

FUNCIONALIZACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL CON Ti Y V PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL BENCÍLICO

Emma V. Sabre^{a,*}, Analía L. Cánepa^a, Virginia M. Vaschetti^a, María G. Amaya^b, Sandra G. Casuscelli^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET)/Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina

^b Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL)/Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina

* esabre@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se sintetizaron arcillas pilareadas con Ti, las cuales se modificaron posteriormente con diferentes contenidos de vanadio mediante impregnación húmeda. Se caracterizaron por DRX, UV-vis-RD, TPR-H₂ e isoterma de adsorción-desorción de N₂. Los resultados mostraron que todos los materiales presentaron áreas específicas y espaciamiento basal superiores respecto a la arcilla original (Na-mont).

Los materiales sintetizados se evaluaron catalíticamente en la reacción de oxidación del alcohol bencílico (BzOH) a 70 °C, utilizando H₂O₂ como oxidante en una relación molar BzOH/H₂O₂ = 4/1. El avance de la reacción se siguió tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales se analizaron por cromatografía gaseosa. Se estudió la influencia de diferentes parámetros en la eficiencia catalítica de esta reacción (contenido de V en el catalizador, concentración de catalizador y solvente). Todos los materiales fueron activos en la reacción bajo estudio, dando cuenta de la alta dispersión de las especies de vanadio en la superficie, generando sitios activos redox para la oxidación selectiva de alcoholes. El mayor rendimiento a benzaldehído (10,29%) se alcanzó con una carga de vanadio en Ti-PILC del 0,5 % p/p, utilizando acetonitrilo como solvente y una concentración de catalizador de 9 g/L. En estas condiciones se obtuvo una selectividad a benzaldehído del 95%.

Palabras clave: arcillas pilareadas, vanadio, oxidación selectiva, alcohol bencílico, solventes.

Abstract

Pillared clays were synthesized with Ti, which were subsequently modified with different vanadium contents by wet impregnation. They were characterized by DRX, UV-vis-RD, TPR-H₂ and N₂ adsorption-desorption isotherms. The results showed that all the materials presented specific areas and higher basal spacing with respect to the original clay (Na-mont).

The synthesized materials were catalytically evaluated in the oxidation reaction of benzyl alcohol (BzOH) at 70 °C, using H₂O₂ as an oxidant in a molar ratio BzOH / H₂O₂ = 4/1. The progress of the reaction was continued taking samples at different times, which were analyzed by gas chromatography. The influence of different parameters on the catalytic efficiency of this reaction (V content in the catalyst, concentration of catalyst and solvent) was studied. All the materials were active in the reaction under study, accounting for the high dispersion of the vanadium species on the surface, generating active redox sites for the selective oxidation of alcohols. The highest yield of benzaldehyde (10.29%) was achieved with a charge of vanadium in Ti-PILC of 0.5% w/w, using acetonitrile as a solvent and a catalyst concentration of 9 g/L. Under these conditions a selectivity to benzaldehyde of 95% was obtained.

Keywords: pillared clays, vanadium, selective oxidation, benzyl alcohol, solvents.

1. Introducción

Las arcillas minerales (de bajo costo y disponibilidad) se pueden convertir en estructuras altamente porosas mediante el proceso de pilareado. El mismo implica la formación, intercalación y posterior fijación de especies policatiónicas inorgánicas entre las capas de la arcilla [1-3], así los materiales obtenidos se denominan PILCs. 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 (CIC) de la arcilla madre. En este sentido, la montmorillonita presenta una CIC relativamente alta, lo que la hace óptima para su funcionalización como catalizador [2].

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). El BzH reviste interés como materia prima en la industria de perfumería, farmacéutica y de agroquímicos. El uso de un catalizador eficiente en esta reacción es importante, ya que evita la generación de grandes cantidades de desechos de metales pesados altamente tóxicos, provenientes de los procesos de producción tradicionales [4,5]. Además, es fundamental la elección del solvente, ya que este influye en la actividad catalítica y en la selectividad hacia los productos. Asimismo, el empleo de H_2O_2 como oxidante es adecuado por su bajo costo, alto contenido de oxígeno activo y ambientalmente benigno ya que produce agua como único subproducto.

En este trabajo se sintetizaron Ti-PILC, las cuales fueron posteriormente impregnadas con distintos contenidos de V. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada bajo flujo de hidrógeno (TPR- H_2), espectroscopia de UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis-RD) e isothermas de adsorción-desorción de N_2 . Los materiales se evaluaron catalíticamente en la oxidación de BzOH. Asimismo, se estudió la influencia de diferentes parámetros en la eficiencia catalítica de esta reacción.

2. Experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

La arcilla inicial, tipo montmorillonita, se intercambió con iones Na^+ , denominándose Na-mont. La solución pilareante se preparó adicionando la cantidad de $Ti(OC_4H_9)_4$ necesaria,

a una solución de HCl 6 M, 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, se secó y calcinó a $450^\circ C$ durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó el V 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 como fuente de metal, el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio. Finalmente, el sólido seco se calcinó a $450^\circ C$ durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V(x%)/Ti-PILC, donde x indica el % p/p de V en el soporte.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Los patrones de DRX se realizaron en un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El área específica (A_{BET}), el volumen total de poros (V_{tp}) y el volumen de microporos ($V_{\mu p}$) fueron determinados de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Los espectros de UV-vis-RD se realizaron en un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20. El equipo utilizado para determinar los perfiles de TPR- H_2 fue ChemiSorb 2720 micromerítico, con un detector de conductividad térmica incorporado (TCD).

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 H_2O_2 (Riedel de Haen 35 % p/p) como oxidante. Se utilizaron diferentes solventes, acetonitrilo (AcN), tolueno (TOL), alcohol terbutílico (t-BuOH), alcohol etílico (EtOH) y ciclohexano (C-hexano) para evaluar el efecto sobre la conversión del BzOH y la 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 $70^\circ C$ durante 5 h. Las condiciones de reacción fueron: relación molar solvente/BzOH = 10/1, BzOH/ H_2O_2 = 4/1.

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 H_2O_2 remanente fue determinado por titulación iodométrica. La conversión (X) (% mol) del BzOH y del H_2O_2 , la selectividad (S) (%) a los

productos de reacción y el rendimiento (R) (%) se calcularon según las Ecuaciones (1), (2) y (3).

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

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

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

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

Los espectros de DRX en el rango de 2θ , entre 2 y 22° se presentan en la Figura 1. En el espectro de Na-mont se observa una reflexión a $2\theta \approx 7,2$, asignada al espaciamiento basal $d_{001} = 12,27 \text{ \AA}$. Esta reflexión 001 se desplaza a un valor menor $2\theta \approx 5,2$ luego del proceso de pilareado, incrementando el espaciamiento basal de las capas de la arcilla a $d_{001} = 17 \text{ \AA}$. Este incremento es originado por los policlones de Ti con diferentes grados de polimerización. La incorporación de V en diferentes contenidos, disminuye el espaciamiento basal a valores próximos a 16 \AA , posiblemente debido al desorden estructural generado en la arcilla durante el proceso de impregnación del V en el soporte Ti-PILC [6,7].

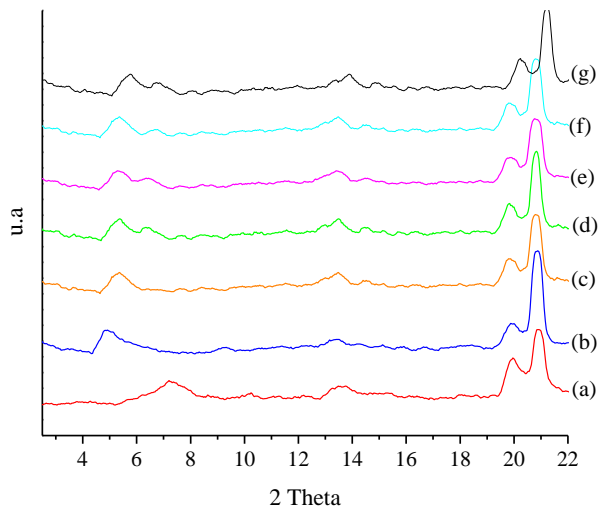


Figura 1. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

Los patrones de DRX en el rango de 2θ entre 24 y 70° se presentan en la Figura 2. 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 [8]. Para los materiales pilareados, se observa además una reflexión a $2\theta \approx 25,2$ asignada a la fase anatasa del TiO_2 . La

fase cristalina de V_2O_5 no se observa en los materiales que contienen V, lo que sugiere que el V presente se encuentra en forma amorfa o muy disperso sobre la superficie de Ti-PILC [9].

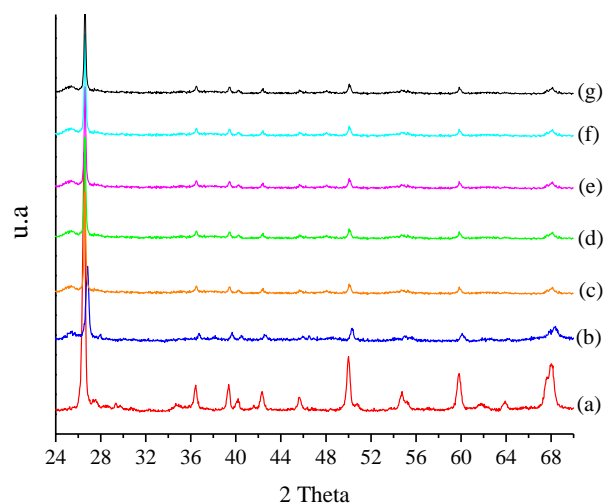


Figura 2. Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

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	V % p/p	A_{BET} (m^2/g)	V_{tp} (cm^3/g)	V_{mp} (cm^3/g)
Na-mont	-	31	0,055	0,004
Ti-PILC	-	105	0,131	0,003
V(0,1%)*	0,1	89	0,142	0,002
V(0,5%)*	0,5	78	0,137	0,001
V(1%)*	1	70	0,125	< 0,001

*Ti-PILC

Se observa que tanto la superficie específica como la porosidad de Ti-PILC son superiores a las del material de partida (Na-mont). Esto refleja la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas. Luego de la adición de V en Ti-PILC, se observó que tanto el área específica como el volumen de microporos disminuyen. Este hecho se atribuye al bloqueo de los poros más pequeños por las especies de V depositadas.

Por espectroscopia UV-vis-RD, no mostrado, se observa que las muestras modificadas con Ti presentan bandas alrededor de 210, 260 y 290-320 nm atribuidas a especies de Ti^{4+} en una coordinación tetraédrica [10], octaédrica y fase anatasa respectivamente. Además en los materiales con V la banda de absorción a 260 nm observada en Ti-PILC se incrementa debido a la

presencia de iones de V aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red. En tanto a medida que incrementa la carga de V se observa una absorción entre 350-500 nm asignada a iones vanadio penta o hexacoordinados formando nanoclusters en la estructura debido a la oligomerización incipiente de especies de este metal [11].

La reducibilidad de las especies metálicas, se analizó por TPR-H₂, Figura 3. Para Na-mont se observa un pico que se extiende entre 650-730° aproximadamente, con un máximo a 680°, indicando la reducción de las especies de Fe presentes en las capas octaédricas de la arcilla original [6]. En tanto para Ti-PILC, este pico es más prominente y aparece a menor temperatura, evidenciando que el proceso de pilareado con Ti incrementó la reducibilidad de Na-mont.

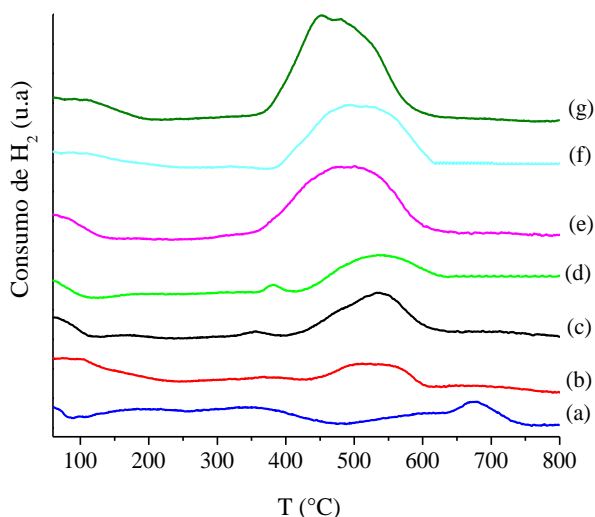


Figura 3. Perfiles de TPR-H₂: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(0,1%)/Ti-PILC, (d) V(0,25%)/Ti-PILC, (e) V(0,5%)/Ti-PILC, (f) V(0,7%)/Ti-PILC, (g) V(1%)/Ti-PILC

Las muestras que contienen una carga de V entre 0,1 y 0,25 % p/p presentan dos picos. Uno a 350 °C que se desplaza a mayores temperaturas con el aumento de la carga de V y es atribuido a la reducción de especies de V bien dispersas. En tanto el pico entre 450-600 °C, se asigna a la reducción de las especies de Fe. Para mayores contenidos de V, se observa un único pico que aparece entre 350-600 °C, el cual aumenta su intensidad y área. Este pico se atribuyó a la reducción de especies de V⁵⁺ y Fe [12,13], además la variación en la forma y área del pico indicaría la presencia de nanoclusters de V₂O₅, observados por UV-vis-RD. La máxima temperatura de reducción alcanzada en estas muestras es menor que las observadas para el V₂O₅ bulk (655, 686 y 807 °C), indicando una interacción significativa de la fase cristalina de V₂O₅ con el soporte [14].

3.2 Evaluación catalítica

3.2.1 Influencia del contenido de V en la oxidación del BzOH

La Figura 4 presenta la variación de la conversión (% mol) del BzOH utilizando 9 g/L de cada uno de los diferentes catalizadores sintetizados.

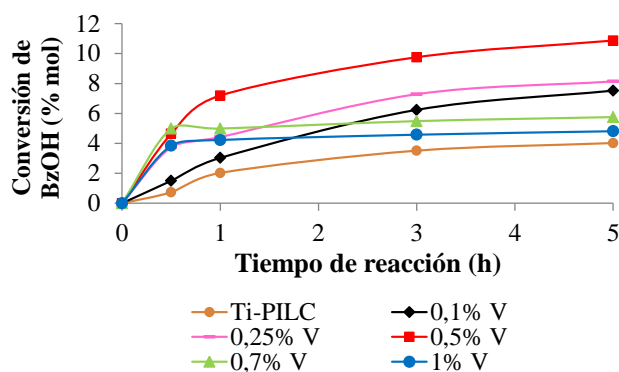


Figura 4. Influencia del contenido de V sobre la conversión del BzOH en función del tiempo de reacción.

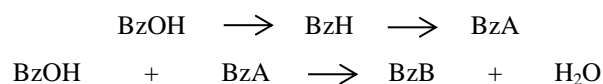
Cabe aclarar que el material de partida Na-Mont resultó inactivo para la reacción bajo estudio, por su parte la incorporación del Ti en la arcilla mejoró la actividad catalítica, alcanzando una conversión del 4,02% del BzOH a las 5 h de reacción. A su vez, el incremento del contenido de V en el material aumentó la conversión, alcanzando un valor máximo del 10,87 % mol a las 5 h de reacción, cuando la carga del metal fue del 0,5 % p/p. Este comportamiento podría asociarse al incremento de los sitios activos generados por las especies de V aislados. Un aumento posterior en la carga del V produce una disminución en la conversión, alcanzando un valor próximo al 4,81 % mol para V(1%)/Ti-PILC. Este hecho puede relacionarse con la presencia de los nanoclusters de V₂O₅, observados por UV-Vis-RD y TPR-H₂ para las mayores cargas de V. Estas especies estarían involucradas en el consumo del H₂O₂, alcanzando a 1 h de reacción valores superiores al 95% para V(0,7%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC. Así, la baja concentración del H₂O₂ remanente en el medio de la reacción limitó su avance. En tanto V(0,5%)/Ti-PILC, con el mayor rendimiento a BzH (Y BzH), Tabla 2, produjo un consumo de H₂O₂ cercano al 66 % a 1 h de reacción. 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 %.

Tabla 2. Oxidación del BzOH a 5 h de reacción.

Catalizador	R BzH (%)	X H ₂ O ₂ (%)	S (%)		
			BzH	BzA	BzB
Ti-PILC	3,82	65,67	95,10	2,71	2,19
V(0,1%)/Ti*	7,08	76,46	94,45	3,05	2,50
V(0,25%)/Ti*	7,75	94,36	95,10	2,87	2,03
V(0,5%)/Ti*	10,29	95,49	94,72	4,15	1,13
V(0,7%)/Ti*	5,76	97,00	100	-	-
V(1%)/Ti*	4,81	95,72	100	-	-

*PILC

En cuanto a la selectividad hacia BzH se observa que con los materiales con baja carga de V se alcanzan valores próximos al 95 % debido a la sobre oxidación de BzH a BzA y BzB, Esquema 1.



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

3.2.2 Influencia de la concentración de catalizador en la oxidación del BzOH.

Con el catalizador más activo, V(0,5%)/Ti-PILC, se estudió el efecto de la concentración del catalizador sobre la oxidación del BzOH, Tabla 3, manteniendo el resto de los parámetros constantes.

Tabla 3. Oxidación del BzOH con diferentes concentraciones de V(0,5%)/Ti-PILC a 5 h de reacción.

Concentración de catalizador (g/L)	X	R	S	X*
	BzOH (% mol)	BzH (%)	BzH (%)	H ₂ O ₂ (%)
4,6	6,4	6,4	100	50,87
9	10,87	10,29	95,4	66,03
18	4,7	4,7	100	91,95

*a 1 h de reacción

Se observa que la conversión de BzOH aumentó con el aumento de la cantidad de catalizador, hasta alcanzar una conversión máxima de 10,87 % mol, y un rendimiento a BzH de 10,4 % a las 5 h de reacción, para una concentración de catalizador de 9 g/L, asociado a una mayor disponibilidad de sitios activos, con el incremento de la masa de catalizador. Sin embargo, cuando la concentración del catalizador continuó incrementando, la conversión disminuyó a 4,7 % mol. Si se analiza el consumo de H₂O₂ a 1 h de reacción, se observa que al incrementar la concentración de catalizador

la misma aumenta llegando a ≈ 92 % para 18 g/L. Este elevado consumo de peróxido puede explicarse considerando que al aumentar la concentración de catalizador manteniendo constante la concentración de oxidante existe una mayor proporción de nanoclusters/H₂O₂, consumiendo el oxidante, como se explicó en el apartado anterior.

3.2.3 Influencia del solvente en la oxidación del BzOH

En la Tabla 4 se presentan algunas características de los solventes estudiados.

Tabla 4. Características de los solventes.

Solvente	Prótico/aprótico	Constante dieléctrica	Momento dipolar (D)
AcN	Aprótico	37,5	3,92
C-hexano	Aprótico	2,02	0
TOL	Aprótico	2,38	0,37
EtOH	Prótico	24,5	1,69
t-BuOH	Prótico	12,2	1,7

El efecto del disolvente sobre la actividad catalítica se muestra en la Figura 5, empleando 9 g/L del catalizador V(0,5%)/Ti-PILC.

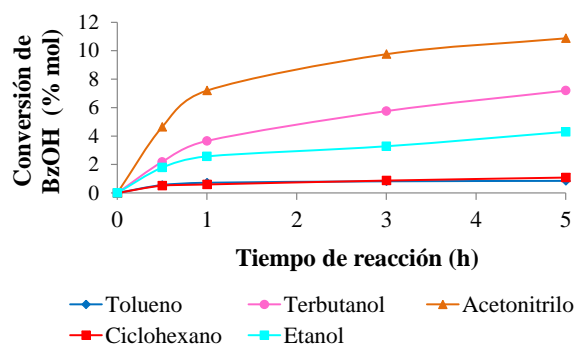


Figura 5. Influencia del solvente sobre la conversión del BzOH.

A partir de estos datos se calculó la velocidad inicial (v_0) de desaparición de BzOH para cada uno de los solventes, Tabla 5, observando el siguiente orden: acetonitrilo > terbutanol > etanol > tolueno > ciclohexano.

Tabla 5. Oxidación del BzOH con V(0,5%)/Ti-PILC y diferentes solventes a 5 h de reacción.

Solvente	v_0 (mmol/h.g)	R	S
		BzH (%)	BzH (%)
AcN	13,28	10,29	94,72
t-BuOH	6,53	6,85	95,12
EtOH	4,74	4,30	100
TOL	1,35	0,82	100
C-hexano	1,16	0,28	26

El acetonitrilo, solvente aprótico con elevada polaridad y la constante dieléctrica más alta, presentó la mayor v_o , el mayor rendimiento y una selectividad a BzH, cercana al 95 %. 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, como así también por la posible oxidación del propio solvente. En particular, en el caso del etanol, el menor rendimiento alcanzado puede deberse a la oxidación del mismo, disminuyendo la cantidad de oxidante residual en el medio de reacción. En cambio, los buenos resultados alcanzados con el AcN se pueden asociar con su elevada polaridad, favoreciendo la solubilidad del BzOH.

4. Conclusiones

Las arcillas pilareadas con Ti y modificadas con V que se sintetizaron presentaron mayor área específica y espaciado basal que la arcilla natural. Además, no se detectó V_2O_5 bulk, dando cuenta de la alta dispersión de las especies de V en la superficie, generando sitios activos redox para la oxidación selectiva de alcoholes.

Se estudió el efecto de la variación del contenido de V en la Ti-PILC, la variación de la concentración de catalizador y solvente empleado sobre la oxidación de BzOH a BzH. El mayor rendimiento a BzH (10,29 %) se alcanzó con una carga de V en Ti-PILC del 0,5 % p/p, utilizando acetonitrilo como solvente y una concentración de catalizador de 9 g/L. En estas condiciones se obtuvo una selectividad a benzaldehído del 95 %.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la UTN-FRC y a CONICET por el apoyo económico recibido.

6. Referencias

- [1] D. Vaughan, *Catal. Today*, 2 (1988) 187.
- [2] M. A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya, *Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd.*, (2013) 523–557.
- [3] Y. Kong, X. Chen, J. Ni, S. Yao, W. Wang, Z. Luo, Z. Chen, *Appl. Clay Sci.*, 49 (2010) 64.
- [4] L. Simándi, Elsevier Science Ltd. 1° ed. (1991).
- [5] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3037.
- [6] J. Arfaoui, L. Boudali, A. Ghorbel, *Appl. Clay Sci.*, 48 (2010) 171.
- [7] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catal. Today*, 142 (2009) 34.
- [8] J. Chen, X. Liu, G. Li, X. Nie, T. An, S. Zhang, H. Zhao, *Catal. Today*, 164 (2011) 364.

- [9] S. Zang, G. Zhang, W. Qiu, L. Song, R. Zhang, H. He, *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 888.
- [10] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, (2014). RSC Advances doi: 0.1039/x0xx00000x.
- [11] M. Peña, A. Dejoz, V. Fornés, F. Rey, M. Vázquez, J. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A*, 209 (2001) 155.
- [12] L. K. Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, *Appl. Catal. A*, 305 (2006) 7.
- [13] J. Chen, M. Li, J. Ge, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 21177.
- [14] F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piorkowska, H. Weiss, *J. Catal.*, 247 (2007) 176.