 7 y 8 se muestran algunos de los espectros Raman obtenidos antes y después de las reacciones.

En general se observa una buena coincidencia en la posición de las líneas más intensas que dan cuenta de la fuerza de enlaces del sitio activo Mo-O_{2t}, si bien la resolución de algunas líneas se ve afectada probablemente debido a la pérdida de cristalinidad del compuesto, luego de cierta adsorción de S durante el uso y ulterior lavado con acetona.

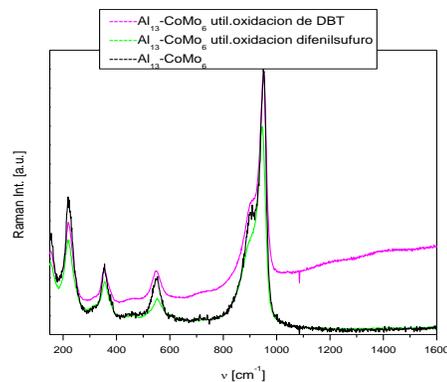


Figura 7: Espectros Raman comparativos de Al₁₃-CoMo₆ antes y después de las reacciones ODS.

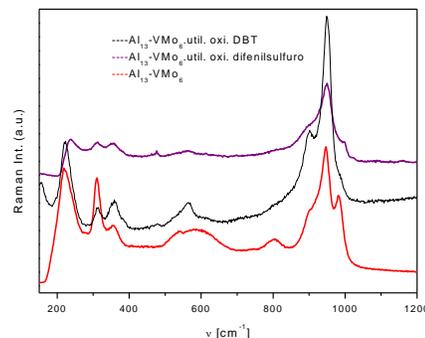


Figura 8: Espectros Raman comparativos de compositos Al₁₃-VMo₆ antes y después de las reacciones ODS.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron nuevos precursores de interés en oxidación catalítica. Se obtienen por combinación reticular del isopolición tipo Keggin Al₁₃ con diferentes iso y heteropolimolibdatos tipo Anderson, o bien con diversos politungstos y vanadatos. La síntesis involucra la presencia de elementos como Co(III), V(III), Cr(III) etc. y es un método alternativo al propuesto por J. Ho Son y col. Las técnicas espectroscópicas ²⁷Al MAS NMR y Raman Microprobe muestran la preservación de la estructura del isopolición y de los diferentes polianiones. A partir de 200°C comienza la estabilidad térmica depende de las propiedades redox del heteroátomo dando lugar a la formación de óxidos Al₂O₃, molibdatos y óxidos ternarios como CoAl₂O₄.

Las fases conteniendo polimolibdatos de Co, y V mostraron actividad en reacciones de oxidación de sulfuros aromáticos en presencia de peróxidos. La conversión a sulfonas depende de la densidad electrónica del S en el sustrato. El heteroátomo parece jugar un rol

importante en la polarización del enlace M-O_{2t}. Se comprobó por Raman Microprobe, que las fases empleadas conservan su estructura después de la reacción, mostrando la interesante posibilidad de reutilización.

Agradecimientos

Los autores agradecen la asistencia técnica de Graciela Valle y María Elena Canafoglia.

Referencias Bibliográficas

1. T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian in "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", Kodansha Scientific, Wiley/VCH, Tokio, New York, **1999**.
2. D. Wang, E. Weihua Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe *Applied Catal. A: Gral.* **2003**, 253, 91.
3. S. Patai, Z. Rappoport, in "The Synthesis of Sulphones, sulphoxides, and Cyclic sulphides", Wiley: New York, 1994.
4. E. Clark, Kirk-Othmer *Enciclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, Eds., Wiley: New York, **1997**, 23, 134-146.
5. R. S. Varma, R. K. Saini, H. M. Meshram. *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38, 6525-6528.
6. J. Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 7432.
7. C. I. Cabello, I. L. Botto, J. Filace, G. Minelli, M. Occhiuzzi and D. Cordischi. En prensa en *J. Porous Materials*.
8. A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42(1), (2000) 145 Para anales de congresos: O. Barbosa en Anales del 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 1, 343.
9. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A*, 197, **2000**, 79.
10. C. I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen and H. J. Thomas, *Catalysis Letters*, 92(1-2) **2004**, 69.
11. L. Allouche, C. Huguenard, F. Taulelle, *J. Phys. Chem. Sol.*, 62, **2001**, 1525.
12. X. Carrier, J-F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 10137.
13. X. Carrier, J-F. Lambert, M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, **2000**, 1049.
14. I.L. Botto, A.C. Garcia, H. J. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (8), **1992**, 1075.
15. E.J. Baran and C.I. Cabello. *J. of Mol. Struct.*, 174, **1988**, 401.
16. K. Sato, M. Hyodo, M. Auki, X. Zheng and R. Noyori, *Tetrahedron* 57, **2001**, 2469.
17. S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai and T. Kabe, *Energy & Fuels*, 14, **2000**, 1232.