

HETEROPOLIÁCIDOS MODIFICADOS CON NIOBIO INCLUIDOS EN UNA MATRIZ DE SÍLICE COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE DIFENIL SULFURO

Romina Frenzel¹, Maria B. Colombo Migliorero.¹; Valeria Palermo ¹; Gustavo Romanelli ¹,
Patricia Vázquez ¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge Ronco”
(CINDECA). Calle 47 N°257, B1900AJK La Plata, Argentina

rominaafrenzel@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo fue sintetizado un heteropolimolibdato con estructura Keggin dopado con niobio, el cual fue incluido en una matriz de sílice, para ser utilizado como catalizador heterogéneo en la oxidación selectiva de difenil sulfuro. El catalizador preparado fue caracterizado mediante difracción de rayos x, espectroscopia FT-IR y titulación potenciométrica.

Se evaluó la actividad catalítica del mismo en la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido. Los resultados fueron comparados con los obtenidos para el ácido fosfomolibdico (PMo), mostrando que la incorporación de Nb en la estructura del $H_3PMo_{12}O_{40}$, incrementa la actividad catalítica notablemente.

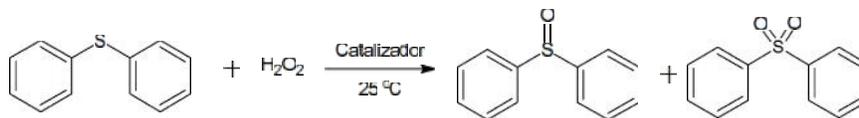
Introducción

La utilización de heteropoliácidos (HPA) en catálisis es un campo de gran importancia y en crecimiento, y debido a su versatilidad se usan como oxidantes multielectrónicos o ácidos fuertes [1].

Por otro lado, los sulfóxidos y sulfonas son empleados en diversas industrias. El método más utilizado para su preparación es la oxidación selectiva de sulfuros. Algunos oxidantes tradicionalmente utilizados son: HNO_3 , ácido trifluoroacético, etc. [2]. El reemplazo de estos oxidantes por el uso de catalizadores sólidos (heterogéneos) presenta ventajas en la simplificación del aislamiento del producto, alta selectividad y reuso del catalizador, así como también reducción en la generación de desechos.

En este trabajo se preparó un HPA con estructura tipo Keggin, donde el Mo es parcialmente sustituido por Nb en la estructura primaria del PMo, el cual fue incluido en una matriz de sílice (PMoNb-Si), en diferentes concentraciones. La actividad de los

catalizadores fue evaluada en la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro (Esquema 1), usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y etanol como solvente.



Esquema 1. Reacción de oxidación de difenil sulfuro

Experimental

Síntesis del catalizador

El HPA másico fue preparado mediante la síntesis hidrotérmica: una mezcla estequiométrica de MoO₃, Nb₂O₅ y H₃PO₄ 85% (p/V) se suspendió en agua destilada y se agitó magnéticamente a 75 °C durante 6 h. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente, se filtró y se dejó evaporar el agua de la solución.

La inclusión en la sílice se logró mediante el método sol-gel. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente se disolvió tetraetil ortosilicato (TEOS) en etanol anhidro. Luego se agregó el HPA disuelto en etanol y, finalmente agua. Se agitó durante 2 h y se dejó envejecer hasta peso constante del sólido seco.

Se prepararon 6 catalizadores los cuales fueron denominados: PMo-Si y PMoNb-Si (se sintetizaron utilizando 1,5 gr de HPA), PMoNb-Si_{1/2} (sintetizado utilizando 0,75 gr de HPA) y PMoNb-Six₂ (sintetizado utilizando 3 gr de HPA).

Caracterización del catalizador

Espectroscopia FT-IR: Se utilizó un equipo Thermo Nicolet IR.200, pastillas de KBr, y rango de medida de 400 a 4000 cm⁻¹.

Difracción de rayos X: Se utilizó un equipo Philips modelo PW-1730, radiación Cu K α ($\alpha=1,5417$ Å), filtro de níquel, 20 mÅ y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido (2 θ), entre 5° y 60°.

Titulación potenciométrica: Se utilizó un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble junta. 25 mg de sólido se suspendieron en 45 ml de acetonitrilo y se tituló con *n*-butilamina 0,025N.

Testeo de la actividad catalítica: En un tubo de reacción se colocó difenil sulfuro (0,167 ml), etanol absoluto (8 ml) y la cantidad adecuada de catalizador, se agregó solución de peróxido de hidrógeno 35% (p/V) (0,15 ml), y se agitó magnéticamente a 25 °C. Cada 1 h se tomó una muestra (0,1 ml) de la mezcla de reacción. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu 2014.

Resultados y Discusión

El PMo presenta cuatro bandas características: 1064 cm^{-1} (P-Oa), 962 cm^{-1} (Mo=Od), 871 cm^{-1} (Mo-Ob-Mo), 780 cm^{-1} (Mo-Oc-Mo) [3], las cuales se encuentran presentes en el espectro de PMoNb, con pequeños desplazamientos debido a la presencia del elemento dopante. En los espectros FT-IR (Figura 1) se observan los picos característicos PMo superpuestos con los del soporte.

En los difractogramas obtenidos para PMo y PMoNb se observaron las señales características de la estructura tipo Keggin, en los intervalos comprendidos entre $2\theta = 6,5-10^\circ$, $16,5-23^\circ$ y $25-36^\circ$ [4]. Los difractogramas XRD de los HPA incluidos en sílice muestran un patrón similar al de la sílice amorfa debido a la alta dispersión del HPA en la matriz de sílice.

Las curvas de titulación potenciométrica obtenidas (Figura 2) muestran que PMo presenta dos tipos de sitios ácidos; el primero presenta una fuerza ácida de 425 mV y el segundo de 100 mV . Además, la fuerza de los sitios ácidos de PMoNb resultaron mayores que los de PMo.

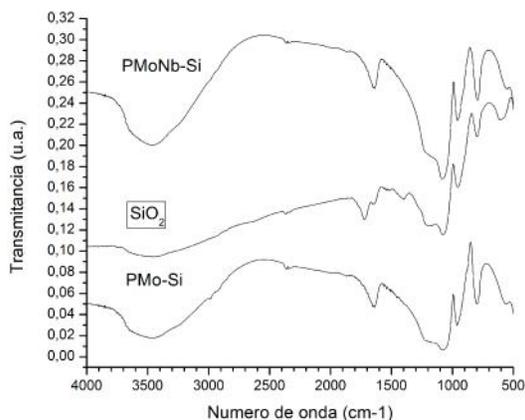


Figura 1. Espectros obtenidos mediante FT-IR

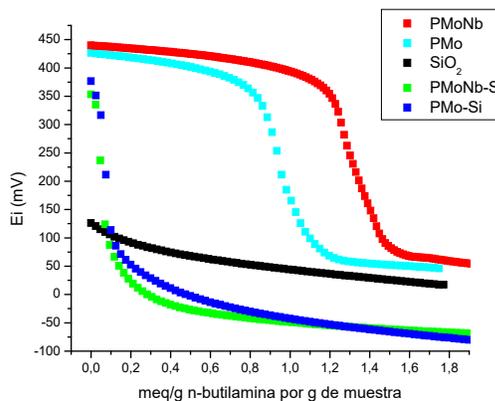


Figura 2. Curvas obtenidas mediante titulación potenciométrica

En la Figura 3 se observa que las conversiones obtenidas con el PMo dopado con Nb fueron notablemente más altas que para el PMo sin modificar. Mientras que los mejores resultados se obtuvieron al utilizar PMoNb-Six2, con una conversión del sulfuro de 98% y una selectividad hacia difenil sulfóxido de 95%, a las 5 h de reacción.

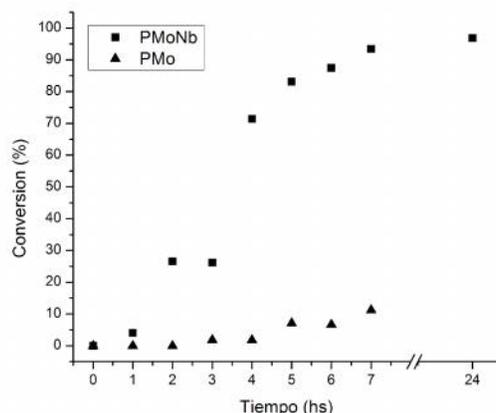


Figura 3: Conversión de difenil sulfuro en función del tiempo empleando PMo y PMoNb

Conclusión

Se logró sintetizar un heteropoliácido con estructura Keggin dopado con Nb, el cual fue incluido satisfactoriamente en sílice, y pudo utilizarse como catalizador en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, con un incremento en su capacidad catalítica respecto a PMo. Cabe destacar que la reacción de oxidación se realiza en condiciones medioambientalmente amigables, ya que se emplea catálisis heterogénea, agente oxidante y solvente no contaminantes.

Referencias

- [1] L. Pizzio et al. Appl. Catal. A: Gen. 308 (2006) 153-160.
- [2] F. Liu et al. Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 2533–25368
- [3] L. Pizzio et al. Appl. Catal. A: Gen. 256 (2003) 125-139.
- [4] A. Popa et al. Mat. Chem. Phys. 119 (2010) 465-470.