

Intervención en una arcilla natural para modificar sus propiedades catalíticas. Evaluación en la oxidación del alcohol bencílico

Ema V. SABRE ⁽¹⁾, Analía L. CÁNEPA ⁽¹⁾, Eduardo R. HERRERO ⁽¹⁾, Sandra G. CASUSCELLI ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina

emasabre@gmail.com

Resumen

Las arcillas minerales son atractivas como catalizadores debido a su bajo costo y disponibilidad. En este sentido se sintetizaron arcillas pilareadas con titanio, las cuales fueron posteriormente modificadas, mediante impregnación húmeda, con distintos contenidos de vanadio (0,1, 0,5 y 1% en peso). Se caracterizaron por DRX, espectroscopia de UV-vis con Reflectancia Difusa e isotermas de adsorción-desorción de N₂. Todos los materiales pilareados presentaron espaciamiento basal y área específica superiores respecto a la arcilla original (Na-mont). Las especies de vanadio estuvieron presentes como vanadio aislado, también se observó la presencia de nanoclusters en la estructura que contiene el mayor contenido de V.

Los materiales sintetizados se evaluaron catalíticamente en la reacción de oxidación del alcohol bencílico (BzOH) utilizando H₂O₂ como oxidante en una relación molar BzOH/H₂O₂ = 4/1. El mayor rendimiento a benzaldehído (10,29%) se obtuvo con el catalizador V(0,5%)/Ti-PILC, utilizando acetonitrilo como solvente, y realizando la reacción a 70 °C.

Palabras Claves: Arcillas pilareadas; Oxidación; Alcohol bencílico; Solventes

Abstract

Mineral clays are attractive as catalysts due to their low cost and availability. In this sense, pillared clays with titanium were synthesized, which were subsequently modified, by wet impregnation, with different contents of vanadium (0.1, 0.5 and 1% by weight). They were characterized by XRD, UV-vis spectroscopy with diffuse reflectance and N₂ adsorption-desorption isotherms. All the pillared materials had higher basal spacing and specific area than the original clay (Na-mont). The vanadium species were present as isolated vanadium, the presence of nanoclusters was also observed in the structure containing the highest content of V.

The synthesized materials were catalytically evaluated in the oxidation reaction of benzyl alcohol (BzOH) using H₂O₂ as an oxidant in a molar ratio BzOH/H₂O₂ = 4/1. The highest yield of benzaldehyde (10.29%) was obtained with V(0.5%)/Ti-PILC as catalyst, using acetonitrile as solvent, and carrying out the reaction at 70 °C.

Keywords: Pillared clays; Oxidation; Benzyl alcohol; Solvents

1. Introducción y Objetivos

En las últimas décadas la utilización de una arcilla natural como catalizador y/o soporte de especies activas ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a su porosidad, reactividad y estabilidad térmica. Cabe señalar que durante la década de 1930 la arcilla del tipo montmorillonita tratada con ácido, fue el catalizador comúnmente utilizado para las reacciones iniciales de craqueo (Thomas y Thomas (1997)). Posteriormente, para optimizar este proceso del petróleo crudo se comenzaron a sintetizar arcillas pilareadas (PILC). El proceso de pilareado implica la formación, la intercalación y la posterior fijación de especies policatiónicas inorgánicas entre las capas de la arcilla. Así, mediante este proceso se puede convertir a los minerales arcillosos en estructuras altamente porosas (Vaughan (1988), Vicente et al. (2013)). Además, con el pilareado los materiales adquieren una buena estabilidad hidrotermal, lo que permitía aumentar el rendimiento de las fracciones más ligeras del petróleo crudo pesado (Frost et al. (1998), Klopogge (1998), Ding et al. (2001)).

La elección de las especies policatiónicas inorgánicas para formar el pilar entre las capas de la arcilla es fundamental para sus posteriores aplicaciones. En este sentido, se pueden encontrar en bibliografía diferentes publicaciones donde se sintetizan PILC utilizando una amplia variedad de policationes (Centi y Perathoner (2008), Gil et al. (2010)). Entre ellos, los polioxocaciones de Al son los agentes pilareantes más utilizados, como así también los policationes de Ti, cuyo estudio fue reportado por primera vez por Sterte (Sterte (1886)), despertando gran interés debido a su potencial aplicación en catálisis y fotocatalisis. La cantidad de precursores iónicos incorporados y por lo tanto, el número de pilares formados en la arcilla depende de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla madre. En este sentido, la montmorillonita presenta una CEC relativamente alta, lo que la hace óptima para su funcionalización como catalizador (Vicente et al. (2013)).

Además, las arcillas minerales como catalizadores son atractivas debido a su bajo costo y disponibilidad (Kong et al. (2010)). Por ello, el empleo de estos materiales se ha estudiado en numerosos campos, tales como: refinado de petróleo, producción de químicos finos, catálisis ambiental y fotocatalisis, entre otros (Arfaoui et al. (2017)). La incorporación de componentes activos en las PILCs, como el vanadio, permite obtener estructuras con buenas propiedades catalíticas para reacciones redox, como la oxidación selectiva del alcohol bencílico (BzOH) a benzaldehído (BzH). Este compuesto se utiliza como materia prima en la industria de perfumería, farmacéutica y de agroquímicos. La oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído con un catalizador eficiente es una reacción industrialmente importante, ya que evita la generación de grandes cantidades de desechos de metales pesados altamente tóxicos, provenientes de los procesos de producción tradicionales (Simandi (1991), Mallat y Baker (2004)). Por otro lado, es fundamental en la síntesis de químicos finos con catalizadores sólidos, la elección de un solvente adecuado, ya que este influye en la actividad catalítica y en la selectividad hacia los productos. Sin embargo, la selección óptima del solvente necesita un conocimiento más detallado sobre la relación entre la naturaleza química del disolvente y las interacciones que tienen lugar en los sistemas catalíticos líquido-sólido en síntesis de química fina.

En este trabajo se sintetizaron Ti-PILC, las cuales fueron posteriormente impregnadas con distintos contenidos de Vanadio (0,1%, 0,5% y 1% en peso). Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de UV-vis con Reflectancia Difusa e isothermas de adsorción-desorción de N₂. Además, estos materiales se evaluaron catalíticamente en la reacción de oxidación de BzOH, empleando H₂O₂ como oxidante ya que tiene bajo costo, un alto contenido

de oxígeno activo y al producir agua como único subproducto es ambientalmente benigno. Asimismo, se estudió la influencia de diferentes parámetros (temperatura de reacción, tipo de solvente y contenido de vanadio en el catalizador) en la eficiencia catalítica de la reacción bajo estudio. En el Esquema 1 se presentan los productos obtenidos de la oxidación de BzOH empleando Ti-PILC y V/Ti-PILC, benzaldehído, y como subproductos ácido benzoico (BzA) y benzoato de bencilo (BzB).



Esquema 1. Productos obtenidos de la oxidación de BzOH con H₂O₂ empleando Ti-PILC y V/Ti-PILC

2. Metodología

2.1. Síntesis de los catalizadores

En este trabajo se utilizó montmorillonita proveniente de la provincia de San Juan. Este material se intercambió con iones Na⁺, denominándose luego del intercambio como Na-mont. La composición química (% en peso) de Na-mont determinada por fluorescencia de rayos X es: 79,3 SiO₂, 0,76 Na₂O, 0,44 MgO, 9 Al₂O₃, 0,024 P₂O₅, 0,008SO₃, 0,62 K₂O, 0,51 CaO, 0,52 TiO₂, 0,025 MnO, 2,5 Fe₂O₃. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de Ti(OC₄H₉)₄ (Fluka) necesaria, a una solución de HCl 6M bajo agitación vigorosa, para conseguir 10 mmol de Ti/g de arcilla. Se adicionó por goteo a 0,5 L de una suspensión de Na-mont que contenía 8 g/L. La fracción sólida se separó por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones Cl⁻. El sólido seco se calcinó a 450°C durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó el Vanadio en el soporte Ti-PILC mediante impregnación húmeda. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado (Aldrich 99%) como fuente de metal, para obtener un x% en peso del precursor metálico en el material, 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(x%)/Ti-PILC, donde x indica el porcentaje en peso de vanadio en el soporte.

2.2. Caracterización de los catalizadores

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X, los patrones de difracción se realizaron en un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación Cu K α (λ = 1.5418 Å) en el rango de 2 θ entre 2 y 70°. El área específica (A_{BET}), el volumen total de poros (V_{tp}) y el volumen de microporos (V_{µp}) fueron determinados de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas a -196 °C usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Los espectros de UV-vis con Reflectancia Difusa (UV-vis-RD) se realizaron para estudiar el entorno de coordinación y la posición de las especies metálicas en las matrices sólidas. Para tal fin se utilizó

un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20, en el rango de 200–900 nm.

2.3. Evaluación catalítica de los catalizadores

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en reacciones de oxidación de BzOH (Fluka > 95%) con H₂O₂ (Riedel de Haen 35 % p/p) como oxidante. Se utilizaron diferentes solventes, acetonitrilo (AcN) (Sintorgan 99,5%), tolueno (TOL) (Cicarelli 99,5%) y alcohol terbutílico (t-BuOH) (Anedra 99,9%) para evaluar la conversión del BzOH y selectividad a los productos. 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 la temperatura requerida durante 5 h. 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 (% mol) del BzOH y del H₂O₂, la selectividad (%) a los productos de reacción y el rendimiento (%) se calcularon según las Ecuaciones (1), (2) y (3).

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

$$\text{Selectividad}_i(\%) = \frac{\text{mol producto}_i}{\text{mol productos totales}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Rendimiento}_i(\%) = \text{Conversión}(\%) \times \text{Selectividad}_i \quad (3)$$

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

La Figura 1 presenta los DRX en el rango de 2θ entre 2 y 22° de los siguientes materiales: Na-mont, Ti-PILC y aquellos que contienen distintos contenidos de vanadio (V(0,1%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Ti-PILC, V(1%)/Ti-PILC). Esta técnica puede describir la difracción de los cristales a partir de la dispersión de rayos X por los planos cristalográficos (hkl) separados una distancia d_{hkl} . Aplicando la ley de Bragg (Ecuación 4), se pudo calcular el espaciamiento basal (d_{hkl}), el cual representa la distancia entre dos capas de la arcilla.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

Donde n es un número entero que indica el orden de reflexión, λ es la longitud de onda incidente (Cu K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. El espectro de Na-mont muestra una reflexión a $2\theta \approx 7,2$, asignada al espaciamiento basal $d_{001} =$

12,27 Å. Luego del proceso de pilareado, la reflexión 001 aparece a un valor menor de $2\theta \approx 5,2$, incrementando el espaciamento basal de las capas de la arcilla a $d_{001} = 17$ Å. Este incremento del espaciamento basal es originado por los policondicionamientos de Ti con diferentes grados de polimerización. Luego de la incorporación de vanadio, el espaciamento basal decrece a valores próximos a 16 Å, para los tres contenidos de V, probablemente debido al desorden estructural generado en la arcilla durante el proceso de impregnación del V en el soporte Ti-PILC (Arfaoui et al. (2009), (2010)). En la Figura 2 se presentan los DRX en el rango de 2θ entre 24 y 70° de los siguientes materiales: Na-mont, Ti-PILC y aquellos que contienen distintos contenidos de vanadio (V(0,1%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Ti-PILC, V(1%)/Ti-PILC).

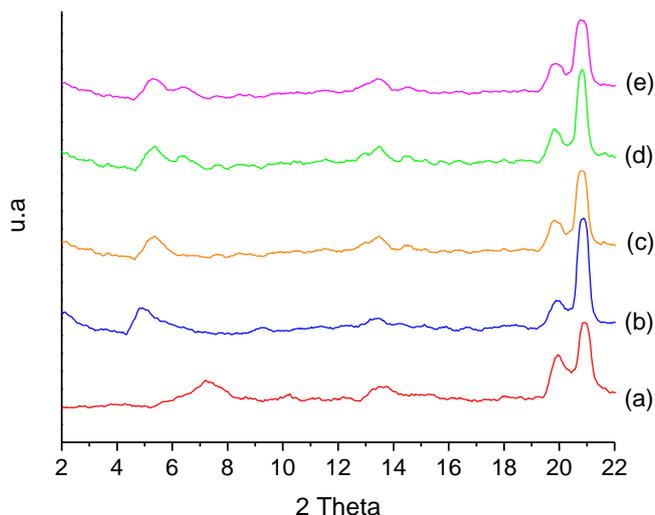


Figura 1. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(0,1%)/Ti-PILC.

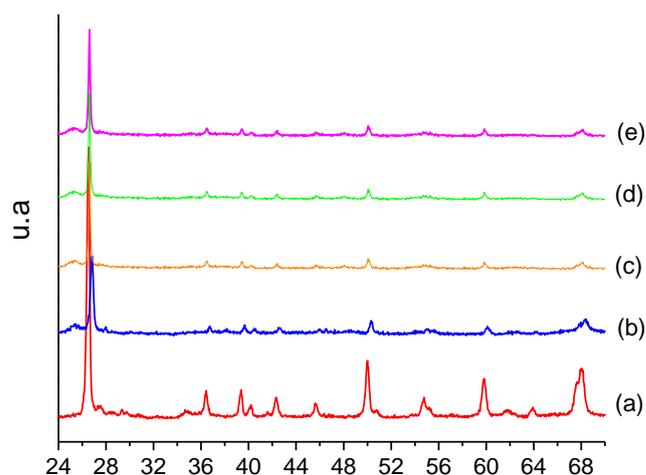


Figura 2. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(0,1%)/Ti-PILC.

La muestra Na-mont presenta un pico aproximadamente a $26,7^\circ$ característico del SiO_2 (cuarzo), el mismo decrece notablemente para Ti-PILC y todas las muestras que contienen vanadio (Chen et al. (2011)). Para los materiales pilareados, se observa además una reflexión a $2\theta \approx 25^\circ,2$ asignada a la fase anatasa del TiO_2 . La fase cristalina de V_2O_5 no se observa en los materiales que contienen vanadio, lo que sugiere que el vanadio presente se encuentra en forma amorfa o muy disperso sobre la superficie de Ti-PILC (Zang et al. (2016)).

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Contenido de V (% en peso)	A_{BET}^a (m^2/g)	V_{tp}^b (cm^3/g)	$V_{\mu\text{p}}^c$ (cm^3/g)
Na-mont	-	31	0,055	0,004
Ti-PILC	-	105	0,131	0,003
V(0,1%)/Ti-PILC	0,1	89	0,142	0,002
V(0,5%)/Ti-PILC	0,5	78	0,137	0,001
V(1%)/Ti-PILC	1	70	0,125	< 0,001

^aÁrea específica calculada a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno utilizando la ecuación de BET.

^bVolumen total de poros calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

°Volumen de microporos calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

Los espectros UV-vis-RD obtenidos se presentan en la Figura 3. El espectro de la arcilla sódica (Na-mont) muestra una banda característica centrada alrededor de 250 nm, asignada a la transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno y los iones de Fe^{3+} presentes en la estructura de la arcilla (Arfaoui et al. (2009), Dali et al. (2014)).

El espectro de Ti-PILC presenta una banda alrededor de 210 nm, la cual se puede atribuir a las especies de Ti^{4+} en una coordinación tetraédrica (Dali et al. (2014)). Además se observa otra banda centrada alrededor de 260 nm, asignada a especies de Ti^{4+} aisladas en una coordinación octaédrica. La banda que se extiende entre 290-320 nm se asigna a la fase anatasa del TiO_2 .

Por otra parte, los materiales modificados con vanadio presentaron una leve disminución en la intensidad de las principales bandas de absorción respecto a Ti-PILC, debido probablemente a la interrupción de las cadenas Ti-O-Ti por la incorporación de especies de vanadio (Chen et al. (2011)).

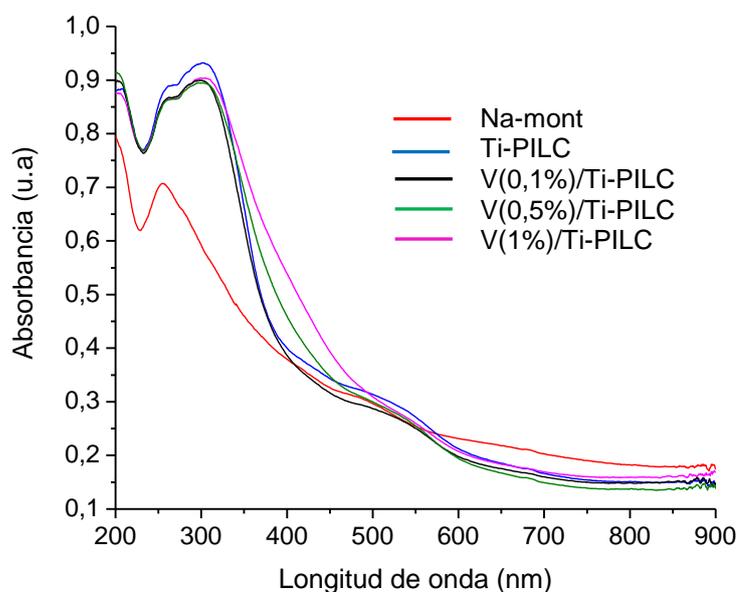


Figura 3. Espectros UV-vis-RD para: Na-mont, Ti-PILC, V(0,1%)/Ti-PILC, V(0,5%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC.

Es conocido que materiales modificados con vanadio presentan absorción en la zona entre 200-600 nm. Así para el material con mayor contenido de vanadio se observa una absorción localizada entre 350-500 nm asignada a iones vanadio penta o hexacoordinados formando nanoclusters en la estructura debido a la oligomerización incipiente de especies de vanadio (Peña et al. (2011)). Además una banda a 260 nm sobrepuesta a la absorción de Ti-PILC, debe ser considerada debido a la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red.

3.2. Evaluación catalítica en la oxidación de alcohol bencílico

Se estudió la influencia de algunos parámetros (temperatura de reacción, tipo de solvente y contenido de vanadio en el catalizador) sobre la conversión del BzOH y la selectividad hacia los productos. Mediante GC se pudo detectar la presencia de BzH como producto principal, y de BzA y BzB como subproductos.

3.2.1 Efecto del contenido de vanadio en el catalizador

Los resultados obtenidos en la oxidación del BzOH con los materiales sintetizados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Oxidación del BzOH con los catalizadores sintetizados a 5 h de reacción.

Catalizador	Conversión (% mol) de BzOH	Conversión (% mol) de H ₂ O ₂	Rendimiento a BzH (%)	Selectividad (%)		
				BzH	BzA	BzB
Ti-PILC	4,02	65,67	3,82	95,10	2,71	2,19
V(0,1%)/Ti-PILC	7,50	76,46	7,08	94,45	3,05	2,50
V(0,5%)/Ti-PILC	10,87	95,49	10,29	94,72	4,15	1,13
V(1%)/Ti-PILC	4,81	95,72	4,81	100	-	-

Condiciones de reacción: 9,11 mmol de BzOH, 91,16 mmol de AcN, 2,27 mmol de H₂O₂ y 54 mg de catalizador. Temperatura de reacción: 70 °C.

La evaluación catalítica del material de partida Na-Mont indicó que es inactivo para la oxidación del BzOH. En cambio, la incorporación del Ti en la arcilla mediante el proceso de pilareado, mejoró su actividad catalítica alcanzando una conversión del 4,02% del BzOH a las 5 h de reacción. La posterior incorporación de V en Ti-PILC produjo un importante incremento de la conversión (% mol) del BzOH, la cual aumentó con el contenido de V hasta un valor máximo de aproximadamente 11% para una carga del 0,5% en peso de V. Un incremento posterior en la carga de vanadio no resultó en un aumento de la actividad, ya que con V(1%)/Ti-PILC se produjo un consumo de H₂O₂ casi total (95%) a la hora de reacción. La baja concentración del oxidante remanente en el medio de la reacción luego de 1 h limitó el avance de la reacción. Por lo tanto, este catalizador mostró una gran tendencia a descomponer el H₂O₂. Este comportamiento podría ser asociado a los nanoclusters de vanadio observados por UV-vis-RD para las muestra con mayor carga, así esta especie estaría involucrada en la descomposición del H₂O₂, provocando la detención de la reacción. Además, los buenos resultados obtenidos con la muestra con 0,5% V podrían ser relacionados con la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica que favorecería el rendimiento a benzaldehído. Es importante destacar que la relación molar de BzOH/H₂O₂ empleada fue 4:1, es decir el H₂O₂ es el reactivo limitante, con lo cual la conversión máxima del BzOH (% mol) que puede obtenerse es del 25%.

En cuanto a los productos de reacción obtenidos, el principal fue el benzaldehído además de ácido benzoico y benzoato de bencilo como subproductos. El catalizador que presentó el mayor rendimiento a BzH fue el V(0,5%)/Ti-PILC con una selectividad de 94,72%. No obstante,

todos los materiales modificados con metales de transición mostraron una elevada especificidad al producto deseado.

3.2.2 Efecto de la temperatura en la oxidación del alcohol bencílico

El efecto de la temperatura en la oxidación del alcohol bencílico se estudió variando dicho parámetro entre 25 y 80 °C. Se utilizó V(0,5%)/Ti-PILC como catalizador, manteniendo una relación molar de BzOH/H₂O₂ de 4:1 con un tiempo de reacción de 5 h. Los resultados se presentan en la Figura 4, donde se observa que la conversión de BzOH a BzH a 5 h de reacción aumentó de 1,45 %mol a 10,87 %mol, cuando la temperatura incrementó de 25 a 70 °C. Realizando la reacción a 80 °C, se produjo un aumento de la conversión de BzOH rápidamente durante la primera media hora y luego permaneció casi estable en 5,54 %mol, valor inferior a la obtenida a 70 °C. No obstante, se observa en la Figura 4, que luego de media hora de reacción, con ambas temperaturas se alcanzó la misma conversión del BzOH, cercana al 5 % mol. Sin embargo, cuando se analiza la conversión del H₂O₂ en ese período, se observa un valor de 30% para 70 °C, mientras que para 80 °C es del 88% para media hora de reacción. Por lo tanto, a medida que aumenta la temperatura, se produce un mayor consumo de H₂O₂, sin embargo esto no se traduce en un aumento de la conversión del BzOH, indicando que a 80°C se acentúa la autodescomposición del oxidante quedando una concentración remanente de H₂O₂ baja que limita la reacción, es por ello que la conversión de BzOH se mantuvo casi estable después de este tiempo de reacción. Por consiguiente, la temperatura óptima para lograr la mayor conversión a BzH fue de 70 °C.

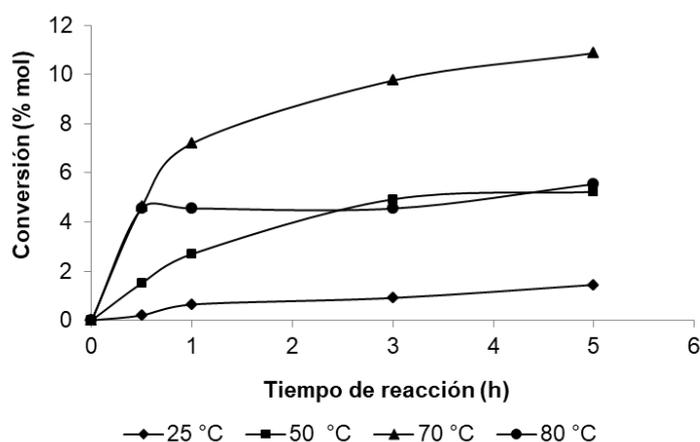


Figura 4. Influencia de la temperatura de reacción en la conversión del BzOH en BzH. Condiciones de reacción: 9,11 mmol de BzOH, 91,16 mmol de AcN, 2,27 mmol de H₂O₂ y 54 mg de V(0,5%)/Ti-PILC.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la selectividad a los productos obtenidos. Allí se observa que la selectividad hacia el BzH disminuyó ligeramente a medida que la temperatura aumentó, alcanzando un valor de 94,72 % con 70 °C. Estos valores sugieren que la temperatura tiene una influencia menor en la selectividad al producto principal, respecto a la conversión.

Tabla 3. Influencia de la temperatura de reacción en la selectividad hacia los productos en la oxidación del alcohol bencílico.

Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento a BzH (%)	Selectividad (%)		
		BzH	BzA	BzB
25	1,45	100	-	-
50	5,23	100	-	-
70	10,29	94,72	4,15	1,13
80	4,63	83,66	15,3	1,04

Condiciones de reacción: 9,11 mmol de BzOH, 91,16 mmol de AcN, 2,27 mmol de H₂O₂ y 54 mg de V(0,5%)/Ti-PILC. Tiempo de reacción: 5 h

3.2.3 Efecto del solvente en la oxidación del alcohol bencílico

La influencia de la naturaleza del solvente en la oxidación del alcohol bencílico se estudió utilizando V(0,5%)/Ti-PILC como catalizador, manteniendo una relación molar de BzOH/H₂O₂ de 4:1 y un tiempo de reacción de 5 h a 70 °C. Para este estudio se seleccionaron solventes apróticos: acetonitrilo y tolueno, y un solvente prótico como el alcohol terbutílico. La Tabla 3 muestra las características de los diferentes disolventes utilizados y su naturaleza prótica/aprótica.

Tabla 4. Características de los solventes utilizados en la oxidación de alcohol bencílico.

Solvente	Prótico/aprótico	Punto de ebullición (°C)	Constante dieléctrica	Momento dipolar(D)
Acetonitrilo	Aprótico	81,6	37,5	3,92
Tolueno	Aprótico	111	2,38	0,37
Terbutanol	Prótico	82,2	12,2	1,7

El efecto del disolvente sobre la actividad catalítica se presenta en la Figura 5, en la misma se muestra la evolución de la conversión del BzOH en presencia de cada uno de los solventes, como una función del tiempo de reacción. Como se observa, con el acetonitrilo, solvente aprótico con elevada polaridad y la constante dieléctrica más alta, se obtuvo el mejor resultado alcanzando una conversión del 10,87 %mol a las 5 h de reacción. Comparando todos los solventes, el orden de reactividad observado fue: acetonitrilo > alcohol terbutílico > tolueno.

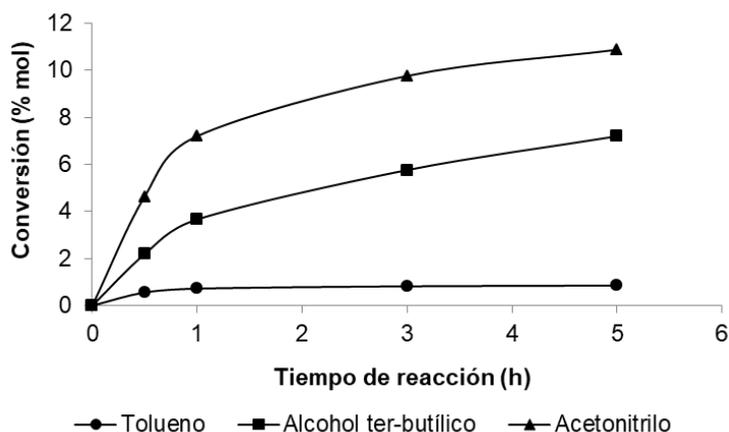


Figura 5. Influencia del solvente en la conversión del BzOH en BzH. Condiciones de reacción: 9,11 mmol de BzOH, 91,16 mmol de AcN, 2,27 mmol de H₂O₂ y 54 mg de V(0,5%)/Ti-PILC. Temperatura de reacción: 70 °C

La variación en la actividad catalítica, presentada por los solventes podría estar relacionada con las diferentes interacciones de las moléculas del solvente con los centros activos del catalizador. Usualmente los solventes próticos toman parte en los pasos elementales de la oxidación en fase líquida, así, Corma reportó el rol relevante que tienen estos solventes en la actividad catalítica de TS-1 en reacciones de oxidación. Considerando la formación de una estructura cíclica estable de cinco miembros, en la que la molécula prótica ROH, se coordina con los centros de Ti y estabiliza el complejo Ti-peroxo a través de puentes de hidrógeno (Corma et al. (1996)). En el caso de los materiales evaluados en este trabajo, que presentan también especies activas de vanadio, podría obtenerse una estructura cíclica similar, estabilizando el complejo peroxo-metal. En el caso de AcN, que no formaría la especie cíclica, se puede formular otra explicación posible. Se considera que en la reacción de oxidación en fase líquida con H₂O₂ y catalizadores a base de metal utilizando AcN, tanto el H₂O₂ (en agua) como el H₂O pueden adsorberse en el sitio activo de manera competitiva. Luego, se forma una especie cíclica en la que el agua, en lugar del alcohol, se coordina con los centros metálicos y estabiliza el complejo peroxo-metal a través de un enlace de hidrógeno (Corma et al. (1996)). De hecho, teniendo en cuenta que la capacidad de donar electrones del agua es inferior a la de los alcoholes (t-BuOH), el intermediario formado por el agua tiene un carácter electrófilo mayor que el obtenido con los alcoholes. En consecuencia, presenta mayor actividad en la oxidación. Además, para los disolventes apróticos, la actividad aumenta con la polaridad (AcN > TOL), lo cual puede explicarse por el aumento de la concentración de sustrato en la proximidad de los sitios activos en la superficie hidrófila. Además, teniendo en cuenta que AcN tiene más polaridad, sería de preferencia para la formación de especies de peroxo-metal (Shylesh y Singh (2004)).

En la Tabla 4 se presentan los valores de selectividad para los diferentes solventes utilizados. Como puede observarse, para los solventes que presentaron los mayores valores de conversión, AcN y t-BuOH, los valores de selectividad a los productos fueron similares, alcanzando un valor de 94,72 % para el BzH con acetonitrilo. También se observa que la selectividad a BzH decrece cuando aumenta la polaridad del solvente, lo que indicaría que un solvente polar puede favorecer la formación de un ácido, como el BzA, ya que es una molécula con mayor polaridad que el BzH (Adam y Ooi (2012)). Si bien los valores de selectividad a BzH son similares para todos los solventes, se observa una significativa diferencia en cuanto al

rendimiento a BzH obtenido para cada solvente. El rendimiento más alto se obtuvo con el acetonitrilo (10,29%), un solvente aprótico y que presenta la mayor polaridad.

Tabla 5. Influencia del solvente en la selectividad de los productos en la oxidación del alcohol bencílico.

Solvente	Rendimiento a BzH (%)	Selectividad (%)		
		BzH	BzA	BzB
Tolueno	0,82	100	-	-
Alcohol terbutílico	5,9	95,12	4,38	0,5
Acetonitrilo	10,29	94,72	4,15	1,13

Condiciones de reacción: 9,11 mmol de BzOH, 91,16 mmol de AcN, 2,27 mmol de H₂O₂ y 54 mg de V(0.5%)/Ti-PILC. Temperatura de reacción: 70 °C

4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente arcillas pilareadas con titanio, las cuales fueron posteriormente modificadas con vanadio mediante impregnación húmeda. Todos los materiales pilareados presentaron mayor área específica que la arcilla original. Además, aumentaron su espaciamiento basal, dando cuenta de la formación de los pilares, lo que fue evidenciado por los patrones de DRX.

Los sólidos modificados con V mostraron buena actividad para la oxidación del alcohol bencílico, alcanzando el mayor rendimiento a BzH con V(0,5%)/Ti-PILC como catalizador, AcN como solvente, a 70 °C. El comportamiento de este material podría estar relacionado con la presencia de iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica que favorecería el rendimiento a benzaldehído.

Referencias

- Adam, F., Ooi, W. (2012). Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Co-metalloporphyrin supported on sílica nanoparticles. *Appl. Catal. A*, 445-446, 252-260.
- Arfaoui, J., Boudali, L., 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. *Appl. Clay Sci.*, 48, 171-178.
- Arfaoui, J., Ghorbel, A., Petitto, C., Delahay, G. (2017). Novel Vanadium supported onto mixed Molybdenum-Titanium Pillared Clay catalysts for the low temperature SCR-NO by NH₃. *Chem. Eng. J.*, doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.046.
- Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A., Delahay G. (2009). Effect of vanadium on the behaviour of unsulfated and sulfated Ti-pillared clay catalysts in the SCR of NO by NH₃. *Catal. Today*, 142, 34-238.
- Centi, G., Perathoner, S. (2008). Catalysis by layered materials: a review. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 107, 3–15.

- Chen, J., Liu, X., Li, G., Nie, X., An, T., Zhang, S., Zhao, H. (2011). Synthesis and characterization of novel SiO₂ and TiO₂ co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water. *Catal. Today*, 164, 364-369.
- Corma, A., Esteve, P., Martínez, A. (1996). Solvent Effects during the Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta Catalyst: The influence of the Hydrophilicity-Hydrophobicity of the Zeolite. *J. Catal.*, 161, 11-19.
- Dali, A., Rekkab-Hammoumraoui, I., Choukchou-Braham, A., Bachir, R. (2014). *RSC Advances* doi: 0.1039/x0xx00000x.
- Ding, Z., Kliprogge, J. T., Frost, R. L., Lu, G. Q., Zhu, H. Y. (2001). Porous clays and pillared clay-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. *J. Porous Mater.*, 8, 273-293.
- Frost R. L., Kristof J., Paroz G. N., Kloprogge J. T. (1998). Raman spectroscopy of intercalated kaolinites. 16th International Conference on Raman Spectroscopy. Cape Town, South Africa, 686-887.
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., Vicente, M. A. (2010). *Pillared Clays and Related Catalysts*. New York: Springer 1^o ed.
- Kloprogge J. T. (1998). Synthesis smectites and porous pillared clay catalyst: Review. *J. Porous Mater.*, 5, 5-42.
- Kong, Y., Chen, X. H., Ni, J. H., Yao, S. P., Wang, W. C., Luo, Z. Y., Chen, Z. D. (2010). Palygorskite—Expanded Graphite Electrodes for Catalytic Electro-Oxidation of Phenol. *Appl. Clay Sci.*, 49, 64–68.
- Mallat, T., Baiker, A. (2004). Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. *Chem. Rev.*, 104, 3037–3058.
- Peña, M., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vásquez, M., Lopez Nieto, J. (2001). V containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. *Appl. Catal. A*, 209, 155-164.
- Shylesh, S., Singh, A. P. (2004). Synthesis, characterization, and catalytic activity of sulfonic acid-functionalized periodic mesoporous organosilicas. *J. Catal.*, 228, 333–346.
- Simándi, L. I. (1991). *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation: Proceedings of the Fourth International Symposium on Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*. Elsevier Science Ltd. 1^o ed.
- Sterte, J. (1986). Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 34, 658–664.
- Thomas, J. M., Thomas W. J. (1997). *Principles and practice of heterogeneous catalysts*. New York: VCH Publishers Inc.
- Vaughan, D. E. V. (1988). Pillared clay—a historical perspective. *Catal. Today*, 2, 187–198.
- Vicente, M. A., Gil, A., Bergaya, F. (2013). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Elsevier Ltd., 523–557.
- Zang, S., Zhang, G., Qiu, W., Song, L., Zhang, R., He, H. (2016). Resistance to SO₂ poisoning of V₂O₅/TiO₂-PILC catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Chinese J. Catal.*, 37, 888–897.