

## Comportamiento catalítico de Sistemas a base de Fósforo, Aluminio e Hierro (0,5-20% peso Fe) en la hidroxilación directa de Benceno en presencia de N<sub>2</sub>O

R. Navarro\*, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas  
Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales,  
Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, España. \*e-mail: narorq1@gmail.com

### Introducción

La mayor parte de la producción mundial de fenol (F), aproximadamente seis millones de toneladas al año, se obtiene mediante un proceso en tres etapas en el que el hidroperóxido de cumeno en presencia de un ácido da lugar a fenol y acetona. Por razones obvias, fundamentalmente medioambientales, es deseable la hidroxilación directa de benceno (B), aunque este es uno de los problemas más difíciles en el campo de la síntesis orgánica. En las dos últimas décadas un nuevo oxidante, el óxido nitroso, ha sido objeto de una extensa investigación, como consecuencia de la cual se ha desarrollado un nuevo proceso sobre zeolitas Fe-ZSM-5 [1]. Está generalmente aceptado que el Fe es necesario para la reacción y también se ha indicado la importancia de la presencia de Al [2]. Sobre esta base y como una continuación de nuestra investigación sobre catalizadores aplicables a procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos, informamos aquí de los resultados obtenidos en la reacción de benceno en presencia de óxido nitroso sobre sistemas de aluminio-hierro-fosforo (AlFePO) con un contenido de hierro entre 0.5 y 20 % en peso y calcinados a 450-650°C.

### Experimental

Los sistemas AlFePO se prepararon a partir de cantidades adecuadas de disoluciones acuosas de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %), relación molar Al+Fe/P =1, mediante precipitación con amoníaco y agitando a 0°C hasta pH=6.7. Los sólidos así obtenidos se lavaron después con 2-propanol y se secaron a 120°C durante 24h. El sólido resultante se tamizó a <0.149 mm y se calcinó al aire. Los distintos sólidos obtenidos se indican por AlFePO(x)T donde x indica la relación molar teórica Fe/Al y T la temperatura de calcinación. También se obtuvieron fosfatos de hierro (FePO) y aluminio (AlPO). El análisis químico superficial de los sólidos fue determinado por EDX, Tabla 1. Además, se usaron las técnicas de RX, UV-Vis y adsorción de nitrógeno para su caracterización. La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica anteriormente descrito [3]. El análisis de reactante y productos se realizó en línea mediante un GC multicolumna, equipado con detectores FID y TCD en paralelo. El catalizador fue pretratado a la temperatura de reacción, durante 1 h en un flujo de He (40 cm<sup>3</sup>/min). Las condiciones experimentales fueron: F<sub>Benceno</sub>=1.13×10<sup>-4</sup> mol/min; relación molar Benceno/N<sub>2</sub>O=0.3; W=0.2g; F<sub>He</sub>= 40 cm<sup>3</sup>/min; T=350°C. Los productos se identificaron mediante GC-MS.

### Resultados y discusión

Todos los sólidos estudiados son amorfos y mesoporosos y muestran un enriquecimiento superficial de Fe. Además, el análisis por UV-Vis ha puesto de manifiesto la existencia de

especies aisladas de Fe en coordinación octaédrica y tetraédrica para los sistemas de menores contenidos de Fe. Los resultados obtenidos por esta técnica para sistemas con mayores contenidos de Fe, que se asimilan a los de FePO, indican aglomeración o asociación de las especies de Fe tipo oligómeros de Fe o estructuras similares al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos obtenidos a partir de B fueron F (S<sub>B-F</sub>>90%) e hidroquinona mientras que N<sub>2</sub> fue el único obtenido a partir de N<sub>2</sub>O. Los fosfatos binarios fueron más activos y selectivos que los fosfatos simples y aquellos con un contenido más bajo de Fe mostraron un rendimiento más alto a F y mayores valores de conversión de N<sub>2</sub>O. Así, el AlFePO(0.02)450 (1% peso Fe) exhibe los valores más altos, los cuales son comparables a los publicados para los catalizadores FeZMS-5 [2].

Tabla 1. Datos de la Reacción (X –conversión, y S –selectividad) a un tiempo de 15 min

Catalyst	Fe/Al EDX	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (nm)	X <sub>B</sub> (mol%)	S <sub>B-Phe</sub> (mol%)	X <sub>N2O</sub> (mol%)	S <sub>N2O-Phe</sub> (mol%)
AlFePO(0.01)450	0.016	242	15.8	16	99	16	31
AlFePO(0.01)550	0.015	241	15.4	14	98	16	26
AlFePO(0.02)450	0.03	248	16.8	22	100	26	27
AlFePO(0.02)550	0.03	243	16.8	12	99	21	18
AlFePO(0.1)650	0.18	138	17.4	13	93	9	45
AlFePO(1)450	1.49	97	12.0	8	95	6	44
AlFePO(1)550	1.65	70	15.0	8	96.0	4	62
AlFePO(1)650	1.77	85	19.8	12	94	8	47
FePO 450	1.30 <sup>a</sup>	56	22.2	2	95	3	20
AlPO 450	0.91 <sup>b</sup>	218	17.7	<1%	100	<1%	19

<sup>a</sup>(Fe/P); <sup>b</sup>(Al/P)

En general, los valores más bajos de S<sub>N2O-F</sub> en comparación con los de S<sub>B-Phe</sub> podrían estar relacionados con la oxidación de depósitos formados principalmente al inicio de la reacción.

### Agradecimientos

Ministerio de Educación y Ciencia y fondos FEDER (Proyectos CTQ2007-65754 y CTQ2008-01330) y Junta de Andalucía (Proyectos FQM-191 y PO7-FQM-2695)

### Referencias

- [1] V.N. Parmon, G.I. Panov, A. Uriarte, A.S. Noskov, Catal. Today 100 (2005) 115
- [2] K. Sun, H. Xia, Z. Feng, R. van Santen, E. Hensen, C. Li, J. Catal. 254 (2008) 383
- [3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, Catal. Today 128 (2007) 183