

Materiales tipo hidrotalcita con diferente catión como Zn, Fe, Cu y Ni para la condensación aldólica

Hernández Cortez J.G²., Manríquez Ramírez María Elena¹
Wang Jin An¹, Chen Lifang¹, Camacho García Francisco¹

¹Laboratorio de Investigación en Materiales y Físicoquímica, Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, UPALM, Edif. Z, Secc. 5, 2o Piso, México, D. F., CP 07738.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Ingeniería Molecular
Eje Lázaro Cárdenas 152, México, D.F. CP 07730.

mmanriquez@ipn.mx

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015

Fecha de aceptación: Septiembre de 2015

RESUMEN

Metales de transición M (M = Fe⁺², Zn⁺², Ni⁺² y Cu⁺²) de materiales de hidróxidos dobles laminares (LDHs) tipo hidrotalcita se prepararon y se caracterizaron por isoterms de adsorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrio (SEM), y desorción a temperatura programada de CO₂ (CO₂-TPD). Los patrones de XRD de las muestras mostraron la estructura de tipo hidrotalcita, que al calcinar se transformó en hidróxidos dobles laminares (LDHs). Experimentos TPD-CO₂ revelaron que estos LDHs contienen ambos sitios básicos moderados y fuertes que varían con el dopantes como metal de transición. Se ha encontrado en fase gaseosa la reacción superficial es sensible de la condensación aldólica de acetona. La basicidad de los catalizadores sigue la secuencia MgZnAlO > MgFeAlO > MgAlO, lo que concuerda bien con la variación de la actividad catalítica en la fase gaseosa de condensación aldólica de acetona. La selectividad para isofoforona y forona puede correlacionarse con las propiedades texturales de los catalizadores. Catalizador con gran superficie y mayor diámetro de poro favorecen la formación de isofoforona.

Palabras clave: condensación aldólica, hidrotalcita, Fe⁺², Zn⁺², Ni⁺² y Cu⁺².

ABSTRACT

Transition metals M (M = Fe⁺², Zn⁺², Ni⁺² and Cu⁺²) doped lamellar double hydroxides (LDHs) were prepared from hydrotalcite-type materials and characterized by N₂ adsorption isotherms, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and temperature-programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD). XRD patterns of the dried samples showed the crystallized hydrotalcite-type structure which was transformed into lamellar double hydroxides (LDHs) after calcination. CO₂-TPD experiments revealed that these LDHs contain both moderate and strong basic sites varying with transition metal dopants. . It is found that the gas-phase acetone aldol condensation is a surface basicity and texture-sensitive reaction. The basicity of the catalysts follows the sequence MgZnAlO > MgFeAlO > MgAlO, which agrees well with the variation of the catalytic activity in the gas-phase acetone aldol condensation. The selectivity to isophorone and phorone can be correlated to the textural properties of the catalysts. Catalyst with large surface area and bigger pore diameter favor the formation of isophorone.

Key words: aldol condensation, hydrotalcite, Fe⁺², Zn⁺², Ni⁺² y Cu⁺².

INTRODUCCIÓN

Dentro de la catálisis heterogénea básica se encuentran las HDTs, que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas y que son empleados en diferentes líneas de investigación, que aún se encuentra en desarrollo. Estos materiales están compuestos por una estructura laminar a base de óxidos de magnesio y aluminio (Frost, R.L et al 2003 y M.R. Othman et al 2006).

Esta disposición molecular genera cierto exceso de carga positiva que es compensado mediante la intercalación de aniones que generalmente suelen ser carbonatos y agua en el dominio de sus capas, confiriendo así mayor estabilidad. Las HDTs tiene estructuras similares a la brucita $Mg(OH)_2$ y cristalizan de tipo laminar como consecuencia de la presencia de pequeños cationes divalentes en estrecha cercanía a los iones OH^- altamente polarizable. Cada ion de Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis hidroxilos y los diferentes octaedros comparten sus orillas para formar láminas infinitas. Estas láminas son apiladas una sobre otra y se mantiene juntas por interacciones débiles de puentes de hidrógeno. Si algunos iones M^{2+} son reemplazados isomórficamente por cationes de mayor carga, pero radio iónico similar, las láminas tipo brucita se cargan positivamente y la neutralidad eléctrica es mantenida por aniones en la región interlaminar junto con las moléculas de agua (Hongyan Zeng 2008, Theo Klopogge et al 2005 y L. Periol et al. 2005).

Los materiales tipo HDTs, representan una gran área de interés debido a las aplicaciones que se han encontrado para estos materiales, sin embargo su estudio aún se encuentra en desarrollo. Como catalizadores estos materiales ofrecen ventajas considerables en costos de producción, ya que su síntesis es relativamente barata y en cuanto a cuestiones medioambientales, reemplaza el uso de bases tóxicas en reacciones catalíticas. Es por ello que se utilizan para catalizar una gran cantidad de reacciones orgánicas (Prinetto et al 2000 Schulze, K et al 2001, Williams, D.H et al 1995 y Yamamoto, T et al 1995). Estos catalizadores son usados como catalizadores básicos, también por su alta área superficial y estabilidad térmica. Varios cationes de metales de transición introducidos en la LDH pueden ser precursores redox y centros tipo Lewis mostrando actividad catalítica atractiva. Las hidrotalcitas que contienen Cobre y cobalto son usadas para remover NO_x y SO_x , las que contienen níquel son estudiadas como catalizadores in la oxidación parcial de parafinas. Es por estas razones, que aprovechando las propiedades básicas de los materiales tipo HDTs y en vista de que la condensación aldólica de acetona sin catalizador solo muestra conversiones menores al 2%, a temperaturas altas, el uso de este tipo de catalizadores resulta de suma importancia, por lo que requiere que estos demuestren su efectividad aumentando la conversión o modificando la selectividad.

• Preparación del catalizador

Para la solución alcalina 2 M se disolvieron 74.8 g de KOH y 92.14 g de K_2CO_3 y se aforó con agua destilada en un matraz para aforo Pyrex de 1L. Esta solución se ocupó tanto para las síntesis de las HDT binarias como para las terciarias sirviendo como reguladora del pH. Las soluciones metálicas que contienen los iones de Magnesio, Aluminio y el catión divalente en el caso de la terciario, se prepararon con las sales de estos elementos. Las cantidades fueron diferentes en cada caso, de acuerdo a los cálculos realizados para cada muestra. La adición de las dos soluciones fue simultánea con goteo lento y continuo y regulación manual de la velocidad de adición, el monitoreo de pH se efectuó con un pH metro marca Orión de 250 a y se mantuvo en un rango de 9 a 10. Una vez que la solución metálica terminó de precipitarse, se mantuvo el sistema en añejamiento con reflujo por 24 horas, agitación y temperatura constante de $90^\circ C$. Pasado ese tiempo, la suspensión obtenida fue filtrada al vacío y lavada con agua destilada tibia, monitoreando el pH de las aguas de lavado hasta obtener un valor de 7, aproximadamente después de 6 lavados. La torta obtenida fue secada en una estufa a $120^\circ C$ por 24 h. una vez seco el material obtenido, se trituró, se pesó y se etiquetó.

• Métodos de Caracterización

Área y tamaño de poro con adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , equipo: automatic Micromeritics ASAP-2100 analyzer. Difracción de rayos X PANalytical con radiación $\text{Cu K}\alpha$ r (0.15418). Microscopía de barrido con un Quanta 3D FEG Environmental Scanning Electron Microscope and Focused Ion Beam. Raman y FTIR con un equipo de MicroRaman, Jobin Yvon-Horiba Labram 80.

Actividad Catalítica

Después de que el catalizador fue activado, se inició la reacción de condensación aldólica como método de evaluación catalítica para las HDT's. Se utilizó acetona grado analítico como único reactivo. El sistema de reacción consistió en un reactor tubular de vidrio de lecho fijo catalítico que contiene en su interior una placa porosa, donde se deposita el catalizador; un horno de calentamiento, un controlador de temperatura West 4400, un sistema de inyección de flujo programable EW-749000 Cole-Palmer para la alimentación de la acetona, un recirculador de refrigerante Fisher Scientific, juego de válvulas reguladoras de flujo y un condensador

Después de haber transcurrido el tiempo de activación del catalizador, se prepara el sistema para la reacción.

El procedimiento para efectuar la evaluación fue el siguiente:

Disminuir la temperatura en el reactor a 300°C

Disminuir el flujo de gas de arrastre (Helio) a 5 mL/min .

Alimentar la acetona con un flujo de 0.7 mL/h

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra las propiedades texturales derivadas de la adsorción-desorción de las isothermas de nitrógeno de los materiales obtenidos de los precursores de tipo HDTs sintetizados. Se puede ver una disminución del área superficial con el incremento del radio iónico del catión. Sin embargo se presenta una excepción para el sólido de MFA, se obtuvo un área mayor de 11.5% con respecto a la de MA, la razón puede el método de síntesis, ya que este tiene gran influencia sobre las propiedades texturales finales así como el añejamiento y los tratamientos hidrotérmicos de los precipitados.

El sólido de MZA presenta mayor área con respecto al MCA, siendo el Cu^{+2} el elemento con un radio iónico menor al de Zn^{+2} . La razón es nuevamente la síntesis y el añejamiento. Se puede ver que las aéreas de todos los sólidos están arriba de $200\text{ m}^2/\text{g}$. La misma tendencia es observada con el volumen de poro, se observa una disminución gradual con el aumento del radio iónico del catión divalente con excepción del sólido MZA. El volumen de poro es indicativo de la porosidad de los sólidos, podemos ver que los sólidos más porosos son MA, MFA, MZA.

Tabla 1.- Propiedades texturales de HDTs

Catalizador	Area BET m^2/g	Diámetro de poro Promedio	Volumen de Poro (cc/g)
MA	253	180Å	1.14
MFA	286	127	0.909
MNA	248	82.6	0.514
MCA	204	73.1	0.373
MZA	234	134	0.786
MOHA			

El análisis por difracción de Rayos-X de las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 1, se observa que todas las muestras corresponden a un material tipo hidrotalcita, sin ninguna otra fase presentes. Aparecen picos finos y simétricos en los planos (003), (006) y picos anchos y asimétricos en los planos (009), (015) y (018). Los patrones DRX dan una serie de picos (00l) agudos y simétricos a bajos ángulos 2θ , correspondientes al espacio basal de $\sim 7.7 \text{ \AA}$ y un elevado orden de difracción. El resultado ilustra que las muestras consisten en una fase bien cristalizada. Sin embargo, se observa al comparar con la muestra de MgAl, que la intensidad del pico característico (003) se incrementa con el reemplazo del hierro, níquel Cobre y zinc respectivamente en el entorno de la coordinación octaédrica laminar tipo brucita, indicando mayor cristalinidad (D. Carriazo et al. 2007, R. Zavoianu et al 2005).

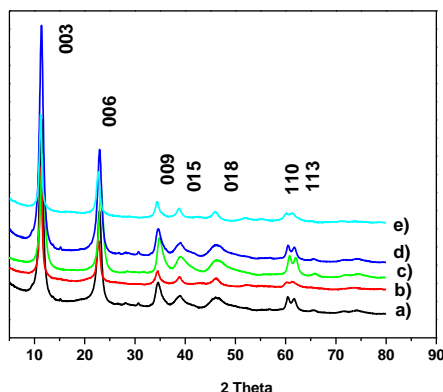


Figura 1. Difracción de rayos X de materiales tipo HDTs a) MgAl b) MgFe c) MgNi. d) MgCu y e) MgZn

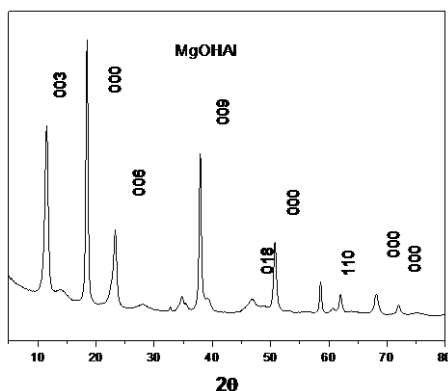


Figura 2. Difracción de rayos X de MOHA

El espectro de difracción de MOHA mostrado en la Figura 2 presenta una mezcla de fases, se puede ver la formación de la fase HDTs a 2θ en los planos (003), (006), (009), (018) y (110) respectivamente, pero también se aprecia la formación de otras fases. El pico más intenso localizado en 2θ a 18.41° corresponde a la fase cristalina brucita del MgO.

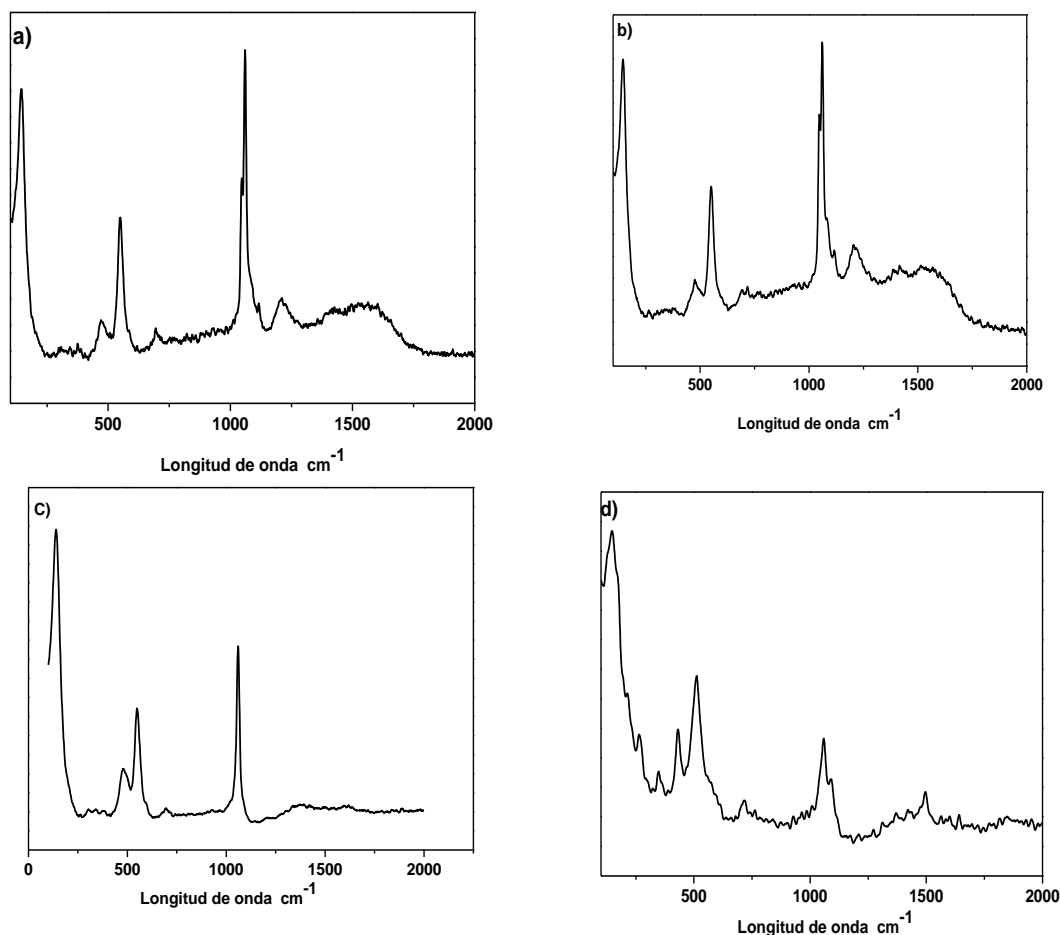


Figura 3. Espectro Raman a) MgAl b)MZA c) MCuA d) MNiA

La Figura 3 de Raman denota los espectros de las diferentes muestras tipo HDTs, y se presentan en una región de 0 a 2000 cm^{-1} . La región comprendida entre 1300 y 1500 cm^{-1} presenta las especies orgánicas adheridas dentro de la estructura de la HDTs, en particular las especies carbonato (CO_3)⁻² que se encuentran intercaladas dentro de la lámina de la HDTs. La intensidad de las señales en cada HDTs para las especies carbonato son similares en cada preparación (Xiang Yu et al 2009). En la región aproximadamente a los 500 cm^{-1} se observan dos bandas a 475 y 542 cm^{-1} respectivamente y la banda a 475 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de enlace del metal que está en menor proporción en este caso el Zn, Cu y Ni con el oxígeno y se puede ver que a 542 cm^{-1} representa la vibración asimétrica del enlace Mg-O. En la región de 1600 cm^{-1} se asigna a moléculas de agua adsorbida, solo se ve en a Figura 2a y 2b (A. Bankauskaite, et al 2011).

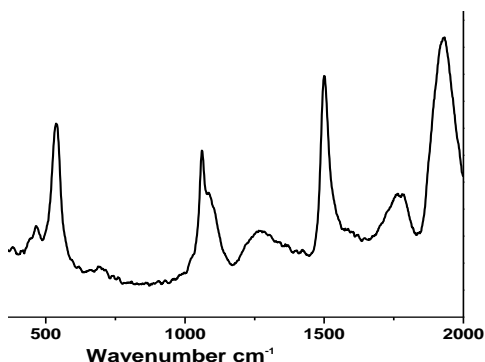


Figura 4. Espectro Raman MFA

En la Figura 4 se muestra el espectro Raman de la LDH que contiene en su estructura el catión Fe^{+2} , se observa una banda aproximadamente a 2000 cm^{-1} correspondiente a especies de Fe (III) representando también la interacción de Fe (II) y Fe (III), la existencia de especies Fe (III) y Fe (II) es debido a que el Fe (III) se reduce a Fe (II) durante la intercalación, estos mismos resultados han sido reportados por (J.Theo Klprogge et al 2004] y C. Misra et a 1992). En el espectro también se puede apreciar la presencia de especies de carbonatos, cuyas vibraciones se muestran alrededor de 1300 y 2000cm^{-1} , estas vibraciones de los carbonatos intensas y bien definidas.

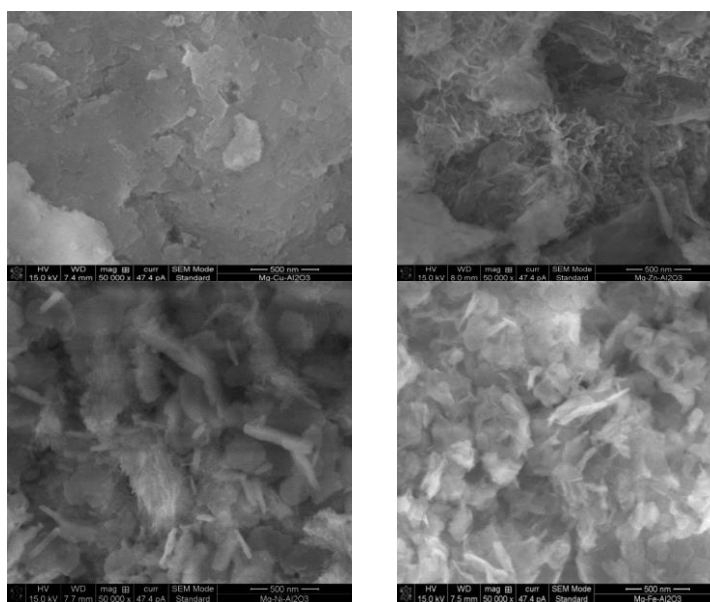


Figura 5. SEM a) MgCu b) MgZn c) MgNi. d)MgFe

La micrografías obtenidas por SEM de las HDTs sintetizadas son presentadas en la Figura 5, en la Figura 5a se puede apreciar morfologías tipo placa, se ve que las placas se apilan una sobre las otras sin la formación de huecos, las placas son aglomerados de pequeñas partículas difícilmente medibles, similares morfologías fueron encontradas por Hong-yan Zeng et al 2008, también se puede ver en la Figura 5b formaciones tipo aguja con un tamaño aproximado de 100 nm entrando en el rango de las nanopartículas. La Figura 5c muestra estructuras similares tipo aguja pero más anchas y con un diámetro de aproximadamente 200 nm . La figura 5d presenta estructuras tipo placas con un tamaño aproximado de 150 nm , similares estructuras fueron obtenidas para materiales tipo HDTs por Katsuomi Takehira et al 2005.

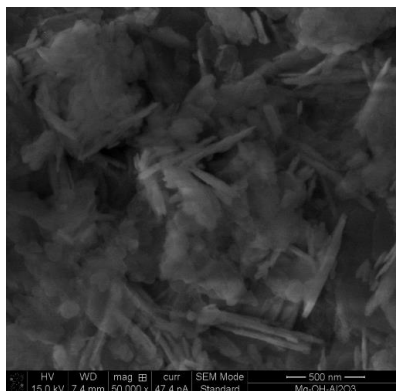


Figura 6. SEM de MOHA

La Figura 6 se presenta la micrografía de MOHA, con morfologías similares a las preparaciones 5b y 5c pero con un crecimiento considerable de las agujas en grosor y tamaño, su tamaño se encuentra aproximadamente en 541 nm. Comparando las preparaciones anteriores podemos observar que el cambio del catión divalente produjo un cambio considerable en la morfología, se observa una disminución del tamaño estructura con el radio iónico del catión, siguiendo la siguiente tendencia Zn^{+2} , $> Fe^{+2}$ $>$ Ni^{+2} respectivamente. Para el Cu^{+2} fue difícil la medición del tamaño de partícula y no se puede correlacionar para asignar tendencia.

Las HDTs calcinadas fueron evaluadas en la reacción de condensación aldólica de cetona, en la Figuras 7, se muestra la conversión de la acetona en función del tiempo, se puede ver que la conversión disminuye con el tiempo. Aproximadamente a los 200 minutos se observa una conversión constante, no se muestra desactivación. Este efecto solo es presentado en los catalizadores que presentan mayor conversión. La mejor conversión fue presentada para el catalizador de MZA con una conversión del 28%, para el catalizador de MFA y MCA la conversión fue de 27 y 24% respectivamente, la conversión presenta un efecto con el tamaño en la estructura morfología, la conversión se incrementa con la disminución del tamaño de las agujas presentadas por SEM.

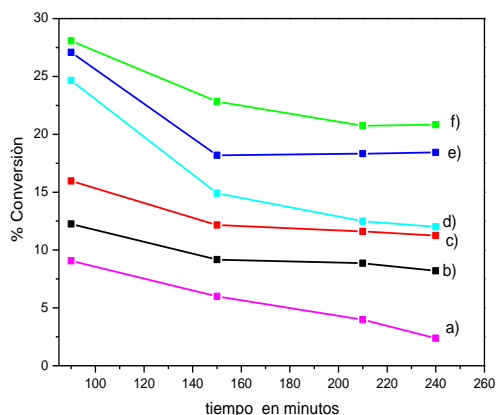


Figura 7. Conversión contra tiempo de
a) MNA b) MOHA c) MA, d) MCuA e)MFA f)MZN

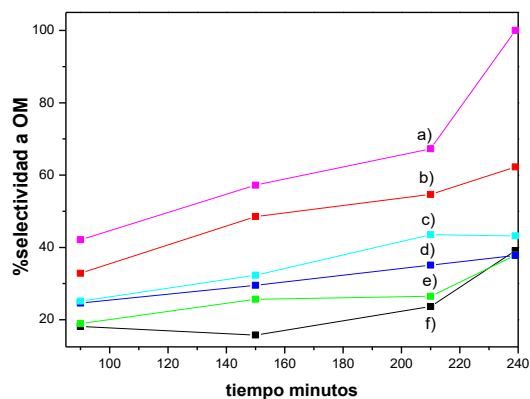


Figura 8.- Selectividad OM de a) MNA
b) MCA c) MFA d) MZA e)MA, f) MOHA

La condensación aldólica en medio básico se guía por varias etapas, es por ello que se obtienen varios productos de reacción, en primer lugar, los catalizadores básicos producen la sustracción del protón o hidrógeno ácido (H^+) adyacente al carbonilo. Esto, a su vez, reacciona con el carbono del grupo carbonilo de otra molécula, y por la captura del protón a partir de su base, da lugar a la acetona β -

hidroxilo o aldehído. En el caso de la acetona, se trata de DAA que posteriormente se deshidrata para producir OM. Según el mecanismo de reacción la selectividad se ve limitada a la producción de DAA, por lo que la producción de OM será proporcional a la producción de DAA. También la producción de OM se ve limitada por la presencia del medio acuoso, si este es mínimo la reacción será irreversible y favorecerá su formación, si es mayor OM se verá limitada y el catalizador será desactivado. Por otro lado la desactivación del catalizador se puede atribuir a dos fuentes posibles: (a) la acumulación de productos de alto peso molecular dentro de los poros del catalizador poros (b) la neutralización de los sitios catalíticos por trazas de impurezas en la alimentación de acetona. También el contenido de agua de la acetona juega un papel muy importante en el mecanismo de reacción, que influyen en la actividad del catalizador, selectividad y vida útil (Kerry M et al 2007).

En la Figura 8 se presentan los resultados de selectividad de OM, se puede ver una mejor producción en la muestra de MNA no se muestra una tendencia clara con respecto al catión divalente, ni al cambio de estructura. Sin embargo es evidente que la selectividad a OM es mayor cuando se introduce un tercer catión, como se puede ver hay mayor producción de OM para $Ni^{+2} > Fe^{+2} > Cu^{+2}$ y Zn^{+2} respectivamente como se muestra cuando en la Figura 8.

Después de hacer el análisis del mecanismo, y observando los resultados obtenidos en la selectividad de isoforona y Forona, se puede ver que hay mayor producción de isoforona con respecto a la Forona.

Para la producción de Forona se requiere de una molécula de OM con una molécula de acetona, y suponiendo que no hay exceso de acetona, la producción de Forona se ve limitada a la cantina de acetona en el medio. Sin embargo para la producción de isoforona solo se requiere de tener las condiciones adecuadas de reacción para que se lleve a cabo la deshidratación, ver Figura 9. Por los resultados obtenidos se puede asumir que la transformación de OM es un proceso espontaneo para producción de isoforona y si hay producción de forona quizás la deshidratación se realiza al momento de la producción de la de la misma produciendo espontáneamente la isoforona (V.K. Díez et al 2006. y G. G. Podrebarac, 1997).

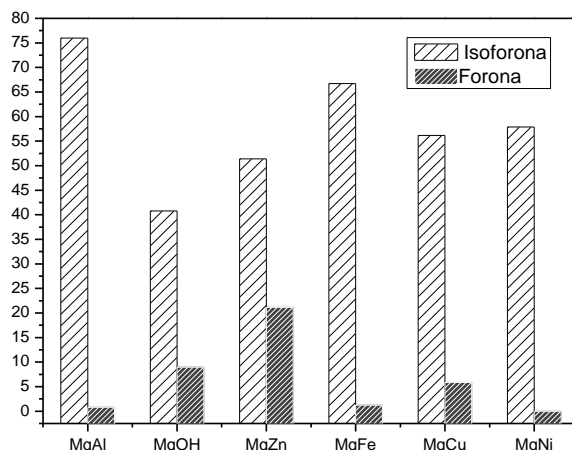


Figura 9. Selectividad isoforona y forona

CONCLUSIÓN

Todos los productos son debidos a las condiciones de reacción, ya que se ha reportado que abajas temperaturas la formación del aldol es estable y para su formación solo se requiere de la fuerza básica y su posterior trasformación a OM dependerá de la alta temperatura de reacción. Por lo que dependerá de la temperatura de reacción para el mejoramiento de la selectividad y los productos obtenidos.

REFERENCIAS

- A. Bankauskaite, K. Baltakys. (2011). The Hydrothermal Synthesis of Hydrotalcite by Using Different Partially Soluble and Insoluble in Water Manganese and Aluminium Components. *Science of Sintering*, **43** 261-275.
- C. Misra and A. J. Perrotta (1992). Composition and properties of synthetic Hydrotalcites. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 145-150.
- D. Carriazo, C. Martin, V. Rives, (2007), An FTIR study of the adsorption of isopropanol on calcined layered double hydroxides containing isopolymolybdate, *Catal Today* **126**, 153-161.
- Frost, R.L., Ding, Z., Martens, W.N., Johnson, T.E., (2003). Thermal activation of copper oxide based upon the copper HTs $Cu_xZn_{6-x}Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. *Thermochimica Acta*, **398**, 167-174.
- G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng and G. L. Rempel. (1997). a kinetic study of the aldol condensation of acetone using an anion exchange resin catalyst. *Chem. Eng. Science*, **52** 2991-3002.
- Hong-yan Zeng, Zhen Feng, Xin Deng, Yu-qin Li, Hong-yan Zeng, Zhen Feng, Xin Deng, Yu-qin Li. (2008). Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil fuel **87** 3071-307
- J. Theo Kloprogge, Leisel Hickey, Ray L. Frost. (2005). The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study, *Materials Chemistry and Physics* **89** 99-109.
- J. Theo Kloprogge, Matt Weier, Inmaculada Crespo, Maria A. Ulibarri, Cristobalina Barriga, V. Rives, Wayne N. Martens, and Ray L. Frost. (2004). Intercalation of iron hexacyanocomplexes in Zn₂Al hydrotalcite. Part 2. a mid-infrared and Raman spectroscopic study. *J. Solid State Chem.* **177** 1382-1387.
- Katsuomi Takehira, Tomonori Kawabata, Tetsuya Shishido, Kazuhiro Murakami, Takenori Ohi, Daisuke Shoro, Masahide Honda, Ken Takaki. (2005). Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg-Al mixed oxide. *J. of Catal.* **231** 92-104.
- Kerry M. Dooley, Arvind K. Bhat, Craig P. Plaisance, Amitava D. Roy. (2007). Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: Effect of additives. *Appl. Catal. A: General* **320** 122-133.
- M.R. Othman, N.M. Rasid, W.J.N. Fernando. (2006). Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption, *Chemical Engineering Science* **61** 1555 - 1560.
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., Tichit, D., (2000). Synthesis and characterization of sol gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials* **39**, 229-247.
- Periol, T. Posati M. Nocchetti, F. Bellezz, U. Costantin, and A. Cipiciani. (2005). the effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study. *Materials Chemistry and Physics*, **89** 99-109.
- R. Zavoianu, R. Birjega, O.D. Pavel, A. Cruceanu, M. Alifanti, (2005). Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A: Gen.* **286** 211-220.
- Schulze, K., Makowski, W., Chyzy, R., Dziembaj, R., Geismar, G., (2001). Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins. *Applied Clay Science*, **18**, 59-69.
- Yamamoto, T, Kodama, T., Hasegawa, N., Tsuji, M., Tamaura, T., (1995). Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent, *Energy Conversion Management*, **36**, 637-640.

Tomonori-Kawabata, Yuriko Shinozuka, Yoshihiko Ohidhi, Tetsuya Shihido. (2005). "Nickel containing Mg.Al hydrotalcite-type anionic clay catalyst for the oxidations of alcohols with molecular oxygen. *J. Mol. Catalys.A Chemical*, **23** 6206-215.

V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo. (2006). Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *J. of Catal*, **240** 235–244.

Williams, D.H., Fleming, I., (1995). Spectroscopic Methods in Organic. Chemistry, fifth ed. McGraw-Hill, New York, 29–30.

Xiang Yu, Jun Wang Milin Zhang, Piaoping Yang, Lihui Yang, Dianxue Cao (2009). Junqing Li. One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection. *Solid State Sciences*, **11** 376–381.