

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ESTIRENO MEDIANTE EL EMPLEO DE ÓXIDOS MIXTOS ALCALINOS

Georgina P. Ortenzi, Liliana B. Pierella y Candelaria Leal Marchena

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – CONICET – UTN-FRC. Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro Marcelo López, Ciudad Universitaria (5000), Córdoba, Argentina.

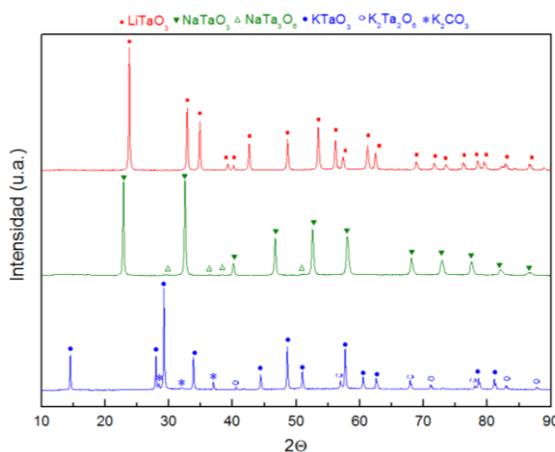
La creciente demanda de procesos químicos conscientes del ambiente ha impulsado a muchos investigadores a desarrollar tecnologías verdaderamente "verdes". En este contexto, y debido a la facilidad de separación, recuperación y reutilización, la oxidación catalítica heterogénea es una vía más aceptable en comparación con sus homólogos homogéneos.

La oxidación catalítica de olefinas es un área de creciente interés en la producción de intermediarios de síntesis con aplicación en química fina. El benzaldehído es un intermediario para la producción de perfumes, productos farmacéuticos, colorantes, agroquímicos, entre otros [1], y puede obtenerse a partir de la oxidación catalítica selectiva de estireno [2].

Dentro de la amplia variedad de materiales catalíticos reportados para la oxidación de estireno [3, 4], se plantea el empleo de óxidos mixtos alcalinos con estructura perovskita, $ATaO_3$ ($A = Li, Na, K$), debido a sus resultados alentadores en oxidaciones de otro tipo de moléculas orgánicas [5].

Los óxidos mixtos alcalinos, $ATaO_3$ ($A = Li, Na, K$) se prepararon por el método de citrato empleando los correspondientes acetatos alcalinos, peróxido de hidrógeno y ácido cítrico. Los materiales se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia UV-Visible Reflectancia Difusa (DRS) y área superficial (BET).

A partir de los patrones de XRD, puede observarse la estructura romboédrica altamente cristalina del $LiTaO_3$ sin fases segregadas; el patrón de XRD del $NaTaO_3$ presenta las líneas características atribuidas a la estructura ortorrómbica, y los picos más pequeños en $2\theta = 29.7^\circ$, 36.48° , 38.68° y 50.98° están asociados a $NaTa_3O_8$, como fase segregada. Con respecto al $KTaO_3$, el patrón de XRD indica una estructura cúbica con presencia de $K_2Ta_2O_6$ como fase segregada. Los picos a $2\theta = 28^\circ$, 32° y 37.5° indican la presencia de K_2CO_3 en menor proporción. Los patrones de XRD indican una relación entre el aumento en las fases segregadas, la disminución en la cristalinidad, y el aumento del radio atómico del catión alcalino.



La conversión final de estireno luego de 5h de reacción mostró una correlación de la actividad catalítica con el radio atómico del catión alcalino: $LiTaO_3$ (18.7%), $NaTaO_3$ (41.6%) y $KTaO_3$ (58.4%); con una selectividad hacia benzaldehído $> 73\%$ en todos los casos. Este comportamiento se atribuye principalmente al aumento de la densidad de electrones de superficie de los sitios activos, que promueven la transferencia de electrones desde el soporte, aumentando la disponibilidad del oxígeno de la red y, por lo tanto aumentando la conversión obtenida.

El catalizador que mejor actividad presentó ($KTaO_3$), se seleccionó a los fines de evaluar la posibilidad de recuperarlo y reutilizarlo, obteniéndose resultados similares en al menos seis ciclos de reuso sin pérdida de la actividad confirmando su estabilidad en reacción de oxidación.

Referencias

- [1] A. Patel, S. Pathan, Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 732–740.
- [2] M. Nemanashi, R. Meijboom, Catalysis Letters 143 (2013) 324–332.
- [3] J. Liu, Z. Wang, P. Jian, R. Jian, Journal of Colloid and Interface Science, 517 (2018) 144-154.
- [4] V. Chaudhary, Sweta, Chinese Journal of Chemical Engineering, 26 (2018) 1300-1306.
- [5] C. Leal Marchena, G. Pecchi, L. Pierella, Molecular Catalysis, 482 (2020) 110685.