

CARACTERIZACIÓN POR XPS Y ACIDEZ DE SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE FÓSFORO, ALUMINIO E HIERRO.

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

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, *e-mail: narorq1@gmail.com

Introducción: La hidroxilación directa de benceno (B) a fenol (F) en un solo paso, usando óxido nítrico (N_2O) como oxidante selectivo, es una reacción ecológica, a diferencia del proceso convencional industrial en tres pasos, vía cumeno [1]. 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 [2]. Actualmente está aceptado que el Fe es necesario para la reacción así como la importancia de la presencia de Al [3]. Sobre esta base y siguiendo con nuestra investigación sobre el estudio y comportamiento catalítico de sistemas nanoestructurados a base de aluminio-hierro-fósforo en la hidroxilación directa de B a F en presencia de N_2O [4], informamos aquí de los resultados obtenidos en la determinación de la acidez mediante desorción programada de piridina (TPD) y del estudio por XPS de dichos sistemas catalíticos.

Experimental: Las medidas XPS se han llevado a cabo en un sistema de análisis superficial multitécnica (modelo SpecTM) en condiciones de ultra alto vacío ($P < 10^{-10}$ mbar) y utilizando una fuente convencional de rayos-X (XR-50, Specs, Mg-K α , 1253,6 eV) en modo intermitente ("stop-and-go"). Las muestras se depositaron en una lámina adhesiva de doble cara y sometidas durante 12 h a vacío ($< 10^{-6}$ Torr). Los espectros de alta resolución se adquirieron a temperatura ambiente con un analizador de energía multicanal Phoibos 150-MCD. Los experimentos TPD se han realizado en un aparato equipado con un detector TCD. Los sólidos ($W=0,05g$) se someten a un pretratamiento bajo flujo $He=10mL/min$ desde T^a ambiente, $20^\circ C/min$ hasta $350^\circ C$, posteriormente son saturados de piridina y sometidos a un proceso de termodesorción ($50^\circ C$, 1h; $50-400^\circ C$ a $10^\circ C/min$).

Resultados y discusión: Los espectros XPS de los nanocatalizadores de Fe-Al-P son coherentes con los resultados UV-vis obtenidos en investigaciones anteriores [4] que indican la existencia de especies aisladas de Fe en coordinación octaédrica y tetraédrica para los sistemas de menores contenidos de Fe, y de aglomeración o asociación de las especies de Fe tipo oligómeros de Fe o estructuras similares al Fe_2O_3 (energía de ligadura 711,7 y 723,9 eV) para sistemas con mayores contenidos de Fe. Además la deconvolución de la banda O1s muestra la presencia de componentes que podrían asignarse a las bandas de entornos Al-O-Fe (~ 527 eV) y P-O-Fe (~ 531 eV). Se confirma también la existencia de especies de Fe en estados de oxidación 0, +2 y +3. Por otra parte, los resultados de TPD indican que predominan los centros de fortaleza débil-media ($80-200^\circ C$) en todos los sólidos y que los sistemas con mayor contenido de Fe (20,5% en peso) son los únicos que presentan centros ácidos muy fuertes ($300-400^\circ C$). También se observó que el sistema que presenta mejores valores de conversión de B a F es el que presenta mayor valor de acidez total (FeAlP 1%Fe calc. $450^\circ C$: $201,6 \mu mol Pi/g$).

Agradecimientos: MICINN y fondos FEDER (CTQ 2008-01330; CTQ2010-18126); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695; P09-FQM-4781).

Referencias

- ¹ Panov, G; *Cattech*, **2000**, 4, 18.
- ² Parmon, V. N.; Panov, G.I.; Uriarte, A.; Noskov, A.S.; *Catal. Today*, **2005**, 100, 115.
- ³ Sun, K.; Xia, H.; Feng, Z.; van Saten, R.; Hensen, E.; Li, C.; *J. Catal.*, **2008**, 254, 383.
- ⁴ Bautista, F.M.; Navarro, R.; Montoro, M.I.; Luna, D.; Marinas, J.M.; *6th WCOG*, **2009**, 274