

---

## Oxidación catalítica de BzOH a BzH empleando V(0,5%)/Ti-PILC: Influencia del solvente

Sabre, Ema V.<sup>1\*</sup>, Viola, Belén<sup>1</sup>, Amaya, María G.<sup>2</sup>, Cánepa, Analía L.<sup>1</sup>, Casuscelli, Sandra G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química, (CITeQ-UTN-CONICET), UTN, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL), Universidad Nacional de San Luis, Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina

\*[esabre@frc.utn.edu.ar](mailto:esabre@frc.utn.edu.ar)

**Palabras Claves:** Influencia del solvente, oxidación, alcohol bencílico, benzaldehído, arcillas pilareadas.

---

### Resumen

Se sintetizó un catalizador a partir de una arcilla natural, la cual fue sometida a un proceso de pilareado utilizando especies policatiónicas que contienen Ti, posteriormente se modificó mediante impregnación húmeda con 0,5 % p/p de V. El material obtenido se denominó V(0,5%)/Ti-PILC y se caracterizó por DRX, TPR-H<sub>2</sub> e isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. El espaciamiento basal fue de 16 Å debido a la formación de pilares que expanden las capas. El V presente podría encontrarse en forma amorfa o muy disperso sobre la superficie de Ti-PILC ya que no hay evidencia de la fase cristalina de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La influencia del solvente se estudió en la oxidación del alcohol bencílico (BzOH), utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Así, con el acetonitrilo (AcN) se alcanzó el mayor valor de rendimiento a benzaldehído (BzH), con una selectividad cercana al 95 %. La menor actividad catalítica presentada por los solventes próticos puede atribuirse a su interacción con la superficie del catalizador, bloqueando parte de la superficie activa para la adsorción del reactivo. Asimismo, se estudió la reutilización del catalizador empleando AcN, dando cuenta que puede recuperarse y reutilizarse durante al menos tres ciclos sin pérdida en su actividad y selectividad.

---

### Abstract

A catalyst was synthesized from a natural clay, which was subjected to a process of pillaring using polycationic species containing Ti, subsequently modified by wet impregnation with 0.5% w/w of V. The material obtained was named V(0.5%)/Ti-PILC and was characterized by DRX, TPR-H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms. The basal spacing was 16 Å due to the formation of pillars that expand the layers. The V could be found in an amorphous or very dispersed form on the surface of Ti-PILC since there is no evidence of the crystalline phase of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

The influence of the solvent was studied in the oxidation of benzyl alcohol (BzOH), using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant. Thus, with acetonitrile (AcN) the highest yield value was reached to benzaldehyde (BzH), with a selectivity close to 95%. The lower catalytic activity exhibited by protic solvents can be attributed to their interaction with the catalyst surface, blocking part of the active surface for adsorption of the reagent. Likewise, the reuse of the catalyst using AcN was studied, realizing that it can be recovered and reused for at least three cycles without loss of activity and selectivity.

---

## Introducción

El benzaldehído (BzH) es ampliamente utilizado como intermediario en la obtención de productos farmacéuticos, de perfumería, colorantes y agroquímicos [1]. Tradicionalmente, el BzH se produce a partir de la hidrólisis alcalina de cloruro de bencilo, de la oxidación parcial de alquilbenceno o alcohol bencílico (BzOH), empleando reactivos que poseen Cr, Mn, Co u Os como oxidantes homogéneos [1-3]. Estos oxidantes generalmente producen una gran cantidad de residuos peligrosos ya que contienen metales pesados que pueden causar serios problemas ambientales. En este contexto, los esfuerzos se orientan a desarrollar sistemas catalíticos eficientes, que preserven el medio ambiente mediante la reducción del volumen de los subproductos generados y de los disolventes utilizados [4,5]. Así, la oxidación selectiva de BzOH a BzH empleando un catalizador heterogéneo, es una alternativa que contribuye a la Química Verde, ya que presenta ventajas desde el punto de vista económico y ambiental al poder ser recuperado y reutilizado.

En este contexto, las arcillas pilareadas emergen como catalizadores potencialmente eficientes para estas reacciones, ya que son térmicamente estables, poseen una elevada área específica, alta porosidad y se pueden sintetizar a partir de una arcilla natural, de bajo costo y gran disponibilidad. El pilareado es un proceso mediante el cual una arcilla natural puede intercambiar los cationes que posee en su intercapa por otros cationes provenientes de una solución externa. Una amplia variedad de especies policatiónicas inorgánicas que contienen metales tales como: Al, Ti, Zr, etc., pueden ser insertadas en la intercapa por intercambio catiónico. Posteriormente estas especies policatiónicas se transforman en óxidos metálicos mediante tratamiento a altas temperaturas, por deshidratación y dehidroxilación, formando pilares rígidos que se enlazan a las capas de silicatos, aumentando la distancia de separación entre ellas. Así, se obtienen las denominadas arcillas pilareadas (PILCs) [6]. Para mejorar la actividad catalítica de las PILCs en reacciones de oxidación selectiva de compuestos carbonílicos, se puede incorporar mediante impregnación húmeda o intercambio iónico un segundo metal, como el vanadio [7].

Un aspecto importante a considerar en las reacciones catalíticas heterogéneas, para síntesis orgánica en fase líquida es el solvente, ya que este puede afectar tanto la velocidad de reacción como la selectividad hacia los productos. Los solventes pueden influir sobre la solubilidad, transferencia de masa, interacción con sustratos o productos de reacción, estabilización del estado de transición e interacción con catalizadores, siendo este último uno de los aspectos más importantes [8,9].

Así, en este trabajo se estudió la influencia de diferentes solventes en la reacción de oxidación del BzOH a BzH, empleando como catalizador arcillas pilareadas con Ti, e impregnadas con 0,5 % p/p de V. Los materiales catalíticos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada bajo flujo de hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) e isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Además, se estudió la reutilización del catalizador empleando AcN, el solvente con el que se obtuvieron los mejores resultados en cuanto al rendimiento y selectividad a BzH.

## Experimental

### *Síntesis del catalizador*

La arcilla (montmorillonita) se intercambió con iones Na<sup>+</sup>, denominándose Na-mont. Luego, se adicionó por goteo la solución pilareante a 0,5 L de una suspensión de Na-mont que contenía 8 g/L. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> necesaria, a una solución de HCl 6 M, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. La fracción sólida se separó por centrifugación, se secó y calcinó a 450°C durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, mediante impregnación húmeda se incorporó el V en Ti-PILC. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la



cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado como fuente de metal, el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio. Finalmente, el sólido seco se calcinó a 450 °C durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V(0,5%)/Ti-PILC, donde 0,5 indica el % p/p de V en el soporte.

#### *Caracterización del catalizador*

Los patrones de DRX se realizaron en un difractor D8 Advance BRUKER con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El área específica ( $A_{\text{BET}}$ ) se determinó de las isothermas de adsorción-desorción de N $_2$  usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. El equipo utilizado para determinar el perfil de TPR-H $_2$  fue ChemiSorb 2720 micromerítico, con un detector de conductividad térmica incorporado (TCD).

#### *Evaluación catalítica*

La evaluación catalítica de V(0,5%)/Ti-PILC se realizó en la oxidación de BzOH con H $_2$ O $_2$  como oxidante. Se utilizaron diferentes solventes, acetonitrilo (AcN), terbutanol (t-BuOH) y etanol (EtOH) para estudiar su influencia sobre la conversión del BzOH y la selectividad a BzH. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo batch, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70 °C durante 5 h. Las condiciones de reacción fueron: relación molar solvente/BzOH = 10/1, BzOH/H $_2$ O $_2$  = 4/1. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa (GC) utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H $_2$ O $_2$  remanente fue determinado por titulación iodométrica. La conversión (X) (% mol) del BzOH, la selectividad (S) (%) a los productos de reacción y el rendimiento (R) (%) se calcularon según las Ecuaciones (1), (2) y (3).

$$X(\%) = \frac{\text{mmoles de productos oxidados}}{\text{mmoles iniciales de reactivo}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i(\%) = \frac{\text{moles de producto}_i}{\text{moles productos totales}} \times 100 \quad (2)$$

$$R_i(\%) = X(\%) \times S_i \quad (3)$$

#### *Influencia de las interacciones solvente/catalizador en la oxidación del BzOH*

El catalizador se sometió a un pre-tratamiento en un flujo de N $_2$  de 40 cm $^3$ /min durante 30 minutos para eliminar impurezas fisisorbidas. Asimismo, una corriente de N $_2$  se hizo burbujear a través del solvente con el fin de saturar la corriente gaseosa con vapor del mismo. Luego, para alcanzar la interacción V(0,5%)/Ti-PILC/solvente, el catalizador se expuso a esta corriente durante 120 minutos. Después de este período de adsorción, el catalizador estuvo en contacto con una corriente de N $_2$  (40 cm $^3$ /min) a temperatura ambiente durante 30 minutos, con el propósito de eliminar el solvente fisisorbido. Finalmente, las muestras se analizaron en un Espectrómetro FT-IR con corrección ATR Nicolet IS10 de Thermo Fisher Scientific.

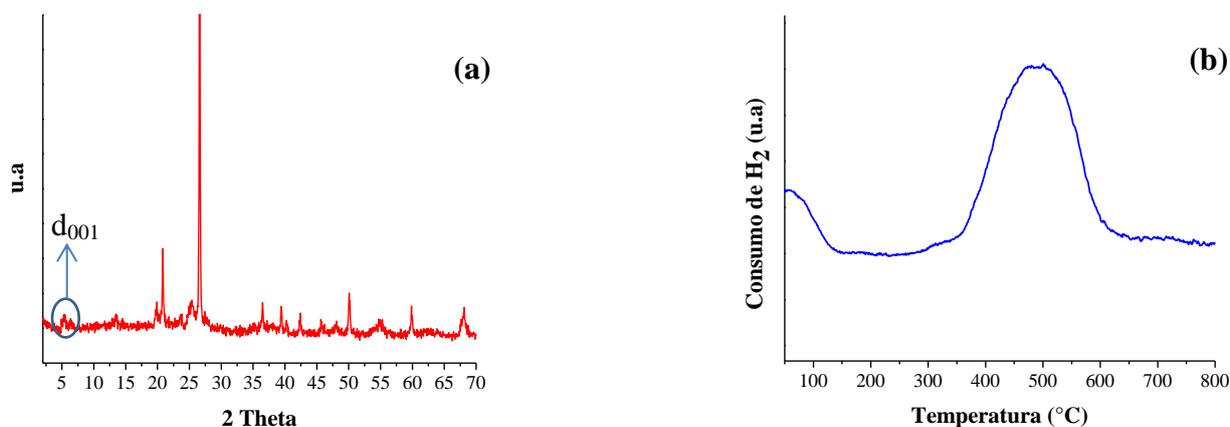
## **Resultados y discusión**

#### *Caracterización del catalizador*

La superficie específica de V(0,5%)/Ti-PILC fue de 105 m $^2$ /g, mayor que la de la arcilla de partida Na-mont (31 m $^2$ /g), lo que evidencia la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas.

El espectro de DRX en el rango de  $2\theta$  entre 2 y  $70^\circ$  se presenta en la Figura 1 (a). En el mismo se observa una reflexión a  $2\theta \approx 5,3$ , asignada al espaciamiento basal  $d_{001} = 16 \text{ \AA}$  que existe entre las capas de las arcillas, generado por la formación de los pilares. Además, aproximadamente a  $26,7^\circ$  se observa un pico característico del  $\text{SiO}_2$  (cuarzo) [9] y una reflexión a  $2\theta \approx 25^\circ,2$  asignada a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . La fase cristalina de  $\text{V}_2\text{O}_5$  no se observa en catalizador, lo que sugiere que el V presente se encuentra en forma amorfa o muy disperso sobre la superficie de Ti-PILC [10].

La reducibilidad de las especies metálicas se analizó por TPR- $\text{H}_2$  (Figura 1 (b)). El perfil presenta una única banda que se extiende entre  $350\text{-}600^\circ\text{C}$ , la misma se atribuyó a la reducción de especies de  $\text{V}^{5+}$  y especies de Fe presentes en las capas octaédricas de la arcilla original. La máxima temperatura de reducción alcanzada en este material es menor que las observadas para el  $\text{V}_2\text{O}_5$  bulk ( $655, 686$  y  $807^\circ\text{C}$ ), indicando una interacción significativa de la fase cristalina de  $\text{V}_2\text{O}_5$  con el soporte [10-12].



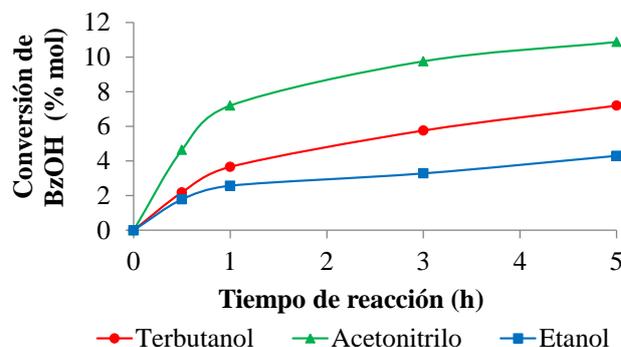
**Figura 1.** Caracterización de V(0,5%)/Ti-PILC: (a) Espectro DRX; (b) Perfil de TPR- $\text{H}_2$

*Evaluación catalítica. Influencia de las interacciones solvente/catalizador en la oxidación del BzOH.*

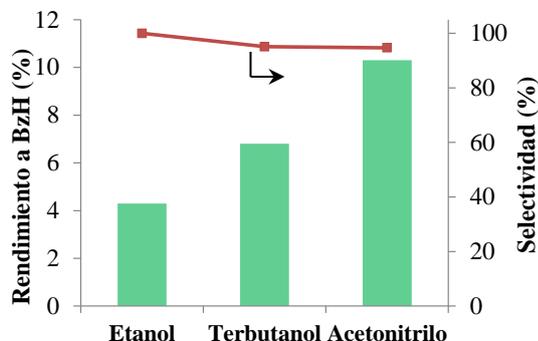
Las reacciones de oxidación del BzOH se llevaron a cabo a  $70^\circ\text{C}$ , empleando  $9 \text{ g/L}$  de V(0,5%)/Ti-PILC. Se evaluaron distintos solventes, los cuales se presentan en la Tabla 1 junto con algunas de sus características. La influencia del solvente sobre la conversión del BzOH durante las 5 h de reacción se muestra en la Figura 2. A partir de estos datos se calculó la velocidad inicial ( $v_0$ ) de desaparición de BzOH para cada uno de los solventes, obteniendo valores en  $\text{mmol/h.g}$  que siguen el siguiente orden:  $v_{0(\text{AcN})} = 13,28 > v_{0(\text{t-BuOH})} = 6,53 > v_{0(\text{EtOH})} = 4,74$ . La influencia de los distintos solventes sobre el rendimiento y la selectividad a BzH se presenta en la Figura 3. Los resultados muestran que con el AcN, solvente aprótico con elevada polaridad y la constante dieléctrica más alta, se obtuvo la mayor  $v_0$ , y el mayor rendimiento a BzH, con una selectividad cercana al 95%.

**Tabla 1.** Características de los solventes evaluados.

Solvente	Prótico/aprótico	Constante dieléctrica	Momento dipolar
AcN	Aprótico	37,5	3,92
EtOH	Prótico	24,5	1,69
t-BuOH	Prótico	12,2	1,7



**Figura 2.** Influencia del solvente sobre la conversión del BzOH a 5 h de reacción.



**Figura 3.** Rendimiento y selectividad a BzH para los diferentes solventes, empleando V(0,5%)/Ti-PILC a 5 h de reacción.

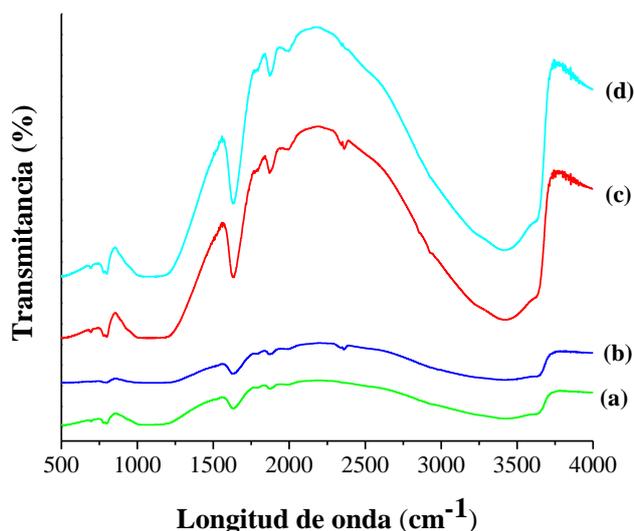
1630  $\text{cm}^{-1}$  se podría asociar a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo y las moléculas de agua que se encuentran en la capa intermedia ( $\delta$  H-O-H) [6]. Asimismo, la banda alrededor de 1050  $\text{cm}^{-1}$  se asignó a la vibración de estiramiento de Si-O y V-O, y para V-O-V se observa entre 830-820  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro (b), correspondiente a la muestra del catalizador expuesto a la corriente de  $\text{N}_2$  saturada en AcN, presenta un perfil similar al del V(0,5%)/Ti-PILC ya que se retuvieron todas las bandas de absorción, lo que podría inferir que la estructura del catalizador no fue alterada por la presencia del AcN. Estos resultados podrían justificar los mayores valores de  $\nu_0$  y rendimiento a BzH cuando fue empleado este solvente. Los espectros (c) y (d), que corresponden al V(0,5%)/Ti-PILC/t-BuOH y V(0,5%)/Ti-PILC/EtOH respectivamente, presentaron un incremento significativo en la banda de absorción en la zona de los 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Esto podría asociarse al aumento de grupos O-H coordinados a los pilares de Titanio, provenientes de los alcoholes. Asimismo, se observa un incremento de la banda alrededor de 1050  $\text{cm}^{-1}$ , característico de la absorción de tensión C-O presente en los alcoholes. La interacción de estos solventes con el catalizador, probablemente reduce el área activa del material disponible para la adsorción del BzOH, lo que resulta en los menores valores de conversión del BzOH y de  $\nu_0$  obtenidos con estos solventes respecto al AcN.

Finalmente, se estudió la reutilización del catalizador empleando AcN, ya que con este solvente se obtuvo la mayor actividad catalítica. Para ello, al finalizar cada reacción se filtró el medio líquido para recuperar el catalizador, el mismo se lavó con AcN y se secó a 100  $^{\circ}\text{C}$  durante la noche. Luego se reutilizó en una nueva reacción bajo las mismas condiciones ya mencionadas anteriormente. En la Figura 5 se presentan los valores de rendimientos a BzH, los cuales permanecieron constantes para los tres ciclos realizados, alcanzando una selectividad a BzH cercana al 95% en cada uno.

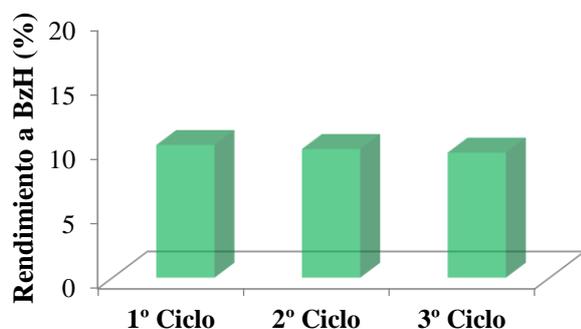
Para explicar la variación en la actividad catalítica observada, se analizaron por espectrofotometría de FT-IR los diferentes tipos de grupos funcionales presentes tanto en el sólido V(0,5%)/Ti-PILC, como en el V(0,5%)/Ti-PILC/solvente adsorbido (Figura 4).

El espectro (a) corresponde al catalizador, en el mismo se observa una banda ancha alrededor de 3500  $\text{cm}^{-1}$ , en la región de estiramiento -OH, la absorciones en estas frecuencias se atribuyen a la presencia de grupos silanoles (Si-OH) de la capa externa y grupos Al-OH de la capa octaédrica [6]. Asimismo, las vibraciones de estiramiento de las moléculas de agua contribuyen a las absorciones en esta región (3450  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda de absorción que se observa próxima a los



**Figura 4.** Espectros de FT-IR para: (a) V(0,5%)/Ti-PILC, (b) V(0,5%)/Ti-PILC/AcN, (c) V(0,5%)/Ti-PILC/t-BuOH, (d) V(0,5%)/Ti-PILC/EtOH.

Estos resultados dan cuenta que el catalizador puede ser recuperado y reutilizado efectivamente durante por lo menos tres ciclos sin pérdida en su actividad y selectividad.



**Figura 5.** Reutilización de V(0,5%)/Ti-PILC en la oxidación del BzOH.

## Conclusiones

La actividad catalítica de V(0,5)/Ti-PILC en la oxidación del BzOH a BzH depende del solvente utilizado. Así, con el AcN, solvente aprótico y polar, se alcanzaron los mayores valores de  $v_0$  y rendimiento a BzH, con una selectividad cercana al 95 %, respecto a los obtenidos para los demás solventes evaluados. La menor actividad catalítica presentada por los solventes próticos (EtOH y t-BuOH) puede atribuirse a la interacción de éstos con la superficie del catalizador, bloqueando parte de la superficie activa para la adsorción del reactivo.

Finalmente, empleando AcN como solvente de la reacción y V(0,5%)/Ti-PILC, el catalizador pudo recuperarse y reutilizarse durante al menos tres ciclos sin pérdida en su actividad y selectividad.

## Agradecimientos

Se agradece a UTN-FRC, a CONICET y al MINCYT Córdoba por el apoyo económico recibido.

## Referencias

- [1] Y. Yu, B. Lu, X. Wang, J. Zhao, X. Wang, Q. Cai; Chem. Eng. J. 162 (2010) 738-742.
- [2] M. Kimi, M. Jaidie, S. Pang; J. Phys. Chem. Solid 112 (2018) 50-53.
- [3] G. Yadav, P. Mehta, B. Haldavanekar; Stud. Surf. Sci. Catal. 78 (1993) 503-512.
- [4] N. Thao, N. Nhu, K-S. Lin; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 83 (2018) 10-22.
- [5] Y. Li, J. Huang, X. Hu, F. Leung-Yuk Lam, W. Wang, R. Luque; J. Mol. Catal. A Chem. 425 (2016) 61-67.
- [6] J. Arfaoui, A. Ghorbel, C. Petitto, G. Delahay; J. Chem. Eng. (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.046>
- [7] S. Balci, A. Tecimer; Appl. Surf. Sci. 330 (2015) 455-464.
- [8] H. Zheng, Y. Lina, J. Liua, D. Wua, J. Chena, G. Yina, S. Oyama, S. Zhao; Catal. Today 323 (2019) 44-53.
- [9] Y. Wang, G. Ding, X. Yang, H. Zheng, Y. Zhua, Y. Lia; Appl. Catal. B: Environ. 235 (2018) 150-157.
- [10] J. Chen, X. Liu, G. Li, X. Nie, T. An, S. Zhang, H. Zhao; Catal. Today 164 (2011) 364-369.
- [11] S. Zang, G. Zhang, W. Qiu, L. Song, R. Zhang, H. He; Chinese J. Catal. 37 (2016) 888-897.
- [12] F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piorkowska, H. Weiss; J. Catal. 247 (2007) 176-193.