

CARACTERIZACIÓN POR RMN ^{51}V , PROPIEDADES ÁCIDAS Y COMPORTAMIENTO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO DE SISTEMAS A BASE DE FÓSFORO-ALUMINIO-VANADIO

F. Blanco-Bonilla^a, F.M. Bautista, D. Luna, J.M. Marinas and M.T. Siles

Dpto Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. ^ae-mail: q32blbof@uco.es

Introducción

Como parte de nuestro trabajo en el estudio de sistemas de Al-V-P-O y su aplicación como catalizadores en la oxidación selectiva de hidrocarburos, aquí se muestra el comportamiento catalítico de varios sistemas P/V/Al con diferentes relaciones molares (AIVPO-I, AIVPO-II y AIVPO-III) y tratamientos térmicos (AIVPO-450 y 550) y un sistema binario VPO (utilizado a modo comparativo) preparados por coprecipitación usando un método sol-gel [1,2] y de un sistema de vanadio (10 wt.% V_2O_5) soportado sobre fosfato de aluminio amorfo ($10\text{V}/\text{AlPO}_4$) obtenido mediante impregnación. Además, se muestran los resultados de la caracterización estructural de estos sistemas mediante RMN ^{51}V , usando un espectrómetro de 400WB a altas frecuencias de giro (25 y 30kHz), que viene a complementar los anteriormente realizados por TGA, XRD, DRIFT, DR UV-V y ^{31}P y ^{27}Al RMN AM [1,2]. La oxidación de tolueno se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica [3] a las siguientes condiciones de trabajo: $T=300\text{-}360^\circ\text{C}$, $W=100\text{mg}$, $F_T=0.6\text{mL}/\text{H}$, $F_{\text{O}_2}=30$ y $F_{\text{He}}=75\text{mL}/\text{min}$.

Resultados y Discusión

Los resultados de RMN ^{51}V , que corroboran los anteriormente obtenidos por las otras técnicas de caracterización, muestran la presencia de nanoestructuras de $\beta\text{-VOPO}_4$ así como de V_2O_5 como principales componentes en los sistemas ternarios y binarios, mientras que en el sistema soportado $10\text{V}/\text{AlPO}_4$, es el V_2O_5 la única especie de vanadio presente. No obstante, también ponen de manifiesto la presencia de otras nuevas estructuras minoritarias, difíciles de detectar por otras técnicas, que pueden ser debidas a distorsiones de dichas estructuras y/o a diferentes especies de fosfato de vanadilo ($\alpha\text{-VOPO}_4$). Anteriores resultados, usando menores frecuencias de giro (3.5-6kHz), muestran únicamente la presencia de nanoestructuras de $\beta\text{-VOPO}_4$. En relación a la conversión de tolueno, los sistemas ternarios (AIVPO) son más activos que los binarios (VPO), su actividad aumenta con el contenido en aluminio y disminuye con el tratamiento térmico. Los sistemas más activos también muestran una elevada capacidad de reducción y acidez. El sistema soportado exhibe una baja conversión y una alta selectividad a los productos deseados (benzaldehído y ácido benzóico), similares a los valores obtenidos para los sistemas coprecipitados de mayor contenido en vanadio. La mayor conversión, aunque no a los productos deseados, la exhiben los catalizadores con mayor cantidad en aluminio y menor temperatura de calcinación. La existencia de una interacción entre especies de vanadio con especies de aluminio podría proporcionar nuevos sitios activos de vanadio con propiedades ácidas y redox diferentes a las mostradas por los componentes puros.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero and M.T. Siles, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 803.
- [2] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero and M.T. Siles, *Catal. Today*, 78 (2003) 269.
- [3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas and M.T. Siles, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 3.