



Síntesis y caracterización de óxidos mixtos precursores de bronce tetragonales de W de potencial actividad en la oxidación de difenilsulfuro.

M. G. Egusquiza¹, C. I. Cabello^{1,3}, M.D. Soriano², J.M. López Nieto²

¹“Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco”, CINDECA, CCT CONICET La Plata - Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257, 1900-La Plata, Argentina. megus@quimica.unlp.edu.ar

² Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus de la Universidad Politécnica de Valencia, Avda. Los Naranjos s/n, 46022, España.

³ Miembro CIC-PBA y Facultad de Ingeniería-UNLP, calle 47 y 1, 1900-La Plata, Argentina.

Palabras Claves: Heteropolitungstos, bronce de wolframio, oxidación desulfurativa.

Resumen

Fases de heteropolioxometalatos (HPOM), a base de heteropolitungstos complejos derivados de tipo Keggin de la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (PWM) con $M(II) = Cu$ y su precursor $Na_8H(PW_9O_{34})$ (PW_9), se han modificado químicamente mediante reacción hidrotermal, con iones Nb y V en el gel de síntesis, dando lugar a la formación de materiales del tipo $(KNaCu)_xP_{0.11}WV_{0.2}NbO_x$ y $(Na)_xPWV_{0.2}NbO_x$. Tanto los materiales de síntesis como los tratados a 500°C (en atmósfera de N_2) son pseudocristalinos (que tras tratamiento a 800°C, conduce a una estructura típica de bronce tetragonal). Los materiales tratados térmicamente a 500°C se han caracterizado y estudiado como catalizadores en la oxidación parcial de difenilsulfuro. Los resultados catalíticos se han comparado con los obtenidos con los HPOM de partida, observándose que los bronce metálicos presentan una mayor actividad catalítica (con una drástica disminución del tiempo de reacción) y un marcado aumento de la selectividad a difenil-sulfona.

Abstract

Phases based on complex heteropolytungstates (HPOM), derived from series Keggin type $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (PWM) with $M(II) = Cu$ and its precursor $Na_8H(PW_9O_{34})$ (PW_9), have been chemically modified by hydrothermal reaction, with Nb and V ions in the synthesis gel, giving place materials as $(KNaCu)_xP_{0.11}WV_{0.2}NbO_x$ and $(Na)_xPWV_{0.2}NbO_x$. The as-synthesized and the heat-treated at 500°C (in N_2) are pseudocrystalline (although they are transformed to tetragonal bronze after heat-treatment at 800°C). The samples heat-treated at 500°C have been characterized and tested in the partial oxidation of diphenylsulfide. The catalytic results have been compared to those achieved over pure HPOM. It has been observed that these metal oxides bronzes show a higher both catalytic activity (with a drastic reduction of the reaction time) and selectivity to diphenyl-sulfone.

Introducción

Gran parte de las leyes ambientales están dirigidas a limitar el contenido de azufre en los derivados del petróleo. En este sentido, los procesos de hidrodesulfurización de cortes livianos del petróleo son ampliamente utilizados en la industria petroquímica, estos requieren altas presiones y temperaturas, reactores de gran volumen, reactivos contaminantes y largos tiempos de reacción,

factores que los convierten en un proceso costoso. Una alternativa interesante es la oxidación desulfurativa de dichos derivados a sulfonas y/o sulfóxidos en condiciones eco-compatibles, ya que esta reacción es relevante en el campo de la industria farmacéutica y de alimentos.

Recientemente, se han reportado trabajos que permiten la desulfurización oxidativa en soluciones inorgánicas tanto en batch (a 80°C) como en reactores de lecho fijo, catalizada por precursores oxidicos de metales de transición como tungstatos o molibdatos que pueden soportarse sobre γ -Al₂O₃, SiO₂ o heteropoliácidos de W [1]. Como oxidante se emplean transportadores de oxígeno como hidroperóxidos que producen residuos no contaminantes, facilitan el acceso directo al oxígeno, resultan de fácil almacenamiento y bajo costo. Se han estudiado varios procesos de oxidación selectiva de sulfuros orgánicos usando catalizadores a base de polioxometalatos de estructura Keggin con buenos resultados. Los heteropolitungstatos Keggin lacunares [M₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ (PWM) con M(II) = Co, Cu, Mn y Zn y su precursor Na₈H(PW₉O₃₄) (PW₉) mostraron interesantes resultados en la oxidación del dibenzotiofeno (DBT) y un muy buen rendimiento en la oxidación de difenilsulfuro (DFS), particularmente la especie PWCu mostró la mejor performance de la serie [1].

Por otro lado se han reportado interesantes resultados obtenidos en reacciones de oxidación parcial de H₂S [2] y deshidratación oxidativa (transformación aeróbica) de glicerol a ácido acrílico [3], usando como catalizadores distintos óxidos con estructura de bronce de molibdeno y/o de wolframio del tipo WMo_{1-x}V_xO_z o W_{1-x}Me_xO_z, respectivamente. En dichas fases se han sustituido isomórficamente algunos de los átomos de molibdeno o wolframio por átomos de vanadio, molibdeno y/o niobio. Los mejores resultados catalíticos se han obtenido para los catalizadores trimetálicos en especial los bronce hexagonales de tungsteno (HTB), formados por anillos hexagonales que alojan en su interior cationes amonio, los que se eliminan tratando estos materiales a altas temperaturas, generándose sitios ácidos de tipo Lewis (W⁵⁺), que en presencia de agua se transforman en sitios Brønsted. Estos centros ácidos son los centros activos para la deshidratación del glicerol en acroleína. Sin embargo, los iones wolframio son difícilmente oxidados o reducidos. Para subsanar estas limitaciones, se han introducido en estos materiales vanadio y/o molibdeno, debido a que es bien conocida su alta actividad catalítica en reacciones de oxidación parcial. El V⁴⁺ puede sustituir isomórficamente a iones W⁶⁺ en la estructura HTB. De la misma manera se puede alcanzar una sustitución parcial de W^{6+,5+} por Mo⁶⁺ y/o Nb⁵⁺ [2, 3] Asimismo algunos bronce de tungsteno tetragonales (TTB) preparados por síntesis hidrotermal a partir de heteropoliácidos tipo Keggin mostraron una alta actividad y selectividad en la oxidación parcial en fase gaseosa de olefinas [4].

En el presente trabajo, las fases de tipo Keggin lacunar PW₉ y un complejo derivado PWCu, han sido modificadas químicamente con Nb y V mediante reacción hidrotermal, dando lugar a la formación de (Na)_xPWV_{0,2}NbO_x y (KNaCu)_xP_{0,11}WV_{0,2}NbO_x, óxidos precursores de bronce tetragonales TTB. Estos óxidos tri y tetrametálicos obtenidos, fueron caracterizados y evaluados en la oxidación selectiva de DFS, en condiciones ambientales favorables, mediante el empleo de *t*-BuOOH.

Experimental

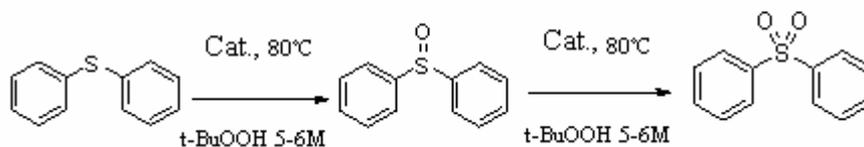
Síntesis

La síntesis y caracterización de PW₉ y PWCu se ha reportado en trabajos anteriores [5,6]. A partir de estas fases se prepararon por síntesis hidrotermal, materiales de fórmula (Na)_xPWV_{0,2}NbO_x y (KNaCu)_xP_{0,11}WV_{0,2}NbO_x respectivamente. Estos óxidos mixtos tri y tetra-metálicos se han preparado hidrotermalmente (a 175°C durante 48 h) a partir de disoluciones acuosas de los HPOMs (PW₉ o PWCu), sulfato de vanadilo y oxalato de niobio. El sólido resultante se lavó con agua y posteriormente se secó a 100°C en estufa. Finalmente, el sólido se calcinó a 500°C en corriente de N₂ durante 2 hs. La caracterización se realizó mediante Difracción de Rayos X de polvo (DRX) empleando un Philips X'Pert equipado con un monocromador de grafito operando a 40kV y 45 mA y con filtro de Ni radiación Cu K α ($\lambda=0,1542$ nm), y Microscopía de Barrido, SEM-EDS realizado en un microscopio Philips 505 equipado con microsonda EDAX 9100.

Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de DFS se realizó en batch a 80°C, 50 mg del catalizador en 5 ml de tolueno, 1 ml de *t*-BuOOH y 1 mmol de DFS. Se tomaron alícuotas a distintos intervalos de tiempo

hasta 5 hs de reacción. Se realizó un seguimiento previo mediante CCD con una mezcla de acetato de etilo: hexano (1:5). Posteriormente las muestras se enfriaron a 5°C y luego se cuantificaron por CG en un equipo Varian Start 3400 CX, CRHOM-PACK-CP-SIL5CB, con detector FID [1]. Esta reacción se representa en el siguiente esquema:



Resultados y discusión

Caracterización por DRX:

El polyoxometalato de partida, el óxido mixto sintetizado hidrotermalmente y el producto tratado térmicamente a 500°C, se caracterizaron por DRX. Los difractogramas obtenidos se pueden observar en las figuras 1 y 2:

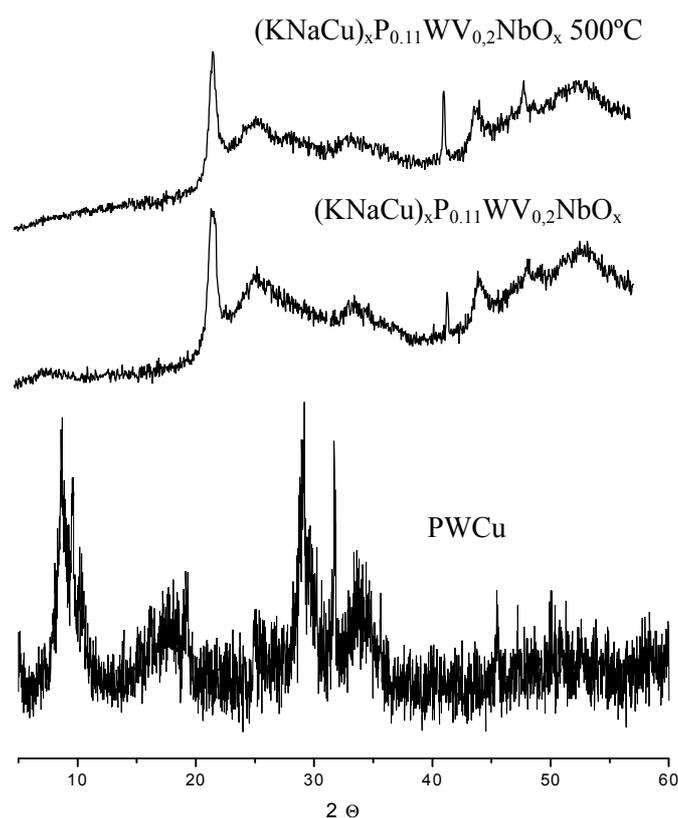


Figura 1. DRX de PWCu, del producto de síntesis hidrotermal $(\text{KNaCu})_x\text{P}_{0.11}\text{WV}_{0.2}\text{NbO}_x$ y del material tratado térmicamente a 500°C.

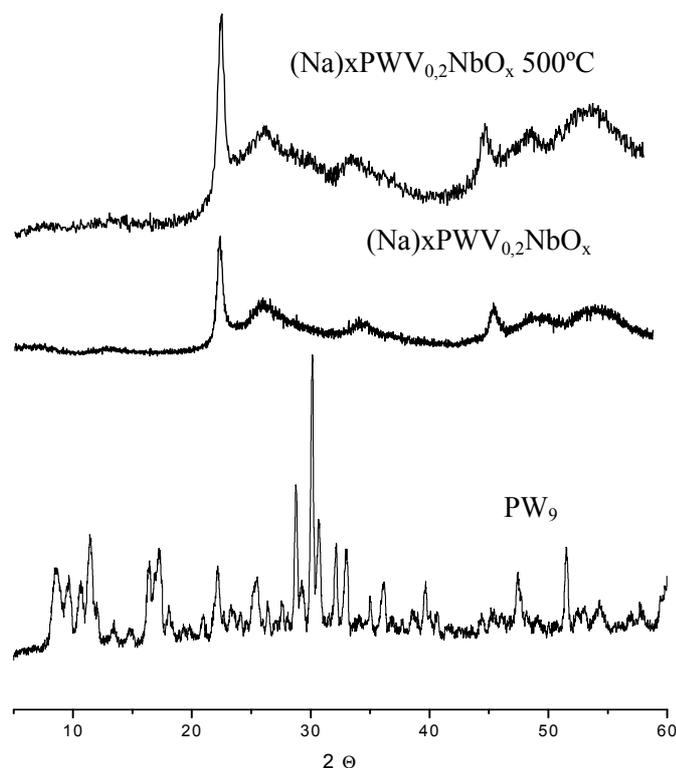


Figura 2. DRX de PW_9 original, del producto de síntesis hidrotermal $(Na)_xPWV_{0,2}NbO_x$ y del material tratado térmicamente a $500^\circ C$.

Los DRX mostraron que la síntesis realizada a bajo pH (0.76-0.86), produce un material pseudo-cristalino con un pico intenso a $2\theta = 22^\circ$ (espaciado interlamina de 3.9 \AA). Este difractograma se mantiene tras un tratamiento térmico a $500^\circ C$ en atmósfera de N_2 indicando la conservación de la estructura del óxido hidrotermal. Debemos señalar que el posterior tratamiento a $800^\circ C$ da lugar a un bronce tetragonal (TTB), no mostrado aquí [3], lo que sugiere que el material está muy ordenado. Dada la estabilidad térmica a temperaturas inferiores a $500^\circ C$ de estos precursores se decidió emplearlos como catalizadores en la reacción test de oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS).

La tabla 1 muestra los datos de composición semicuantitativos obtenidos por Microscopía de Barrido, SEM-EDS para PW_9 y $PWCu$, respectivamente, y sus productos del tratamiento hidrotermal calcinados a $500^\circ C$.

Tabla 1. Datos de análisis químico semicuantitativo mediante SEM-EDS de PW_9 , $PWCu$ y de los respectivos óxidos mixtos obtenidos por tratamiento hidrotermal y luego calcinados a $500^\circ C$. Valores expresados en (%) en peso de elemento.

Fase	W	P	Na	Cu	K	Nb	V
PW_9	89,16	5,25	5,59	-	-		
$(Na)_xPWV_{0,2}NbO_x$ ($500^\circ C$)	27,12	0,63	0,04	-	-	71,97	0,24
$PWCu$	82,48	5,07	0,35	7,90	4,20	-	-
$(KNaCu)_xP_{0,11}WV_{0,2}NbO_x$ ($500^\circ C$).	28,66	0,84	0,10	3,87	0,84	63,50	2,19

Tanto para PW_9 , como para la fase compleja, en ambos productos oxidicos (a $500^\circ C$) se puede observar la incorporación de Nb y V, disminuyendo en un 70 % la cantidad relativa de W.

Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfóxido (DFSO) y difenilsulfona (DFS O_2) se realizó en batch a $80^\circ C$, con tolueno como solvente y t-BuOOH como oxidante por 5 hs. Se tomaron alícuotas a distintos intervalos de tiempo y se hizo una extracción en diclorometano- agua (1:1) para detener la reacción. En las figuras 3 (a y b) se puede observar en forma comparativa las conversiones y las selectividades obtenidas para PW_9 y el óxido mixto producto de la síntesis hidrotermal calcinado a $500^\circ C$.

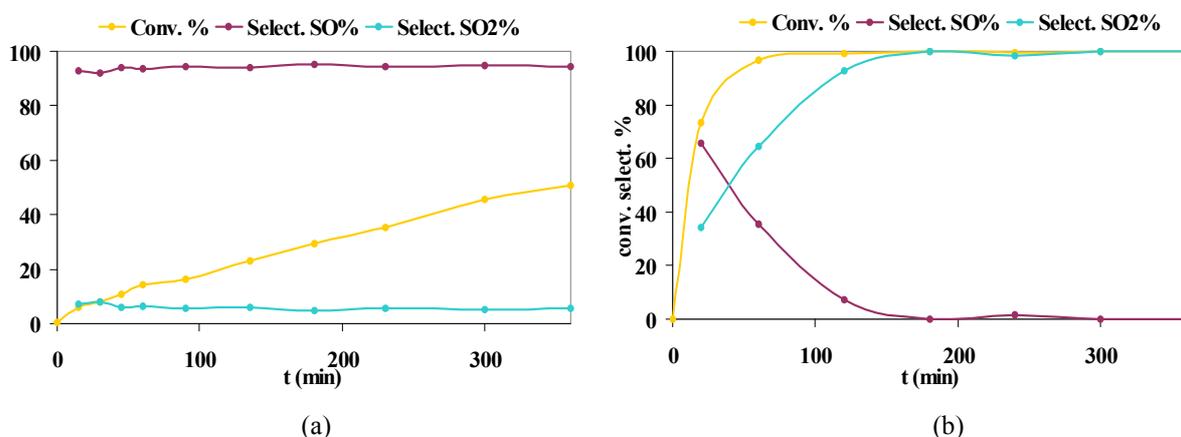
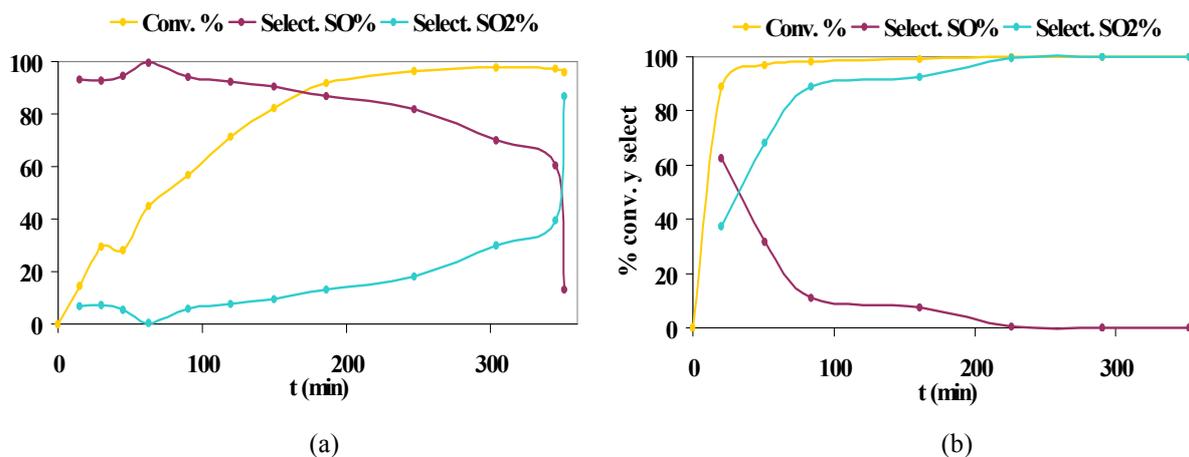


Figura 3. Conversión de DFS y selectividad SO y SO_2 catalizada por (a) PW_9 y (b) el derivado hidrotermal de PW_9 calcinado $500^\circ C$.

Las figuras 4 (a y b) muestran en forma comparativa las conversiones y las selectividades obtenidas para $PWCu$ y el producto de la síntesis hidrotermal calcinado a $500^\circ C$.



Figuras 4. Conversión de DFS y selectividad SO y SO_2 catalizada por (a) $PWCu$ y (b) el derivado hidrotermal de $PWCu$ calcinado $500^\circ C$.

El HPOM de partida, PWCu alcanza un valor de conversión de 98% luego de 5 hs. y para PW₉ no se observa un valor de conversión de esa magnitud aún luego de 6 hs. Los óxidos mixtos Na_xPWV_{0,2}NbO_x y (KNaCu)_xP_{0,11}WV_{0,2}NbO_x sintetizados a partir de PW₉ y PWCu y tratados en atmósfera de N₂ a 500°C, mostraron una conversión de 100% en menos de 1 hora de reacción.

El precursor, PW₉, presentó una selectividad muy baja a sulfóxido (5,7%) y muy alta a sulfona (94,3% a los 6 hs.). Del 100% convertido en 5 hs por la fase PWCu un 87% es oxidado a sulfóxido y sólo un 13% a sulfona. Los nuevos materiales sintetizados muestran el máximo de selectividad a sulfona en menos de 3 hs. de reacción.

Estos resultados son promisorios y tal como se esperaba, la incorporación de los metales Nb y V a la estructura mejora los sitios activos de la estructura precursora de bronce tetragonales.

Actualmente se trabaja en vías de poner a punto la síntesis y caracterización estructural de precursores óxicos y bronce tetragonales derivados de PWM con M= Cu(II), Co(II), Mn(II) y de su fase precursora PW₉, así como la evaluación en diferentes condiciones de reacción para completar el estudio catalítico.

Conclusiones

Utilizando un método hidrotermal, se han preparado y caracterizado óxidos mixtos tri y tetrametálicos PW⁶⁺(V⁴⁺, Nb⁵⁺)/M (con M=Cu²⁺) a partir de iso y heteropolitungstos derivados de estructura Keggin y sales de Nb y V.

Estas especies resultaron de la sustitución parcial isomórfica de W⁶⁺ por Nb⁵⁺ y/o V⁴⁺ dando lugar a un material pseudo-cristalino estable hasta 500°C. Si se continúa la calcinación el producto muestra una estructura de bronce tetragonal. Los óxidos calcinados a 500°C fueron evaluados en la oxidación selectiva de DFS, mostrando mayor actividad en tiempos más cortos de reacción y 100 % de selectividad a sulfona en comparación con los HPOM de partida.

Agradecimientos

A las instituciones, UNLP, CONICET, MINCyT y CIC PBA por los subsidios otorgados.

Referencias

- [1] M. G. Egusquiza, K. Ben Tayeb, M. Muñoz, G. Romanelli, C. I. Cabello, I. L. Botto y H. J. Thomas. The Journal of the Argentine Chemical Society, 97 (2009) 166-173.
- [2] M.D. Soriano, P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, Topics in Catalysis 54 (2011) 729-736.
- [3] A. Chierigato, M. D. Soriano, E. García-Gonzalez, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, Cl. Bandinelli, J.M. López Nieto, F. Cavani, ChemSusChem 8 (2015) 398-406.
- [4] P. Botella, B. Solsona, E. García-González, J. M. González-Calbet, J. M. López Nieto, Chemical Communication 47 (2007) 5040–5042.
- [5] C. I. Cabello, M. G. Egusquiza, I. L. Botto, G. Minelli. Materials Chemistry and Physics, 87 (2004) 264-274.
- [6] S. Casuscelli, E. Herrero, M. Crivello, C. Pérez, M.G. Egusquiza, C.I. Cabello, I.L. Botto, Catalysis Today 107–108 (2005) 230.