

“ARCILLA NATURAL MODIFICADA CON VANADIO COMO CATALIZADOR PARA LA OBTENCIÓN DE BENZALDEHÍDO”

Sabre, E.V. ^{a*}; Amaya, M.G. ^b; Crivello, M.E. ^a; Casuscelli, S.G. ^a; Cánepa A.L. ^a
^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN)/UTN-FRC, Córdoba, Argentina
^b Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL)/UNSL, San Luis, Argentina
^{*}emasabre@gmail.com

Resumen

La alta disponibilidad de arcillas naturales en Argentina contribuye a un panorama prometedor para el desarrollo de catalizadores, ya que al tener bajo costo y ser versátiles, pueden modificarse fácilmente para ser empleadas como soportes en su diseño. Así, en este trabajo se utilizó una montmorillonita proveniente de San Juan, la cual se intercambió con policationes obtenidos de la polimerización de cationes inorgánicos multivalentes como Al^{3+} , y posteriormente se activó térmicamente para favorecer la formación de pilares; denominándose Al-PILC. Luego, se incorporó vanadio mediante impregnación húmeda variando su carga entre 0,5 y 1 % p/p. Los materiales se caracterizaron por adsorción-desorción de N_2 y UV-vis con Reflectancia Difusa. Los valores de las áreas específicas de los materiales pilareados fueron superiores al de los de la montmorillonita de partida, evidenciando la formación de los pilares que expanden las capas de la arcilla.

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se estudió en la reacción de oxidación del alcohol bencílico (BzOH), utilizando H_2O_2 como oxidante y acetonitrilo como solvente, en un reactor batch a 70 °C. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales fueron filtradas y analizadas por cromatografía gaseosa. Todos los catalizadores pilareados resultaron activos en la reacción bajo estudio, mostrando selectividades hacia el benzaldehído (BzH) superiores al 98 %. Finalmente, con un contenido del 0,75 % p/p de V se alcanzó el mayor rendimiento a BzH (29,9 %).

Abstract

The high availability of clays in Argentina contributes to a promising panorama for the development of catalysts, since being low cost and versatile, they can be easily modified to be used as supports in their design. Thus, in this work a montmorillonite from San Juan was used, which was exchanged with polycations obtained from the polymerization of multivalent inorganic cations such as Al^{3+} , and was later thermally activated to contribute the formation of pillars; was denominated Al-PILC. Then, vanadium was incorporated by wet impregnation, varying its load between 0.5 and 1% w/w. The materials were characterized by adsorption-desorption of N_2 and UV-vis with Diffuse Reflectance. The values of the specific areas of the pillared materials were higher than those of the starting montmorillonite, evidencing the formation of the pillars that expand the layers of the clay.

The catalytic activity of the synthesized materials was studied in the oxidation reaction of benzyl alcohol (BzOH), using H_2O_2 as oxidant and acetonitrile as solvent, in a batch reactor at 70 °C. The progress of the reaction was followed by taking samples at different times, which were filtered and analyzed by gas chromatography. All the pillared catalysts were active in the reaction under study, showing selectivities towards benzaldehyde (BzH) greater than 98 %. Finally, with a content of 0.75 % w/w of V the highest yield was achieved to BzH (29.9 %).

Palabras clave: montmorillonita, Al-PILC, vanadio, benzaldehído.

1. INTRODUCCIÓN

La alta disponibilidad de arcillas en Argentina contribuye a un panorama prometedor para el desarrollo de catalizadores, ya que poseen bajo costo y son versátiles, sus propiedades estructurales pueden modificarse fácilmente mediante varios métodos de activación con el fin de aumentar su acidez, área específica, porosidad y estabilidad térmica. En este sentido, las arcillas naturales pueden modificarse mediante la introducción de oligómeros inorgánicos u orgánicos voluminosos en la región interlamina. Luego, a altas temperaturas se produce la deshidratación y deshidroxilación y las especies intercaladas se convierten en óxidos metálicos lo suficientemente rígidos, no sólo para evitar que los espacios entre capas colapsen sino también para generar una red bidimensional de poros [1]. Así, se obtienen las arcillas pilareadas denominadas PILCs [1], las cuales se han utilizado como catalizadores en una variedad de reacciones, tales como: deshidrogenación de ciclohexano, síntesis de Fischer Tropsch, oxidación selectiva de H_2S , hidrodesulfuración de tiofenos, transformaciones orgánicas selectivas, combustión de acetona, entre otras [2-6]. En relación con los oligómeros inorgánicos utilizados, los que contienen Al han sido muy estudiados debido al proceso de síntesis, considerado relativamente simple y a la variedad de aplicaciones catalíticas que presentan. Los policationes de tipo Keggin se preparan mediante la adición de un hidróxido a las soluciones salinas de $AlCl_3$ o $Al(NO_3)_3$ hasta obtener una relación molar OH/Al entre 2,0–2,5. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el grado de hidrólisis y el tiempo de envejecimiento de la solución pilareante afectan las propiedades texturales de Al-PILC [7]. Asimismo, varios autores concluyeron que la incorporación de un segundo metal post-síntesis, mediante impregnación húmeda, intercambio iónico o sustitución isomorfa del aluminio en los iones Keggin, permite mejorar las propiedades catalíticas de las mismas [8]. En este sentido, el vanadio resultó activo en la desulfuración [3], la reducción de NO_x [9] y las transformaciones orgánicas, como la oxidación selectiva, la deshidratación, la deshidrogenación y la alquilación [10].

Entre las reacciones mencionadas, la oxidación selectiva de alcoholes a compuestos carbonílicos reviste de interés industrial, dada la importancia de estos últimos en síntesis orgánica, en particular para intermediarios de Química Fina.

Ejemplo de ello es el benzaldehído (BzH), obtenido a partir de la oxidación del alcohol bencílico (BzOH), considerado materia prima importante dado que puede utilizarse en la obtención de productos farmacéuticos, de perfumería, colorantes y agroquímicos [11]. Tradicionalmente, el BzH se produce mediante hidrólisis alcalina de cloruro de bencilo, oxidación parcial de alquilbenceno y BzOH, utilizando reactivos que contienen Cr, Mn, Co u Os como oxidantes homogéneos. Estos oxidantes generalmente producen una gran cantidad de desechos de metales pesados peligrosos que causan serios problemas ambientales. Por lo tanto, recientemente se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar oxidaciones catalíticas respetuosas con el medio ambiente y también para reducir el volumen de subproductos y disolventes utilizados. Durante las últimas décadas, se han informado resultados sobre la oxidación del BzOH a BzH utilizando nuevos catalizadores heterogéneos e inmovilizados en diferentes condiciones. Sin embargo, estos catalizadores sólidos tienen algunas desventajas tales como el uso de metales nobles costosos y métodos de preparación complicados, producen fluctuación en el rendimiento y baja eficiencia de reciclado. Así, el desarrollo de catalizadores impregnados por metales más baratos, como Cu, Zn, Cr, Mn, Co, V, Bi, se presenta como alternativa para reducir costos [11].

Asimismo, el empleo de peróxido de hidrógeno como oxidante en las reacciones en fase líquida proporciona un alto contenido de oxígeno activo y genera agua como subproducto. Este hecho contribuye al desarrollo de sistemas catalíticos eco compatibles.

Por todo lo expuesto, en este trabajo se sintetizaron PILCs utilizando policationes de Al e impregnadas con diferentes contenidos de vanadio. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y evaluados catalíticamente en la oxidación en fase líquida del BzOH, empleando H_2O_2 como oxidante.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores

Se utilizó una arcilla del tipo montmorillonita proveniente de la provincia de San Juan, Argentina. La misma se suspendió en agua y se dejó sedimentar para obtener partículas de tamaño inferior a $2 \mu m$. Luego sus cationes se intercambiaron con iones Na^+ provenientes de

una solución de NaCl, para obtener su forma homoiónica (Na-mont). Posteriormente, se sometió a un proceso de pilareado a partir de una solución hidroxio-oligomérica de aluminio. La misma se preparó adicionando una solución de NaOH 0,4 M lentamente en una solución de AlCl₃ 0,2 M bajo agitación, hasta obtener una relación de OH⁻/Al³⁺ = 2,5. Posteriormente, la solución se agitó durante 2 h a 80 °C y se dejó envejecer a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, se agregó a una suspensión de arcilla al 1 % en peso, hasta obtener una relación Al³⁺/arcilla de 10 mmol/g. Se agitó durante 2 h a 80 °C y se dejó reposar a 60 °C durante 8 h. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones Cl⁻. Se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 450 °C durante 3 h, denominándose Al-PILC.

Finalmente, el V se añadió mediante impregnación húmeda, utilizando una solución acuosa de sulfato de vanadilo hidratado. Mediante un evaporador rotatorio se eliminó el agua, y el sólido obtenido se secó y calcinó bajo flujo de aire a 450 °C durante 3 h, denominándose V(x%)/Al-PILC, donde x indica el % p/p del metal en el soporte. Teniendo en cuenta que este es un estudio preliminar, las cargas de V utilizadas fueron bajas (0,5; 0,75 y 1 % p/p de metal en Al-PILC), con el propósito de favorecer una interacción fuerte entre las especies metálicas y el soporte y evitar la lixiviación del metal.

La caracterización de los catalizadores sintetizados consistió en determinar el área específica (A_{BET}) a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics; y el entorno de coordinación de los iones metálicos se determinó con los espectros de UV-vis con Reflectancia Difusa (UV-vis-RD), empleando un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20.

2.2 Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se evaluó en la reacción de oxidación de BzOH empleando H₂O₂ (30 % peso en agua) como oxidante y acetonitrilo como solvente. 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/H₂O₂ = 4/1 y 9 g/L de catalizador. El avance de la reacción se siguió tomando

muestras a diferentes tiempos. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa (GC) utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H₂O₂ remanente fue determinado por titulación iodométrica. La conversión de BzOH (X_{BzOH} % mol del máx.) se calculó como un porcentaje de la conversión máxima posible, es decir, como la cantidad máxima de productos oxigenados que se podría obtener si se consumiera todo el H₂O₂ en la reacción de oxidación de BzOH. La selectividad al producto i (S_i (%)) se calculó como (moles de producto i/moles totales de productos) x 100 y el rendimiento (R_i (%)) como el producto de la conversión máxima del BzOH por la selectividad al producto i.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de catalizadores

Los valores de las áreas específicas de los materiales se presentan en la Tabla 1. En la misma puede observarse que los materiales pilareados presentaron áreas específicas superiores a Na-mont, dando cuenta de la formación de los óxidos de Al lo suficientemente rígidos que permitieron expandir las capas de la arcilla. Sin embargo, cuando Al-PILC fue impregnada con diferentes cargas de V, su A_{BET} fue disminuyendo en mayor proporción a medida que se incrementó la carga del metal. Si bien las cargas de V impregnadas fueron bajas, es posible que generen un desorden estructural en Al-PILC, que asociado al bloqueo de los poros más pequeños que podrían generar estas especies metálicas, hacen que su área específica disminuya.

Tabla 1: Área específica (A_{BET}) de los materiales.

Catalizador	Área específica (m ² /g)
Na-mont	31
Al-PILC	217,35
V(0,5%)/Al-PILC	100,39
V(0,75%)/Al-PILC	100,20
V(1%)/Al-PILC	98,68

Para indagar sobre la coordinación de los iones metálicos en la arcilla, se obtuvieron espectros UV-vis-RD, los cuales se muestran en la Figura 1. Como puede observarse, todos los materiales presentan una banda característica centrada alrededor de 250 nm, la misma puede asignarse a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones de hierro estructural, Fe³⁺ ←

O^{2-} , OH^- o OH_2 , presentes en la capa octaédrica de la arcilla natural [12].

Los materiales que poseen V presentan una banda alrededor de 320 nm, debido probablemente a las transiciones de transferencia de carga entre ligandos de oxígeno coordinados con iones V aislados en coordinación tetraédrica. Además, una banda alrededor de 350-450 nm se atribuye a la presencia de cadenas poliméricas de V como puentes V-O-V [13,14], formadas a partir de las especies de V aisladas tetraédricamente coordinadas. Para V(1%)/AI-PILC se observa un aumento en la intensidad de esta banda, dando cuenta del mayor grado de polimerización de las especies V en este catalizador.

Teniendo en cuenta que los óxidos de V presentan absorción en el rango de 450-600 nm, y dado que para estos catalizadores no se verifica la presencia de esta banda, se podría suponer que las especies del metal se encuentran dispersas en la estructura de la arcilla pilareada [13].

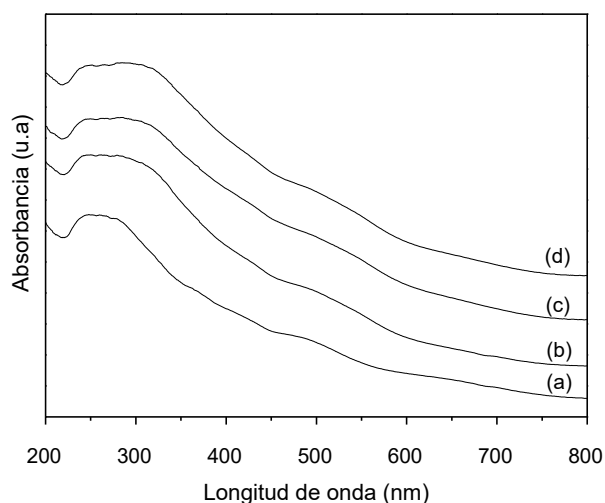


Figura 1: Espectros UV-vis-RD de los catalizadores: (a) AI-PILC, (b) V(0,5%)/AI-PILC, (c) V(0,75%)/AI-PILC, (d) V(1%)/AI-PILC.

3.2 Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de oxidación de BzOH empleando H_2O_2 como oxidante y AcN como disolvente. Las conversiones de BzOH (X_{BzOH} (% mol de máx.)) versus el tiempo de reacción se muestran en la Figura 2. Se observa un aumento progresivo de la conversión de BzOH con el tiempo de reacción para todos los materiales estudiados. Sin embargo, aquellos que poseen V mostraron una mayor conversión de

BzOH que AI-PILC, alcanzando el máximo valor a las 5 h de reacción (30,00 % mol de máx.) con V(0,75%)/AI-PILC. Esto puede deberse a la presencia de iones V aislados y dispersos en coordinación tetraédrica. Luego, la conversión disminuye con V(1%)/AI-PILC, este hecho podría estar relacionado con el mayor grado de polimerización de las especies V, observado en el espectros de UV-vis-RD.

El principal producto obtenido a partir de la oxidación de BzOH fue BzH con una selectividad superior al 98 % para todos los catalizadores evaluados (Figura 3). Esto demuestra la alta especificidad de estos materiales hacia el producto deseado.

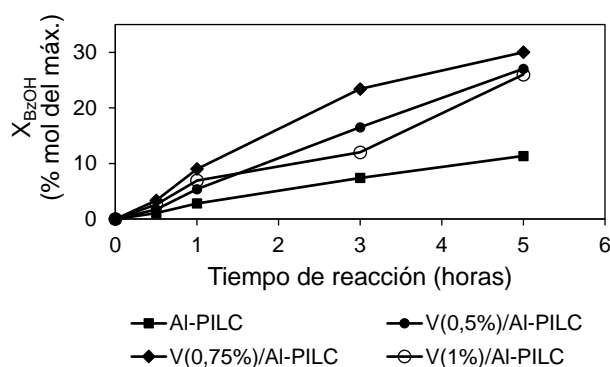


Figura 2: Conversión (% mol del máx.) del BzOH en función del avance de la reacción. Condiciones de reacción: relación molar solvente/BzOH = 10/1, BzOH/ H_2O_2 = 4/1, 9 g/L de catalizador 70 °C.

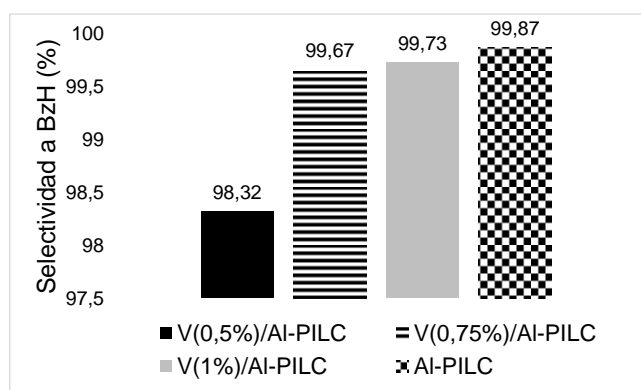


Figura 3: Selectividad de los catalizadores sintetizados al producto deseado, BzH.

Los resultados catalíticos muestran que, a pesar de las bajas cargas de V, los materiales V/AI-PILC permitieron alcanzar los mayores rendimientos a BzH (Tabla 2), dando cuenta de que estas especies metálicas son altamente activas en la reacción bajo estudio.

Tabla 2: Comparación de los rendimientos del BzOH a BzH con los diferentes catalizadores sintetizados (5 h de reacción).

Catalizador	R _{BzH} (%)
Al-PILC	11,32
V(0,5%)/Al-PILC	26,57
V(0,75%)/Al-PILC	29,90
V(1%)/Al-PILC	25,91

CONCLUSIONES

Se lograron modificar mediante el proceso de pilareado las propiedades estructurales de arcillas naturales provenientes de San Juan, Argentina. En este sentido, se incrementó su área específica mediante la formación de óxidos de Al rígidos, que permitieron la expansión de las capas de la arcilla.

La posterior incorporación de V produjo una disminución del área específica de Al-PILC, sin embargo, para todos los catalizadores V/Al-PILC se observó un incremento en la conversión de BzOH, dando cuenta de que estas especies metálicas son altamente activas en la reacción bajo estudio. Así, se obtuvo el mayor rendimiento al BzH (29,9 % mol del máx.) con V(0,75%)/Al-PILC, sin embargo, una carga superior de V produjo una disminución del mismo. Este hecho puede atribuirse al mayor grado de polimerización de las especies V, como puentes V-O-V, observadas por UV-vis-DR, que en un análisis preliminar podría significar que no favorecen la interacción con el alcohol.

Finalmente, todos los materiales estudiados presentaron una alta especificidad al producto deseado, el BzH, con valores de selectividad superiores al 98 %.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba y a CONICET por el apoyo económico recibido.

REFERENCIAS

- [1] Marković, M., Marinović, S., Mudrinić T., Ajduković, M., Jović-Jovičić, N., Mojović, Z., Orlić, J., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P. (2019). Co(II) impregnated Al(III)-pillared montmorillonite – Synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation. *Applied Clay Science*, 182, 105276.
- [2] Zhao, Y.H., Song, Y.H., Hao, Q.Q., Wang, Y.J., Wang, W., Liu, Z.T., Zhang, D., Liu, Z.W., Zhang, Q.J., Lu, J. (2015). Cobalt-

- supported carbon and alumina Co-pillared montmorillonite for fischer–tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, 138, 116–124.
- [3] Bineesh, K.V., Kim, M.I., Lee, G.H., Selvaraj, M., Park, D.W. (2013). Catalytic performance of vanadia-doped alumina-pillared clay for selective oxidation of H₂S. *Applied Clay Science*, 74, 127–134.
 - [4] Cheng, J., Song, Y., Ye, Q., Cheng, S., Kang, T., Dai, H. (2018). A mechanistic investigation on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over the V-Ce/Ti-PILC catalysts. *Molecular Catalysis*, 445, 111–123.
 - [5] Klopogge, J.T., Welters, W.J.J., Booy, E., de Beer, V.H.J., van Santen, R., Geus, J.W., Jansen, J.B.H. (1993). Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, 97 (1), 77–85.
 - [6] Gandia, L., Vicente, M., Gil, A. (2002). Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (4), 295–307.
 - [7] Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Gil, A., Doronin, V.P., Golovin, A.V., Andreev, A.S, Likholobov, V.A. (2011). Effect of the acid–base properties of Zr, Al-pillared clays on the catalytic performances in the reaction of propylene oxide with methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 54–63.
 - [8] Balci, S., Tecimer Gazi A. (2015). Physicochemical properties of vanadium impregnated Al-PILCs: Effect of vanadium source. *Applied Surface Science*, 330, 455–464.
 - [9] Gao, Y., Luan, T., Lu, T., Cheng, K., Xu, H. (2013). Performance of V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21, 1–7.
 - [10] Arfaoui, J., Boudali, L.K., Ghorbel, A. (2010) Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: effect of sulfate groups and vanadium loading. *Applied Clay Science*, 48, 171–178.
 - [11] Thao N.T., Nguyen N.T., Lin K.S. (2018). Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over sepiolite loaded chromium oxide catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 83, 10–22.

- [12] Bineesh, K.V., Kim, D.K., Kim, D.W., Cho, H.J., Park, D.W. (2010). Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over V₂O₅/Zr-pillared montmorillonite clay. *Energy & Environmental Science*, 3, 302–310.
- [13] Bineesh, K.V., Kim, D., Kim, M., Park, D. (2011). Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅ supported on TiO₂-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia. *Applied Clay Science*, 53, 204-211.
- [14] Held, A., Florczak, P. (2009). Vanadium, niobium and tantalum modified mesoporous molecular sieves as catalysts for propene epoxidation. *Catalysis Today*, 142, 329-334.