

P32-CFQ

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ACIDAS Y REDOX DE SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE P, Fe y Al.

R. Navarro*, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista

*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, España. *e-mail: narorq1@gmail.com*

Introducción: La hidroxilación directa de benceno (B) a fenol (F) en un solo paso, usando óxido nitroso (N_2O) como oxidante selectivo, es una reacción ecológica, a diferencia del proceso convencional industrial en tres pasos, vía cumeno. El N_2O se ha investigado extensamente en los últimos veinte años como oxidante en la hidroxilación directa de F sobre zeolitas Fe-ZSM-5. Actualmente está aceptado que el Fe es necesario para la reacción así como la importancia de la presencia de Al. Sobre esta base y siguiendo con nuestra investigación sobre el estudio y comportamiento catalítico de estos sistemas en la hidroxilación directa de B a F en presencia de N_2O [1], y completando un anterior estudio de determinación de acidez mediante desorción programada de piridina (Pi), informamos aquí de los resultados obtenidos en la determinación de la naturaleza de los centros ácidos (Brønsted-B y Lewis-L) mediante la adsorción de Pi usando espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y de la capacidad de reducción de dichos sistemas catalíticos mediante TPR.

Experimental: Los espectros DRIFT de Pi adsorbida se realizaron en un espectrómetro infrarrojo Bomem MB-3000, equipado con una cámara ambiental. La resolución utilizada fue de 8 cm^{-1} , en un intervalo de número de onda de $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. En todos los casos se efectuaron 256 barridos, que se adicionan por transformadas de Fourier. La Pi se adsorbió a temperatura ambiente durante 1h para asegurar la completa saturación de los centros ácidos del catalizador y luego se registraron los espectros a diferentes temperaturas según la metodología previamente descrita [2]. Los sólidos ($W=0,05\text{g}$) analizados por reducción programada de temperatura (TPR) mediante H_2 en un instrumento Autochem II 2920 con detector TCD, se someten a un pretratamiento bajo flujo de Ar a 150 °C , posteriormente el calentamiento programado se realizó bajo una corriente de $10\%H_2/Ar$ a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde 50 °C hasta 1000 ó 1100 °C .

Resultados y discusión: Los perfiles TPR de los catalizadores se compararon con el del Fe_2O_3 calcinado a 400 °C con la finalidad de obtener información sobre la naturaleza de las especies de hierro y su interacción con el $AlPO_4$. El Fe_2O_3 presenta dos picos de consumo de H_2 a 458 y 586 °C . Dichas señales se pueden atribuir a las transformaciones: $Fe_2O_3+H_2\rightarrow 2FeO+H_2O$ y $FeO+H_2\rightarrow Fe^0+H_2O$. Los sistemas con mayor contenido de Fe presentan desplazamientos de los picos hacia mayores temperaturas, lo que se puede relacionar con la interacción entre los óxidos de hierro y la superficie del material. Efecto que se potencia en el segundo pico de reducción atribuido a la formación de FeO metaestable, debido a la presencia de fosfato que estabiliza al FeO. Los perfiles de los catalizadores usados se asemejan más al de Fe_2O_3 puro. Los catalizadores de menor contenido de Fe (0,5 y 1%) no experimentaron reducción debido al menor porcentaje y a la mayor dispersión superficial de este metal. Por otra parte, los espectros DRIFT de adsorción de Pi indican que todos los sólidos poseen tanto sitios B (1546 cm^{-1}) como L ($1446, 1450\text{ cm}^{-1}$), siendo los más abundantes de naturaleza L. También se observa que el número de sitios ácidos se incrementa con el aumento del % Fe (los de tipo L en mayor medida).

Agradecimientos: MICINN (CTQ2010-18126), MEC (ENE 2011-27017) y fondos FEDER; Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695, P09-FQM-4781; P11-TEP-7723).

Referencias:

¹ Bautista, F.M.; Navarro, R.; Montoro, M.I.; Luna, D.; Marinas, J.M.; *6th WCOC*, **2009**, 274

² R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 11–20.