

# SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES HIBRIDOS ORGANICO – INORGANICO (POLIOXOMETALATOS- MCM 41/F O PCH/F) PARA SER UTILIZADOS EN LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANOSULFURADOS.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC – INORGANIC HYBRID CATALYSTS (POLYOXOMETALATES- MCM 41/F OR PCH/F) FOR USE IN OXIDATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS.

Mónica V. Ayala G<sup>1</sup>., Daniel A. Vera V<sup>1</sup>., Esneyder Puello-P<sup>1\*</sup>., Carmen I. Cabello <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Línea de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico (Grupo de Catálisis y Materiales), Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas Universidad del Atlántico-Barranquilla (Colombia).

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco (CINDECA-CCT CONICET La Plata – Universidad Nacional de La Plata, Argentina).

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 23 de 2013

\*Correspondencia del autor .Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas Universidad del Atlántico-Barranquilla (Colombia). Tel.: 57-5-3599484

E-mail: esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

## RESUMEN

Este trabajo estudió la síntesis y caracterización de catalizadores híbridos orgánico–inorgánico utilizados en la oxidación de compuestos organosulfurados. La síntesis se llevó a cabo tratando un material silíceo con un aminosilano para obtener una superficie apropiada para la adsorción de heteropolioxometalatos (HPOM's) tipo Anderson con fórmula  $[MMo_6O_{24}H_6]^{3-}$  con M= Co(III) y Rh(III) y un derivado estructural  $[Co_2Mo_{10}H_4O_{38}]^{6-}$ . La caracterización del material modificado e impregnado se realizó por DRX, CHNO-S, SEM-EDS, análisis de absorción atómica (AAS) y SBET. Los análisis fisicoquímicos por las técnicas mencionadas revelan la interacción superficial con grupos Mo=O, sitios catalíticamente activos, mientras que las SBET de los soportes fueron 1000 y 500m<sup>2</sup>/g sin modificar con el funcionalizante, la cual disminuyó después de la modificación e impregnación del heteropolioxoanión. Por DRX se comprobaron las características estructurales típicas de MCM 41 y PCH, ya sea modificado e impregnado. CHNO-S y SEM-EDS mostraron la presencia de N debido a la funcionalización por el aminosilano. El AAS encontró entre 8 y 14 % de Mo adsorbido, procedente de los HPOM's. La actividad catalítica que se observó en las fases se correlaciona con la presencia de metal noble en aquella conteniendo Rh(III) y a las diferencias estructurales en aquella más distorsionada (Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>), asociando la mayor actividad catalítica a la mayor disponibilidad de los sitios activos, donde las conversiones estuvieron entre 90 y 100% con selectividades hacia sulfona después de 2h de reacción.

**Palabras claves:** desulfuración, catalizador híbrido, heteropolioxoaniones.

## ABSTRACT

This work studied the synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid catalysts used in the oxidation of organosulfur compounds. The synthesis was carried out using by treating a siliceous material with an aminosilane agent in order to obtain appropriate surface for the adsorption of heteropolyoxoanions (HPOMs) Anderson type  $[MMo_6O_{24}H_6]^{3-}$  with  $M= Co (III)$  and  $Rh (III)$  and a structural derivate,  $[Co_2Mo_{10}H_4O_{38}]^{6-}$ . The characterization of the modified and impregnated materials was carried out by XRD, CHNO-S, SEM-EDS, atomic absorption (AAS) and SBET. The analysis by physicochemical techniques revealed an interaction the surface interaction with  $Mo = O$  groups (active catalytic sites). The unmodified supports SBET were 1000 and  $500m^2/g$ , which decreased after modification and impregnation. XRD verified the typical structural features of MCM 41 and PCH modified and impregnated. CHNO-S and SEM-EDS showed the presence of N due to the functionalizing. AAS showed a concentration between 8 and 14 % of adsorbed Mo from HPOM's. The activity was correlated with presence of noble metal in the system containing Rh (III) and the different structural symmetry in  $Co_2Mo_{10}$  system distorted, which its higher catalytic activity is associated to the active sites availability. The catalytic conversions were between 90 y 100% and selectivity to sulfone after 2h.

**Keywords:** desulfurization, hybrid catalysts, heteropolyoxoanions.

## INTRODUCCIÓN

El propósito principal de las regulaciones propuestas recientemente por la directiva del parlamento europeo (1) y la agencia de protección ambiental (EPA) sobre la ley de aire limpio (2), es reducir el contenido de azufre en los combustibles para el transporte, y se prevé que en los próximos años las emisiones de azufre sean cercanas a cero. Como resultado, tales requerimientos de ultra disminución de azufre prevean consecuencias drásticas para las refinerías y por consiguiente, su eficiencia se convierte en punto clave a potenciar en las tecnologías de desulfuración (1-4).

El hidrotratamiento (HDT), es un proceso de refinación esencial que merece consideración dentro de la industria petrolera (3, 4), sin duda, la mayor parte de los productos destilados del petróleo que se elabora en las refinerías se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización. Por ejemplo, las naftas se hidrotratan para evitar el envenamiento de los catalizadores de reformado, cuyo desarrollo es fundamental en la producción de gasolina, aromáticos e hidrógeno. El queroseno se hidrotrata para eliminar el azufre y saturar olefinas y aromáticos, previamente a su utilización como combustible de aviación. El gasóleo resulta de un evento similar al queroseno para eliminar el azufre y el nitrógeno, mientras que el gasóleo de vacío, que alimenta la unidad FCC, de igual forma se somete a dicho proceso en algunas ocasiones para mejorar el rendimiento de esta unidad y en otras para eliminar las emisiones de azufre y nitrógeno. Los residuos como el atmosférico y de vacío también se exponen a hidro-

tratamiento para obtener combustibles con bajo contenido de azufre (3, 4).

Este interés mundial, también se debe a la necesidad de nuevas tecnologías que controlen las emisiones producidas por motores de combustión interna, especialmente diésel, y a su aplicación en nuevos vehículos con celdas que demanden combustible libre de azufre (5). Hasta ahora, las especificaciones ambientales han sido alcanzadas utilizando catalizadores convencionales ( $Ni(Co) Mo-S/Al_2O_3$ ) con ciertas modificaciones en el proceso de hidrotratamiento, las cuales elevan los costos de operacionales (6, 7).

Desde la década pasada, se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar nuevos catalizadores de hidrotratamiento, y aunado a eso, la gran demanda de hidrocarburos a nivel mundial ha llevado a la disminución progresiva de las reservas de petróleo liviano, lo que ha conducido a la necesidad de valorizar crudos de baja calidad (pesados y extrapesados). No obstante, el proceso de hidrosulfuración sigue sin alcanzar los límites permisibles de azufre (1, 2, 6). Por tal motivo, las técnicas de desulfuración basadas en "No-HDS" (alquilación, extracción, precipitación, oxidación selectiva, adsorción sobre un sólido adsorbente, entre otras), restringen la utilización de hidrógeno para eliminar el azufre del compuesto organosulfurado y separar dichos componentes sin descomposición alguna. Lo que representa una excelente alternativa, aunque su aplicabilidad industrial más que buscar un desplazamiento de las tecnologías existentes resultaría ser un complemento de las mismas. Entre los avances de "No-HDS" se destaca el

proceso de oxidesulfuración (ODS), el cual, se fundamenta en la oxidación de los compuestos organosulfurados para producir sulfonas que pueden separarse de forma sencilla mediante extracción con un disolvente polar a condiciones suaves de temperatura y presión, sin el uso de hidrógeno en el sistema. Por ello es claro que representa una gran ventaja, debido a que se considera la opción más prospera para la desulfuración profunda de los compuestos organosulfurados refractarios que son poco reactivos en HDS, tales como dibenzotiofenos y sus alquilderivados. Dícese de aquellos compuestos que son altamente reactivos en ODS, porque en éste proceso el azufre divalente del componente organosulfurado se transforma a través de un catalizador redox y un mecanismo de adición electrofílica de oxígeno en sulfóxidos o sulfonas (8, 9).

Por lo dicho con anterioridad, a este método de desulfuración se le ha puesto mucha atención en la modificación del catalizador, sistema de reacción y tecnología del proceso, de lo cual se conocen investigaciones utilizando nanopartículas de oro y de plata soportadas en  $\text{TiO}_2$  (10), heteropolícompuestos soportados sobre materiales mesoporosos (MCM-41, Ti-MCM, etc.) (11), sistemas de reacción en emulsiones (12), catalizadores de transferencia de fase (13) y líquidos iónicos de carácter ácido (14). Los estudios en ODS se han realizado tipo batch debido a que la mayoría de los oxidantes son solubles en agua o porque es necesario un solvente extractor de compuestos sulfurados de la fase apolar para luego ser oxidados en un medio polar donde esté presente el catalizador y el oxidante. Los inconvenientes en cuanto a extracción y uso de sistemas bifásicos pueden ser resueltos con el uso de catalizadores híbridos orgánico-inorgánicos conocidos como un catalizador de interface (15-19), ya que permite inmovilizar uno o más componentes de un sistema catalítico sobre un soporte de gran área superficial. Esta interface es definida como una región, en la cual, un componente estacionario (catalizador híbrido orgánico-inorgánico) y un componente móvil (solvente y reactante) se compenetran entre sí a nivel molecular. Por tanto, un catalizador de interface está compuesto de tres partes: 1) matriz inerte (soporte), 2) un espaciador orgánico flexible y 3) un centro activo (20). En contraste a este principio, a los catalizadores heterogéneos tradicionales, su contraparte (catalizador híbrido orgánico-inorgánico), el espaciador orgánico que hace parte del mismo provee suficiente movilidad al centro activo y disminuye los efectos estéricos indeseables de la matriz sobre la accesibilidad del centro activo, de este modo, estos sistemas son capaces de si-

mular condiciones de reacción homogénea y al mismo tiempo ellos tienen la ventaja de fácil separación y recuperación como los catalizadores heterogéneos (21). Es por ello, que resultó de suma relevancia investigar los efectos de catalizadores híbridos a base de polioxo-metalatos y sólidos silíceos mesoporosos (MCM-41) en la remoción de compuestos organosulfurados aplicando desulfuración oxidativa.

## MATERIALES Y METODOS.

### Preparación de la fase activa a base de heteropolímolibdatos tipo Anderson (HPOM's). (22)

La preparación de las fases activas tipo Anderson  $[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$  con  $\text{M} = \text{Co(III)}$  y  $\text{Rh(III)}$  y un derivado estructural  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{H}_4\text{O}_{38}]^{6-}$ , se realizó por reacción a temperatura ambiente de soluciones acuosas y en proporciones estequiométricas de heptamolibdato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  con nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y peróxido de hidrógeno al 30% para las fases de  $\text{Co(III)}$ ; mientras que para la fase de  $\text{Rh(III)}$  se mezclaron en proporciones estequiométricas soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y  $\text{RhCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

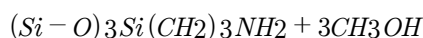
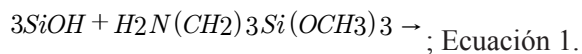
### Síntesis de los sólidos silíceos mesoporosos: soportes catalíticos.

**MCM-41:** se preparó una suspensión de  $\text{NaOH/SiO}_2$ , y se mantuvo a  $70^\circ\text{C}$  hasta solución homogénea, y en este instante, se detuvo el calentamiento hasta temperatura ambiente, y se agregó a una solución de surfactante compuesta por hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25% y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTABr) ajustando el pH a 8,5 y se agitó por 2 h. La mezcla resultante se dejó en añejamiento por 24 horas y el gel formado se filtró y se lavó hasta eliminación del exceso de surfactante. Posteriormente, el sólido obtenido se secó y calcinó a  $550^\circ\text{C}/8\text{h}$ . (23)

**Arcilla porosa heteroestructurada (PCH):** Para la síntesis de la PCH se utilizó el método descrito en presentaciones anteriores [24 y referencias incluidas]. Se trató la arcilla sódica en una primera etapa con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, para generar la especie bentonítica catiónica ( $\text{B}^+$ ). Luego en una segunda etapa, se hizo reaccionar  $\text{B}^+$  con una mezcla de dodecilamina (DDA) y tetraetoxiortosilicato (TEOS). Finalmente, el material seco se calcinó a  $550^\circ\text{C}$  para tener la arcilla porosa heteroestructurada (PCH). (25)

### Síntesis de catalizadores híbridos orgánico-inorgánicos: fase activa a base de polioxoaniones tipo Anderson adsorbida sobre sólidos silíceos mesoporosos.

Funcionalización de MCM 41 y PCH: el soporte catalítico al ser a base de silíceo presentaron un pHPZC ~ 3.5, dado que el pH de impregnación de HPOM's es mayor al pHPZC se dificulta la adsorción del HPOM (26). Por tal motivo, se realizó la funcionalización del soporte para lograr la adsorción efectiva de los HPOM's en la superficie según la ecuación 1 (24,27):



A fines de favorecer la disponibilidad de los grupos silanos sobre soporte catalítico (MCM-41 y PCH), los soportes catalíticos calcinados se trataron con una mezcla agua/etanol (50:50) por 24 h a temperatura ambiente. A continuación, para la funcionalización se mezcló el soporte catalítico pretratado en tolueno y el funcionalizante 3-(aminopropil)-trimetoxisilano [50% en metanol, (F)]. La suspensión generada se dejó en agitación por 12 horas y luego se llevó a 70°C por 12 h, donde posteriormente la mezcla se filtró y se lavó con tolueno y acetona, para finalmente secarlo hasta peso constante. (28)

**Síntesis de catalizadores híbridos orgánico-inorgánicos:** para la generación del híbrido se realizó por el método de impregnación en equilibrio a exceso de volumen de poros del soporte catalítico con una solución acuosa del polioxoanión a pH < 7 y temperatura ambiente por 12 horas. Para ello, se impregnaron 3.6 ml de soluciones acuosas del HPOM a 10 mgMo/ml con 300 mg de soporte catalítico funcionalizado (MCM-41/F y PCH/F). El contenido de Mo adsorbido fue calculado por balance de masas a partir de la medida del contenido de Mo en las soluciones inicial y final por AAS. (22)

### Caracterización de catalizadores híbridos orgánico-inorgánicos de polioxoaniones con sólidos silíceos mesoporosos.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados con las siguientes técnicas analíticas:

**Análisis de propiedades texturales:** el área específica (SBET), el volumen de poro y tamaño de poro fueron obtenidos con un equipo Micromeritics ASAP 2010.

**Difracción de Rayos X (DRX):** Los diagramas se obtuvieron con un equipo Philips PW 1714 utilizando la radiación CuK $\alpha$  y filtro de Ni (2 $\theta$  entre 5° y 60°).

**Microscopía electrónica SEM y análisis semicuan-**

**tativo EDS:** el análisis se realizó con un microscopio Quanta 400 de FEI, y analizador EDAX Apollo 40; se utilizó para corroborar propiedades texturales y composición química semicuantitativa. **Análisis elemental CHNO-S:** este análisis fue llevado a cabo por oxidación térmica a 1000°C y separación cromatográfica de los gases resultantes usando un equipo EA 1108 Thermo (Carlo Erba) CHNS-O. **Análisis de Absorción atómica de soluciones (AAS):** se utilizó un equipo Varian AA 240.

### Ensayos de oxidesulfuración catalítica de difenilsulfuro y dibenzotiofeno tipo batch.

Se llevó a cabo en un reactor batch, a 70 °C, durante períodos determinados a partir de resultados preliminares obtenidos por cromatografía en capa delgada (CCD). Se disolvió 1mmol de difenilsulfuro o 500 ppm de dibenzotiofeno en 5 ml de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN). Se agregaron 50mg de catalizador y 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35 % p/V bajo agitación vigorosa y constante. La cuantificación de reactivos/productos se realizó por cromatografía gaseosa (CG). CG: Se utilizó un Cromatógrafo VARIAN Start 3400cx, equipado con una columna Crhompac CP-sil 5 CB (30 m) y Detector FID. (20, 21, 25)

## RESULTADOS Y DISCUSION.

### Propiedades texturales de los soportes catalíticos: MCM 41 y PCH

La tabla 1 y las figuras 1 muestran los datos de propiedades texturales y las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución del tamaño de poros para MCM-41 calcinada y sin calcinar, respectivamente. Las isotermas tienen una "knee" poco pronunciada típica de estos materiales. Para la MCM-41 no calcinada se observa una isoterma tipo II, característica de materiales no porosos o macroporosos, mientras que la MCM-41 calcinada exhibe una isoterma tipo IV típica de los materiales mesoporosos uniformes, con tres regiones definidas: [1] un incremento lento en la adsorción de N<sub>2</sub> a bajas presiones relativas, lo que se corresponde con una monocapa adsorbida en las paredes del poro; [2] una zona de incremento rápido de adsorción aguda a presión relativa intermedia indicando condensación capilar en los mesoporos con un lazo de histéresis estrecho; y [3] un plató con inclinación positiva a presión relativa mayores que se asocian con adsorción en multicapas de la superficie externa de los materiales (29).

**Tabla 1.** Propiedades texturales y estructurales de la MCM-41.

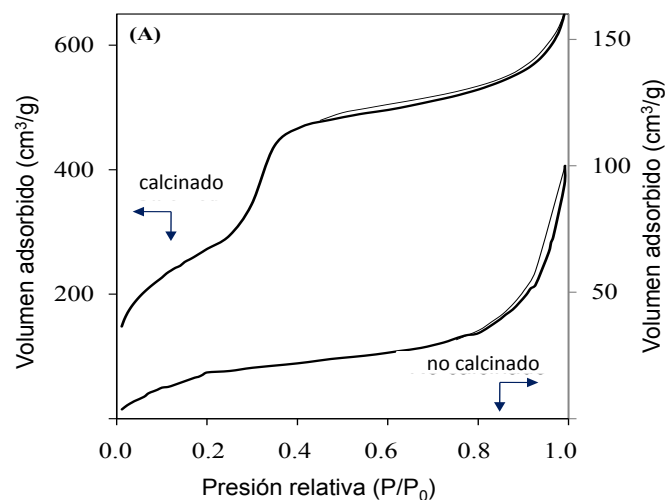
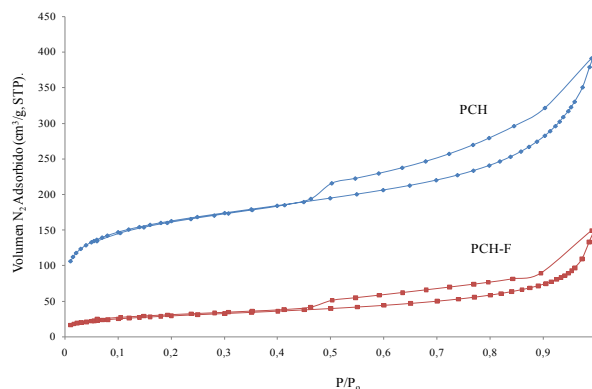
Muestra	<sup>(A)</sup> $d_{100}$ (Å)	<sup>(B)</sup> $a_0$ (Å)	<sup>(C)</sup> $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	<sup>(D)</sup> $V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	<sup>(E)</sup> $D_{BJH}$ (Å)	<sup>(F)</sup> $\delta$ (Å)
MCM-41	35.3	40.8	1000	0.99	30	11

<sup>(A)</sup> Distancia interplanar de reflexión basal ( $d_{100}$ ); <sup>(B)</sup> Parámetro de red para la estructura hexagonal ( $a_0$ ) <sup>(C)</sup> área específica determinada por el modelo Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{BET}$ ); <sup>(D)</sup> volumen de poro obtenido a presión relativa de 0.99 ( $V_p$ ); <sup>(E)</sup> diámetro de poro determinado por la isoterma de desorción por el método Barret-Joyner-Halenda ( $D_{BJH}$ ); <sup>(F)</sup> espesor de la pared del poro ( $\delta$ ): se obtiene de parámetros de DRX y  $D_{BJH}$

Por su parte, en la tabla 2 y la figura 2 se observan las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y los datos texturales de la PCH funcionalizada y sin funcionalizar donde ambos sistemas presentan el mismo tipo de isotermas. La isoterma de la PCH tiene una “knee” muy abierta característica de este tipo de materiales [30]. Para las dos muestras se observa que, a una presión relativa ligeramente mayor a 0.4, se inicia la formación de un lazo de histéresis, y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, estas pueden ser consideradas de tipo H3 (31), asociadas a materiales conteniendo poros en forma de rendijas (slit- shaped). En esta figura se observa para la PCH mayor capacidad de adsorción de  $N_2$ , este

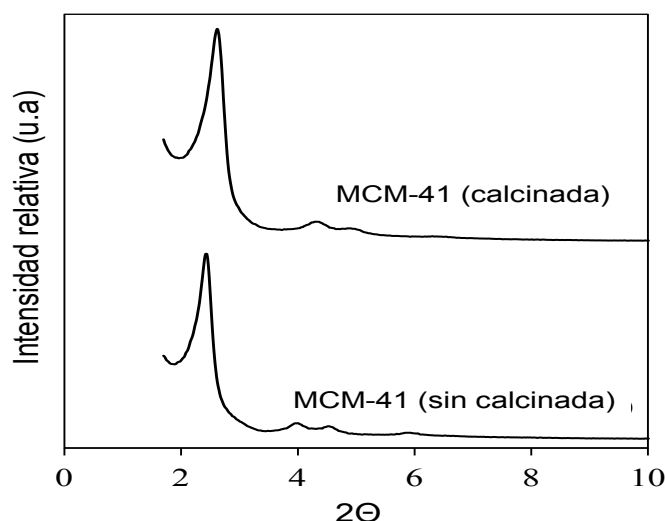
hecho, se debe probablemente a la abertura de poros por efecto de la funcionalización, donde los grupos aminos generarían repulsiones electrostáticas. Los datos de diámetro de poros observados en la tabla 2 según la clasificación de Dubinin corresponden a materiales mesoporosos. (32)

La figura 3 muestra el análisis por difracción de rayos X de polvos a ángulo bajo para el soporte catalítico MCM-41 calcinado a 500°C y sin calcinar antes de funcionalizarlo con 3-(aminopropil)-trimetoxisilano. En este difractograma se puede observar que este sólido antes de la calcinación exhibe un pico de difracción intenso en el


**Figura 1.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para MCM-41 calcinado y no calcinado sin funcionalizar.

**Figura 2.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para PCH y PCH-F.

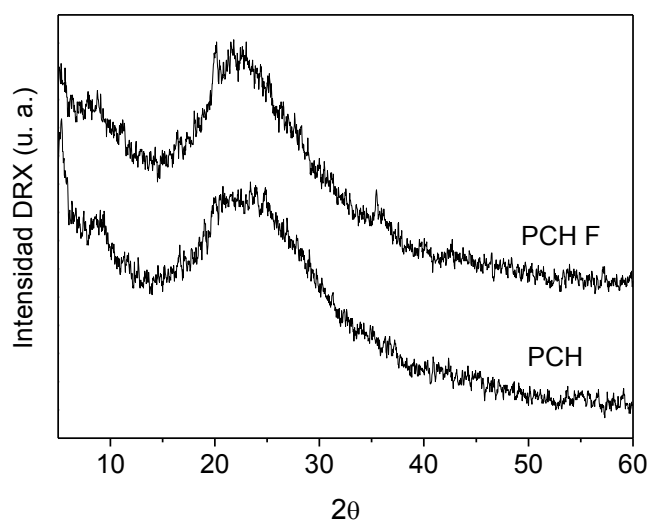
**Tabla 2.** Análisis textural de los sistemas PCH y PCH-F.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Área $\mu$ poros (m <sup>2</sup> /g)	% Área $\mu$ poros	Vol. Total (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. $\mu$ poros (cm <sup>3</sup> /g)	% Vol. $\mu$ poros	$D_p$ -BJH (nm)
PCH	580	235	41	0.586	0.100	83	6
PCH-F	105	13	12	0.206	0.0052	98	11



**Figura 3.** Análisis por difracción de rayos X de ángulo bajo para el soporte MCM-41 calcinada a 500°C y sin calcinar.

plano (100) y tres más débiles en (110), (200) y (210), que son característicos de fases hexagonales mesoporosas (33, 34). Las especies calcinadas también muestran las líneas de difracción antes mencionadas, solo con un ligero corrimiento hacia valores mayores de  $2\theta$ , lo que indica la contracción de la estructura lo que la hace más compacta y de mayor orden estructural (33), lo que indica que la mesoestructura de la MCM-41 está intacta después del tratamiento térmico de calcinación. En la figura 4 se muestran los difractogramas de rayos X de polvos para el sistema PCH antes y después del proceso de funcionalización, en los cuales se observa una reflexión basal característica de una estructura mesoporosa, que se desplaza hacia ángulos  $2\theta$  mayores con respecto a la bentonita de partida. Asimismo, se muestra la amorficidad de ambos materiales sin modificaciones



**Figura 4.** DRX comparativo de PCH pura y funcionalizada PCH-F.

estructurales notables posteriores a la funcionalización.

Para las PCH's el análisis semicuantitativo por microscopía SEM-EDS muestra que la superficie está modificada por el funcionalizante (3-(aminopropil)-trimetoxisilano), observándose la presencia de nitrógeno, carbono y la modificación en la cantidad de aluminio, silicio y oxígeno superficial (Tabla 3), en cuanto a la MCM 41 se aprecia un material en su totalidad constituido de silicio y oxígeno, las cuales varían con la presencia del funcionalizante como se aprecia en la tabla 3. En relación a la cantidad de HPOM's adsorbidos sobre los soportes funcionalizados, el estudio fue realizado mediante cuantificación del Mo por AAS y semicuantitativa por MEB-EDS de los materiales híbridos de (Co)  $\text{RhMo}_6$  y  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  preparados. En la tabla 4 se observa entre 7 y 14 % Mo adsorbido en los soportes funcionalizados, mientras que los sistemas soportados sin funcionalizar arrojaron un valor del 1% de Mo. Estos resultados ponen a la vista la interacción electrostática efectiva entre los grupos aminos cuaternarios existentes en la superficie del soporte (pH ligeramente ácido), y los heteropolioxoaniones bimetálicos. Sin embargo, se observa que los valores de Mo y del resto de los elementos sufren variaciones apreciables entre los sistemas, indicando que las fases tienen diferente grado de afinidad de acuerdo no sólo a sus características estructurales espaciales si no al tipo de heteroátomo presente (Co ó Rh) como se ha visto anteriormente en estudios de isotermas de adsorción de polioxoaniones sobre  $\gamma$ -alúmina (22).

En la figura 5 se presentan los DRX para los sistemas híbridos de PCH (la fase  $\text{CoMo}_6$  adsorbidos se presenta aquí). El difractograma del sistema soportado no alcanza a dar una mejor apreciación pero se puede observar ligeramente la señal del heteropolianión con cierto desplazamiento debido a la interacción posiblemente con el soporte.

Para el análisis elemental CHNO-S se tomó cualquiera soporte funcionalizado para comprobar la presencia de este funcionalizante (3-(aminopropil)-trimetoxisilano), para el caso de la MCM-41 funcionalizada se aprecia la presencia de N y C que son procedentes del funcionalizante, lo que indica que la superficie del soporte fue modificada por el funcionalizante (ver tabla 5), y eventualmente permitirá la adsorción de los polioxoaniones sobre los grupos aminos para obtener el híbrido orgánico-inorgánico (polioxometalato-MCM41/F). La MCM 41 se trató con 4,3 mmoles de funcionalizante, exhibiendo porcentajes de error entre los datos teóricos

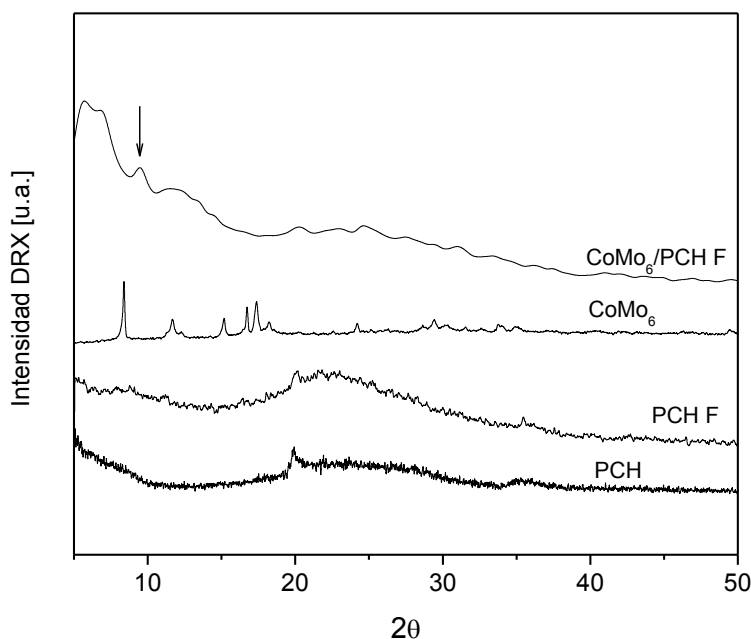
**Tabla 3.** Análisis semicuantitativo SEM-EDS de PCH's y MCM 41

Elemento	PCH % Peso	PCH F % Peso	MCM 41 % Peso	MCM 41 F % Peso
C	0.9	13.3	-	10,2
N	-	3.8	-	5.3
O	62.9	44.8	49.1	28.1
Al	3.5	2.0	-	-
Si	31.5	36.1	50.9	56.4
Otros*	1.6	-	-	-

\*Fe, Mg

**Tabla 4.** Composición de elementos mayoritarios % en masas a partir del análisis químico por EDS y concentración de Mo adsorbido por AAS, para las PCH-F soportadas con  $\text{CoMo}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$  y  $\text{RhMo}_6$ .

Elemento	% masa $\text{RhMo}_6/\text{PCH-F}$	% masa $\text{CoMo}_6/\text{PCH-F}$	% masa $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{PCH-F}$	% masa $\text{CoMo}_6/\text{MCM}$ 41 -F
Al	5.69	9.59	6.75	-
Si	70.03	64.49	67.99	68.3
Mo	17.26	19.92	20.9	18.6
X <sup>1</sup>	5.01	2.59	1.86	1.74
Fe	2.01	3.42	2.5	-
X/Mo <sup>1</sup>	0.29	0.13	0.09	0.09
X/Mo Teórica	0.18	0.10	0.12	0.1
C <sub>Ad</sub> Mo % <sup>2</sup>	14.70	8.00	10.50	7.87

<sup>1</sup>X= Rh, Co; <sup>2</sup>C<sub>Ad</sub> Mo expresado en mg Mo/ 100 mg PCH-F

**Figura 5.** DRX comparativo de PCH pura, funcionalizada (PCH-F), funcionalizada soportada con la fase  $\text{CoMo}_6$ .

**Tabla 5.** Análisis elemental de la MCM-41 funcionalizada con 3-(aminopropil)-trimetoxisilano.

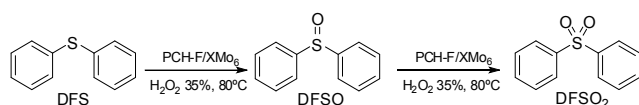
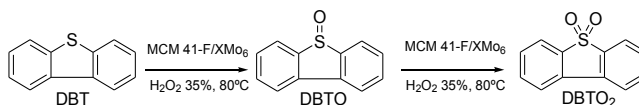
Muestra	Carbono (%)	Hidrogeno (%)	Nitrógeno (%)
MCM-41 (A)	31.5	7.2	9.4

**Tabla 6.** Selectividad (%) obtenida a 1 y 3 horas para la reacción de oxidación de DFS y/o DBT en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando como catalizadores los sistemas CoMo<sub>6</sub>/PCH-F, Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>/PCH-F, RhMo<sub>6</sub>/PCH-F y CoMo<sub>6</sub>/MCM 41-F.

Catalizador	Selectividad (%) 1h		Selectividad (%) 3h		Selectividad (%) 3h DBTO <sub>2</sub>
	DFS	DFS <sub>2</sub>	DFS	DFS <sub>2</sub>	
RhMo <sub>6</sub> /PCH-F	8	92	0	100	
CoMo <sub>6</sub> /PCH-F	83	17	2	98	
Co <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> /PCH-F	54	35	1	99	
CoMo <sub>6</sub> /MCM 41-F					78

y experimentales mínimos.

**Evaluación Catalítica.** Los sistemas catalíticos soportados sobre MCM 41/F y PCH/F se estudiaron en la reacción de oxidación de difenil sulfuro (DFS) o dibenzotiofeno (DBT) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en batch, a 70 °C. En las figuras 6 y 7 se presentan las reacciones de oxidación estudiadas.


**Figura 6.** Representación de la reacción de oxidación de DFS.

**Figura 7.** Representación de la reacción de oxidación de DBT.

La tabla 6 muestra los resultados de selectividad en estado estacionario de DFS y DBT en función del tiempo. La conversión de compuesto sulfurado a su respectivo compuesto oxidado sobre los sistemas CoMo<sub>6</sub>/PCH-F, Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>/PCH-F, RhMo<sub>6</sub>/PCH-F y CoMo<sub>6</sub>/MCM41-F estuvo entre 90-100 %. Sin embargo, en los primeros minutos de reacción la conversión de DFS resultó mayor para el sistema RhMo<sub>6</sub>/ PCH-F (90 %) seguido de Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> (80 %) y CoMo<sub>6</sub> (50 %). Para las especies de Co, la diferencia posiblemente esté relacionada con la

mayor disponibilidad de los sitios activos en el Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> al ser una estructura no planar y más distorsionada que la correspondiente de fase de Anderson convencional plana (29). El catalizador CoMo<sub>6</sub>/PCH-F fue el más selectivo a difenilsulfóxido (DFS<sub>2</sub>) en periodos cortos de reacción, mientras que RhMo<sub>6</sub>/PCH-F fue el más selectivo a difenilsulfona (DFS<sub>2</sub>). Para CoMo<sub>6</sub>/MCM 41-F se ensayó la oxidación de DBT, encontrándose una eliminación de la mezcla reaccionante del 90% con selectividad a DBT sulfona de 78%. Todos estos resultados de conversión y selectividad para la oxidación de organosulfurados, presentan igual tendencia que los catalizadores a base de óxidos de metales de transición convencionalmente utilizados en ODS. (15, 20-22, 25)

## CONCLUSIONES

- Se logró la preparación de materiales mesoporosos de alta área específica funcionalizados con un aminosilano.
- El análisis elemental por CHON-S y EDS demostraron la funcionalización del soporte por la presencia de nitrógeno del aminosilano indispensable para la adsorción de heteropolianiones tipo Anderson.
- El análisis textural y de DRX mostró el carácter ordenado de la estructura de la MCM 41, y las implicaciones que tiene el funcionalizante en las propiedades texturales de la PCH y MCM 41 en la variación del área específica y la porosidad, pasando de 580 a 105 m<sup>2</sup>/g para la PCH y 1000 m<sup>2</sup>/g para la



MCM 41.

4. 4. Se realizó la preparación de catalizadores híbridos por impregnación en equilibrio de heteropolioxoaniones con PCH-F y MCM 41-F, conteniendo entre el 8 y 14 % de Mo adsorbido.
5. 5. El comportamiento catalítico indica que los sistemas con mayor contenido de iones metálicos presentan buena conversión de DFS y DBT, con selectividad a sulfona después de 2h de reacción, demostrando que este tipo de materiales son ideales para operaciones de desulfuración.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la asistencia técnica de Yina Pájaro (Unicartagena); Lic Diego Peña. A las Instituciones UNLP, MINCyT, CONICET, CIC y ANPCyT de Argentina por los subsidios y becas otorgados, al prof. Walberto de almacén de reactivos Universidad del Atlántico por amplia la colaboración. E.P.P dedica a Ofelia Polo (Q.E.P.D).

### BIBLIOGRAFÍA

1. Directive of the European Parliament and of the Council. On the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive. Brussels COM. 2001 Noviembre 05: 241.
2. US Environmental Protection Agency (EPA). Clean Air Act Tier 2. <http://www.epa.gov/oms/tr2home.htm> (mayo/1999)
3. Katzer JR, Ramage MP, Sapre AV. Petroleum refining poised for profound changes. *Chemical engineering progress* 2000; 96 (7): 41-51.
4. Penning RT. Petroleum refining: a look at the future. *Hydrocarb Process.* 2001; 80 (2): 45-46.
5. Song CS. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 2003; 86 (1-4): 211-263.
6. Venner SF, et. al. EU environmental laws impact fuels' requirements. *Hydrocarb Process.* 2000; 79; 5: 51.
7. Alexander BD, Huff GA, Pradhan VR, Reagan WJ, Cayton RH. Sulfur Removal Process. US Patent. 2000; 6; 24: 865.
8. Aida T, Yamamoto D, Iwata M, Sakata K. Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Rev Heteroatom Chem.* 2000; (22): 241-256.
9. Mayo S, Brevoord E, Gerritsen L, Plantenga F. Process Ultra-Low Sulfur. Diesel. New catalyst technology efficiently works at the molecular level to remove thiopenes. *Hydrocarb Process.* 2001; (80): 84-A- 84F.
10. Zanella R, Cedeño C, Viveros O, Mireles E. Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio. *Rev Mex de Ing Química.* 2007; 6 (2): 147-156.
11. Yan X, Su G, Xiong L. Oxidative desulfurization of diesel oil over Ag-modified mesoporous HPW/SiO<sub>2</sub> catalyst. *J Fuel Chem Technol.* 2009; 37 (3): 318-323.
12. Gao J, Wang S, Jiang Z, Lu H, Yang Y, Jing F, Li C. Deep desulfurization from fuel oil via selective oxidation using an amphiphilic peroxotungsten catalyst assembled in emulsion droplets. *J Mol Cat A: Chem.* 2006; 258 (1-2): 261-266.
13. Sato K, Hyodo M, Aoki M, Zheng XQ, Noyori R. Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions. *Tetrahedron.* 2001; 57 (13): 2469-2476.
14. ZHAO D, SUN Z, LI F, SHAN H. Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent. *J Fuel Chem Technol.* 2009; 37 (2): 194-198.
15. Corma A, Garcia H. Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. *Chem Rev* 2002; 102 (2): 3837-3892.
16. Lu ZL, Lindner E, Mayer HA. Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts. *Chem Rev.* 2002; 102 (10): 3543-3578.
17. Wight AP, Davis ME. Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts. *Chem Rev.* 2002; 102 (10): 3589-3614.

18. Lindner E, Kemmler M, Auer F, Mayer HA. Chemistry in Interphases-A New Approach to Organometallic Syntheses and Catalysis. *Chem. Int. Ed.* 1999; 38 (15): 2154-2174.
19. Clark JH, Macquarrie DJ. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids. *Chem. Commun.* 1998; (8): 853-860.
20. Noyori R, Aoki M, Sato K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chem. Commun.* 2003; (16): 1977-1986.
21. Karimi B, Ghoreishi-Nezhad M, Clark JH. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using 30% Hydrogen Peroxide Catalyzed with a Recoverable Silica-Based Tungstate Interphase Catalyst. *Organic letters.* 2005; 7 (4): 625-628.
22. Cabello C, Muñoz M, Payen E, Thomas H. Influence of Cobalt Content on the Hydrotreatment Catalytic Activity of CoMo<sub>6</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heteropolyoxomolybdate-Based Catalyst. *Catal. Lett.* 2004; 92 (1-2): 69-73.
23. F. Mendez, Estudio de catalizadores activos para hidrodesulfuración con molibdeno como fase activa y promovidos con níquel soportados sobre silicatos y aluminosilicatos del tipo MCM-41. Tesis de Lic. Químico, Universidad de Oriente-Venezuela, Dpto Química, 2006.
24. Sathicq G, Musante L, Romanelli G, et al. Transesterification of β-ketoesters Catalyzed by Hybrid Materials Based on Silica Sol-gel. *Catalysis Today.* 2008; 133: 455-460.
25. Muñoz M, et al. Arcillas heteroestructuradas como catalizadores en reacciones de desulfuración oxidativa. XXI SICAT. Málaga- Benalmádena, España. 2008; I-329.
26. G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78 (1993) 65.
27. G. Sathicq, et al. Clean transesterification of β-ketoesters catalyzed by hybrid silica sol-gel. *Studies in Surface Science and Catalysis* 162 (2006) 227-234.
28. C. C. Landry, D. Kumar. Immobilization of a Mo,V-polyoxometalate on cationically modified mesoporous silica: Synthesis and characterization studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 98 (2007) 309-316.
29. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 41(1998) 207-19.
30. J. Pires, A.C. Araújo, A.P. Carvalho, M.L. Pinto, J.M. González-Calbet, J. Ramírez-Castellanos, Micropor. Porous materials from clays by the gallery template approach: synthesis, characterization and adsorption properties. *Mesopor. Mater.* 73 (2004) 175-180.
31. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57(2), 603 (1985).
32. Dubinin, M.M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* 1960, 60, 235-238.
33. Kresge C, Leonowicz M, Roth W, Vartuli J, Beck J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359 (1992) 710-712.
34. Kozhevnikov I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem Rev* 98 (1998) 171-198.