

Caracterización de Catalizadores Zn/MnCO₃ empleados en la Síntesis de Benzaldehído

Characterization of Zn/MnCO₃ Catalysts used in Benzaldehyde Synthesis

Presentación: 23-24/10/2024

Pablo J. Luggren

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

pluggren@fiq.unl.edu.ar

Hernán A. Duarte

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

hduarte@fiq.unl.edu.ar

Juan Zelin

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

jzelin@fiq.unl.edu.ar

M. Eugenia Sad

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

mesad@fiq.unl.edu.ar

Verónica K. Díez

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

verodiez@fiq.unl.edu.ar

J. Isabel Di Cosimo

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

dicosimo@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se investigaron las propiedades superficiales, “bulk” y catalíticas durante la conversión de alcohol bencílico en benzaldehído, de catalizadores económicos basados en MnCO₃ modificado con Zn (x ZnMn). Se prepararon sólidos x ZnMn con un amplio rango de cargas de Zn por impregnación a humedad incipiente. La caracterización por XRD, TPN₂ (descomposición en N₂ a temperatura programada) y XPS mostró que los sólidos x ZnMn poseen diferentes fases cristalinas. En estas fases, el estado de oxidación del Mn cambia de 2+ a 3+ y 4+ a medida que aumenta el contenido de Zn debido a que el MnCO₃ se transforma a ZnMn₂O₄ y óxidos MnO_x.

La oxidación de alcohol bencílico con O₂ se realizó empleando condiciones moderadas. El mayor rendimiento a benzaldehído (~70 %) se obtuvo sobre 15.4ZnMn después de 6 h de reacción. El desempeño catalítico superior de 15.4ZnMn se atribuyó a una interacción sinérgica entre el Zn y Mn.

Palabras clave Catalizadores $x\text{ZnMn}$, caracterización por XRD, TPN₂ y XPS, oxidación de alcohol bencílico, benzaldehído

Abstract

Surface, bulk and catalytic properties during benzyl alcohol conversion toward benzaldehyde of inexpensive Zn modified- MnCO_3 catalysts ($x\text{ZnMn}$) were studied. $x\text{ZnMn}$ solids were prepared with a wide range of Zn loadings by incipient wetness impregnation. XRD, TPN₂ (temperature-programmed decomposition in N_2) and XPS characterization showed that $x\text{ZnMn}$ solids have different crystalline phases. In these phases Mn oxidation state changes from 2+ toward 3+ and 4+ as Zn content increases entailing the transformation of MnCO_3 to ZnMn_2O_4 and MnO_x oxides.

Benzyl alcohol oxidation with O_2 was carried out at mild reaction conditions. The highest benzaldehyde yield (~70 %) was obtained on 15.4ZnMn after 6 h of reaction. The superior catalytic performance of 15.4ZnMn was attributed to a synergistic interaction of Zn and Mn.

Keywords: $x\text{ZnMn}$ catalysts, characterization by XRD, TPN₂ and XPS, benzyl alcohol oxidation, benzaldehyde

Introducción

El MnCO_3 ha acaparado mucha atención en los últimos años, debido a su bajo costo y su gran abundancia en la naturaleza. Se lo utiliza comúnmente como catalizador o soporte para la oxidación selectiva de alcoholes debido a su alta actividad y estabilidad y por ser un sólido amigable con el medio ambiente. La oxidación de alcoholes aromáticos a aldehídos juega un papel crucial en la industria química y permite la producción de intermediarios claves como aldehídos, epóxidos, cetonas y ácidos orgánicos (Rezaeifard et al., 2011). En especial, el benzaldehído es un importante intermedio muy utilizado en las industrias farmacéutica, agroquímica, de colorantes, alimenticia y de fragancias (Bruhne et al., 2000).

La síntesis tradicional de aldehídos a través de la oxidación de alcoholes implica métodos que involucran catalizadores homogéneos tóxicos como reactivos a base de cromo (VI) o ácido nítrico y oxidantes inorgánicos como H_2O_2 , dimetilsulfóxido y permanganatos, con las consecuentes preocupaciones ambientales debido a problemas de eliminación de estas sustancias. Al emplear catalizadores sólidos y oxígeno se superan los problemas asociados con los procesos tradicionales, se forma agua como único subproducto y el catalizador puede recuperarse y ocasionalmente reutilizarse.

Se ha demostrado que varios catalizadores basados en Mn (MnCO_3 , MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) son activos y selectivos durante la oxidación de alcoholes. En particular, las propiedades redox de los catalizadores basados en Mn los hacen adecuados para la síntesis de benzaldehído a partir de alcohol bencílico y O_2 . La actividad catalítica de estos materiales suele mejorarse añadiendo promotores como ZnO, CeO_2 , CuO y Fe_2O_3 .

Durante este trabajo, nos focalizamos en la síntesis y caracterización de sólidos económicos, ecológicos y fácilmente escalables basados en MnCO_3 modificado con Zn para su empleo como catalizadores en la oxidación de alcohol bencílico (BA) a benzaldehído (B). De esta manera, se prepararon catalizadores ZnO/ MnCO_3 con un amplio rango de contenidos de Zn (1.0, 2.0, 4.3, 8.7, 15.4, 22.6 % en peso de Zn) y los mismos se caracterizaron empleando diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas. Se dilucidó la evolución de las propiedades de los sólidos, tales como cambios en el estado de oxidación del Mn y el desarrollo de diferentes especies superficiales y tridimensionales que contienen Mn y/o Zn al aumentar el contenido de Zn. La caracterización realizada permitió interpretar los resultados obtenidos durante la reacción de oxidación de BA a la luz de los resultados obtenidos por XRD, XPS y experimentos de descomposición a temperatura programada en N_2 (TPN₂).

Metodología

Preparación y caracterización de catalizadores ZnO/ MnCO_3

Los sólidos ZnO/ MnCO_3 se prepararon por impregnación a humedad incipiente de MnCO_3 comercial (Laring, 93 %) empleando soluciones acuosas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de modo de variar el contenido de Zn en un amplio rango. Las muestras impregnadas fueron secadas en estufa a 363 K y posteriormente tratadas térmicamente en N_2 a 573 K durante 2 h. Los catalizadores se llamaron $x\text{ZnMn}$, siendo x el contenido de Zn en % en peso ($x = 1.0, 2.0, 4.3, 8.7, 15.4, 22.6$ % de Zn).

El contenido de Zn en los catalizadores $x\text{ZnMn}$ se midió mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) en un espectrómetro Perkin Elmer PinAAcle 900T. Las superficies específicas BET (SA) y los volúmenes de poro fueron medidos por fisisorción de N_2 a 77K empleando un sortómetro Micromeritics modelo ASAP 2020.

Las propiedades estructurales de los sólidos $x\text{ZnMn}$ se determinaron por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Shimadzu XD-D1 equipado con un ánodo de Cu giratorio que produce una radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada con Ni ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Se aplicó el método de Rietveld para calcular la contribución de cada fase presente en los sólidos utilizándose el software Malvern Panalytical HighScore Plus v4.1 y la Crystallography Open Database (COD, <http://www.crystallography.net>).

Los sólidos $x\text{ZnMn}$ y MnCO_3 puro fueron analizados mediante descomposición a temperatura programada en flujo de N_2 (TPN_2). Como las muestras contienen carbonatos, se libera CO_2 durante su descomposición, el cual es analizado en un metanador. Los experimentos con TPN_2 se llevaron a cabo en un microrreactor cargado con 0.05 g de muestra utilizando N_2 como gas portador.

El estado de oxidación de los diferentes elementos químicos y la composición superficial de las muestras de $x\text{ZnMn}$ se analizaron cuantitativamente mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se utilizó un instrumento Specs Multitechnical que opera bajo ultra alto vacío (presión $< 1.0 \cdot 10^{-9}$ mbar).

Actividad catalítica

Los catalizadores $x\text{ZnMn}$ se evaluaron en la oxidación de BA (Ineos 99 %) a B. La reacción en fase líquida se llevó a cabo a 373 K en un reactor de vidrio de cinco bocas a presión atmosférica durante 6 h. Se utilizó tolueno con una relación molar $n^{\circ}_{\text{TO}}/n^{\circ}_{\text{BA}} = 48.9$ y O_2 como reactivo oxidante. El BA sin reaccionar y los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un GC Shimadzu 2014 equipado con un detector FID y una columna capilar Innowax de 30 m.

Resultados y discusión

Caracterización química, textural, estructural y superficial de los catalizadores $x\text{ZnMn}$.

Las propiedades químicas, texturales y estructurales de los catalizadores de $x\text{ZnMn}$ y de las muestras puras MnCO_3 y ZnO se resumen en la Tabla 1. El ZnO exhibe valores de superficie específica (SA) y volumen de poros ($V_p = 0.0776 \text{ cm}^3/\text{g}$) altos, en buen acuerdo con su estructura microporosa. Por el contrario, la SA del MnCO_3 resultó baja y el valor de V_p fue de $0.0245 \text{ cm}^3/\text{g}$. La impregnación de MnCO_3 con contenidos crecientes de Zn mejora las propiedades texturales de los sólidos $x\text{ZnMn}$. La SA aumenta monótonicamente cuando x crece de 1.0 a 15.4 % en peso debido a la generación de porosidad durante el procedimiento de impregnación y tratamiento térmico posterior. Para 22.6ZnMn se observa una disminución en el valor de SA, debido probablemente a la formación de cristalitas tridimensionales de ZnO que bloquearían la estructura porosa.

Las características estructurales se analizaron por XRD. Los difractogramas obtenidos (no mostrados aquí) revelan que a medida que aumenta el contenido de Zn, diferentes fases cristalinas se desarrollan en los sólidos

Tabla 1: Propiedades químicas, texturales y estructurales de los catalizadores $x\text{ZnMn}$

Catalizador	Contenido de Zn, x^a (% en peso)	Superficie específica BET, SA (m^2/g)	Análisis estructural				Contenido de MnCO_3^d (g/g de muestra)
			Contribución de las fases detectadas (%) ^b				
			MnCO_3 rodocrosita	ZnO wurtzita	ZnMn_2O_4 hetaerolita	MnO_x^c	
MnCO_3	-	10	100.0	0.0	0.0	0.0	0.91
1.0ZnMn	1.0	17	99.8	0.0	0.1	0.1	<i>n.d.</i>
2.0ZnMn	2.0	16	99.4	0.0	0.6	0.0	<i>n.d.</i>
4.3ZnMn	4.3	22	93.6	0.1	6.0	0.3	0.72
8.7ZnMn	8.7	22	72.5	0.6	24.4	2.6	<i>n.d.</i>
15.4ZnMn	15.4	33	44.7	7.9	33.8	13.5	0.46
22.6ZnMn	22.6	30	20.4	7.7	62.2	9.8	<i>n.d.</i>
ZnO	80.3	127	0.0	100.0	0.0	0.0	<i>n.d.</i>

^a por AAS; ^b por XRD y calculada usando el método de refinamiento de Rietveld; ^c MnO_x involucra MnO_2 pirolusita y Mn_3O_4 hausmanita; ^d por TPN_2 , *n.d.*: no determinado.

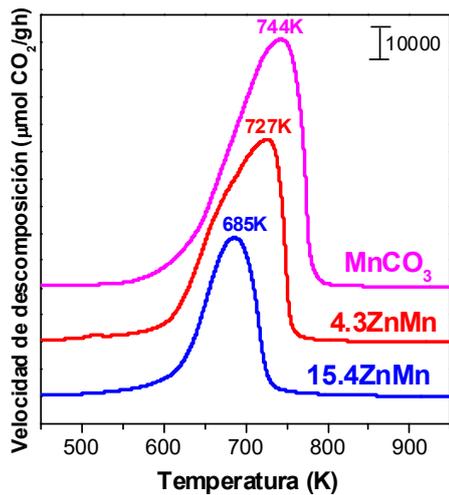


Figura 1. Perfiles de TPN₂ de MnCO₃, 4.3ZnMn y 15.4ZnMn.

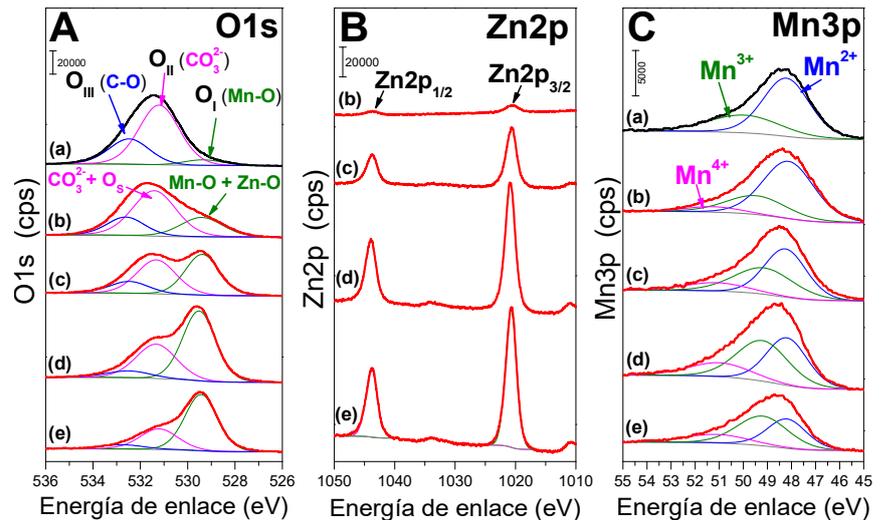


Figura 2. Espectros XPS de (a) MnCO₃ puro, (b) 1.0ZnMn, (c) 8.7ZnMn, (d) 15.4ZnMn y (e) 22.6ZnMn en la región de EE de (A) O1s, (B) Zn2p y (C) Mn3p.

x ZnMn. Las señales indexadas a la rodocrosita se identificaron en MnCO₃ ($2\theta = 31.4^\circ$ y 51.5°), mientras que la especie cristalina en ZnO fue wurtzita. Las muestras 1.0ZnMn y 2.0ZnMn exhiben picos de difracción compatibles con la fase rodocrosita. La muestra 4.3ZnMn presenta una fase incipiente de wurtzita superpuesta a la principal fase de MnCO₃ detectada y una estructura incipiente de espinela de hetaerolita (ZnMn₂O₄) con señal característica a $2\theta = 36.4^\circ$. Los resultados también muestran que la intensidad de los picos de ZnO y ZnMn₂O₄ aumenta para contenidos altos de Zn ($8.7 \leq x \leq 22.6$) a la vez que se observa una disminución de las señales del MnCO₃. La contribución de la fase de rodocrosita MnCO₃, determinada empleando el método de refinamiento de Rietveld, disminuye con el contenido de Zn variando desde 99.8 % en 1.0ZnMn a 20.4 % en 22.6ZnMn (Tabla 1). Por otro lado, la contribución de las fases que contienen Zn (ZnO y ZnMn₂O₄) crecen con x . De esta manera, el contenido de ZnO aumenta de 0.0 a 7.7 % y el de ZnMn₂O₄ de 0.1 a 62.2 % cuando la carga de Zn varía de 1.0 a 22.6 %. Claramente, el refinamiento de Rietveld revela que la hetaerolita (ZnMn₂O₄) es la fase principal en las muestras x ZnMn con altos valores de x .

Los cambios estructurales de x ZnMn a medida que aumenta x también se analizaron por descomposición a temperatura programada en N₂ (TPN₂). Los perfiles TPN₂ (Figura 1) muestran una única señal centrada entre 680-745K que es asignada a la descomposición del MnCO₃. Además, los máximos de los perfiles TPN₂ se desplazan hacia temperaturas más bajas cuando x aumenta, sugiriendo que la cantidad de MnCO₃ disminuye con el contenido de Zn. En efecto, la cuantificación del MnCO₃ a partir de experimentos TPN₂ para MnCO₃ puro, 4.3ZnMn y 15.4ZnMn (Tabla 1, última columna) muestra, como era de esperar, que el contenido de MnCO₃ disminuye cuando crece x ya que la fase de MnCO₃ se transforma dando lugar a otras fases estructurales conteniendo Mnⁿ⁺ o Zn²⁺-Mnⁿ⁺.

La composición superficial y los estados de oxidación de los elementos en MnCO₃ y x ZnMn se investigaron por XPS (Figura 2). Los espectros XPS obtenidos en la posición C1s (no mostrados) exhiben dos picos. El que aparece a 284.6 eV se asigna a C adventicio y se toma como referencia en la escala de energía de enlace (EE). El otro pico a ~289 eV corresponde a O=C-O en especies carbonato y, por lo tanto, es relevante en MnCO₃ puro y disminuye con x . También se analizaron las señales en la región del O1s (Fig. 2A). El espectro del MnCO₃ exhibe un pico principal a 531.4 eV. En x ZnMn los espectros muestran, además de la señal a 531.4 eV, el desarrollo de hombros o picos a EE más bajas y más altas. Las señales en el rango de EE entre 526 y 536 eV fueron deconvolucionadas en tres contribuciones (O_I, O_{II}, O_{III}) de acuerdo a la literatura (Fig. 2A). La contribución de O_I (529.4-529.5 eV) se asignó al oxígeno reticular de óxidos metálicos. El pico O_{II} en valores intermedios de EE (531.2-531.4 eV), es atribuido a especies de CO₃²⁻ superficiales. Finalmente, el pico O_{III} (532.5-532.8 eV) corresponde a las especies de oxígeno superficial adsorbidas. Se determinó la contribución de las especies oxígeno O_I, O_{II} y O_{III} integrando las áreas de cada pico. Las contribuciones de las señales O_{II} y O_{III} disminuyen con x , mientras que la señal O_I sigue la tendencia opuesta (Figura 3A). La contribución de las especies O_I también se cuantificó como relación de área O_I/(O_I, O_{II}, O_{III}). Como ya se mencionó, O_{II} está asociado con especies CO₃²⁻ y la señal de O_I, con especies óxidos y así, estos resultados sugieren que no solo la composición estructural cambia a medida que aumenta x , sino que también la superficie de las muestras de x ZnMn se transforma gradualmente de carbonato a óxidos (ZnO, MnO_x, ZnMn₂O₄).

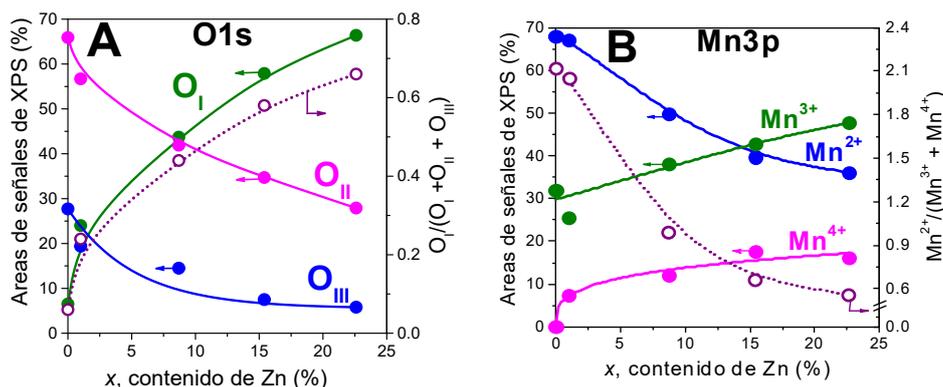


Figura 3. Áreas de señales XPS vs. x para deconvoluciones de (A) especies oxígeno y (B) especies Mn.

Los espectros XPS tomados en la región Zn2p se muestran en la Fig. 2B. Todas las muestras exhiben dos picos a 1043.9 eV y 1020.9 eV, correspondientes a Zn2p_{1/2} y Zn2p_{3/2}, respectivamente. La división espín-órbita entre ambos picos para todas las muestras es de 23.1 eV, lo que sugiere que el estado de oxidación del Zn es 2+ y no cambia con el contenido de Zn.

Finalmente, se analizaron los espectros de la región Mn3p (Fig. 2C). Los espectros exhiben un pico alrededor de 48-49 eV con un hombro a EE más altas. Para el MnCO₃ puro, la señal principal aparece a 48.2 eV, mientras que en x ZnMn el pico se desplaza hacia mayores EE y este desplazamiento aumenta con x . De esta manera, el máximo del pico en 22.6ZnMn aparece a 48.7eV. Este corrimiento, confirma un cambio en el estado de oxidación del Mn desde 2+ a valores más altos.

Se calcularon las contribuciones superficiales de las especies Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ en los sólidos x ZnMn por integración de las áreas de los picos respectivos. En la Fig. 3B se ve que el MnCO₃ exhibe principalmente especies de Mn²⁺ y en menor medida especies oxidadas (Mn³⁺). En los sólidos x ZnMn, se aprecia una disminución de la contribución de Mn²⁺ a medida que aumenta el contenido de Zn, a expensas de las especies Mn³⁺ y Mn⁴⁺. Este resultado está de acuerdo con los análisis de XRD y TPN₂ discutidos anteriormente. Además, la relación $Mn^{2+}/(Mn^{3+}+Mn^{4+})$ disminuye rápidamente de 2.12 para el MnCO₃ puro a 0.56 para 22.6ZnMn a medida que x aumenta (Fig. 3B).

La caracterización por XRD, TPN₂ y XPS permitió establecer los cambios superficiales y estructurales que ocurren en los sólidos x ZnMn a medida que x aumenta. A bajos valores de x las especies de Zn se pueden visualizar como pequeños agregados bidimensionales y así, los catalizadores 1.0ZnMn y 2.0ZnMn se pueden considerar como MnCO₃ puro con escasos y pequeños agregados de ZnO superficiales. Al aumentar el contenido de Zn, es decir, para muestras con $4.3\% \leq x \leq 15.4\%$, los agregados conteniendo Zn se vuelven especies tridimensionales más grandes. En estas muestras la intensidad de las señales de XRD asociadas a las fases ZnO y ZnMn₂O₄ aumentan mientras que la señal principal del MnCO₃ sigue la tendencia opuesta y se produce una interacción íntima entre Zn²⁺ y las especies Mn³⁺ o Mn⁴⁺ que da lugar a las especies espinela y MnO_x. Finalmente, la conformación estructural de 22.6ZnMn involucra principalmente fases de ZnMn₂O₄ y MnO_x.

Conversión de alcohol bencílico sobre los catalizadores x ZnMn.

Los catalizadores de x ZnMn se aplicaron en la reacción de oxidación del BA con O₂ molecular a B. El mecanismo de oxidación de BA se discutió previamente en la literatura y, aunque se encontraron discrepancias se acepta ampliamente que la reacción procede a través de un mecanismo Mars-van Krevelen (MvK). Este mecanismo implica dos ciclos redox como se muestra en la Figura 4. Específicamente, BA se activa en los pares de sitios Zn²⁺-O²⁻ o Mn⁴⁺-O²⁻. Luego, en el primer ciclo redox, tiene lugar la formación de B con la reducción simultánea de la especie Mn⁴⁺ a Mn²⁺. Se postula un mecanismo de carbocatión y se produce un reordenamiento con eliminación de H⁺. El segundo ciclo redox implica la reoxidación de Mn²⁺ a Mn⁴⁺ utilizando O₂ molecular y la liberación de una molécula de H₂O.

La Figura 5 muestra el efecto de la carga de Zn de los catalizadores x ZnMn sobre la conversión de BA (X_{BA}) y los rendimientos de producto (Y_i) a 1 y 6 h de reacción. MnCO₃ y ZnO no convirtieron BA en las condiciones de reacción empleadas (373K y 1atm), indicando que las especies Mn²⁺ y Zn²⁺ no promueven la reacción.

La impregnación de MnCO₃ con Zn hace que los sólidos sean aptos para catalizar la oxidación de BA. Después de 1 h de reacción, la X_{BA} aumentó monótonicamente de 12 % a 32 % similar a los valores de 6 h (32 % a 70 %)

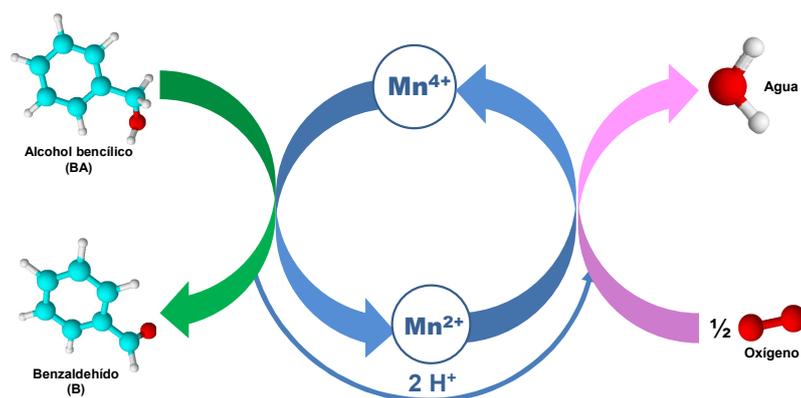


Figura 4. Mecanismo Mars-van Krevelen (MvK) para la oxidación de BA sobre catalizadores $xZnMn$.

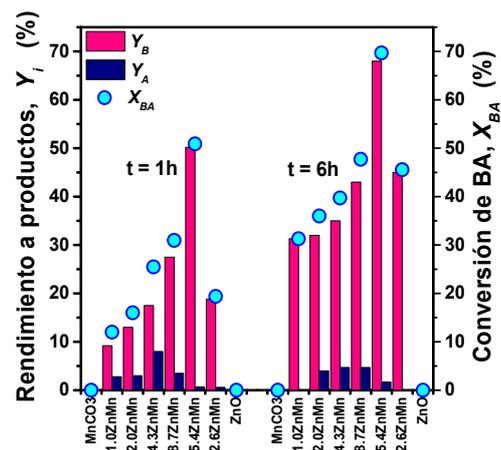


Figura 5. Efecto del contenido de Zn sobre los rendimientos a 1 y 6 h.

cuando el contenido de Zn se incrementó de 1.0 % a 15.4 %. Un aumento adicional del valor de x (22.6ZnMn) resulta perjudicial para convertir BA.

El rendimiento a benzaldehído (Y_B) sigue la misma tendencia que la X_{BA} al aumentar x , es decir, se obtuvo un Y_B máximo sobre 15.4ZnMn. El valor de Y_B más alto resultó de 69 % a 6 h de reacción y a 373 K. Los resultados obtenidos pueden explicarse considerando las propiedades superficiales de los catalizadores discutidas previamente. Como se explicó, las muestras $xZnMn$ con bajo contenido de Zn (1.0ZnMn y 2.0ZnMn) pueden representarse como $MnCO_3$ con pocos y pequeños agregados de especies de Zn. La falta de actividad del $MnCO_3$ para convertir BA (Figura 5) explica los bajos valores de X_{BA} y Y_B obtenidos en estos sólidos.

Los agregados bidimensionales de ZnO se convierten en tridimensionales cada vez más grandes a medida que aumenta el contenido de Zn y, finalmente, se produce un contacto íntimo entre Zn^{2+} y las especies de Mn altamente oxidadas (Mn^{3+} o Mn^{4+}) con la formación de nuevas especies Zn-Mn tridimensionales. El contenido óptimo de Zn fue 15.4 % que permitió alcanzar el mayor rendimiento de B (Figura 5). Sobre este catalizador el rol del ZnO está relacionado con su capacidad para quimisorber el BA mientras que las especies de Mn oxidadas (principalmente Mn^{4+}) participarían en el mecanismo redox MvK de oxidación del BA. Finalmente, una explicación para la caída de la X_{BA} y el Y_B en la muestra 22.6ZnMn es que la superficie del catalizador está cubierta por especies de espinela $ZnMn_2O_4$, que es más difícil de reducir que los MnO_x .

Conclusiones

Se lograron preparar catalizadores económicos, ecológicos y fácilmente escalables basados en $MnCO_3$ modificado con Zn con un amplio rango de composiciones ($1.0 \leq \% \text{ peso Zn} \leq 22.6$). La caracterización realizada empleando gran variedad de técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, mostró que los sólidos $xZnMn$ contienen diferentes fases cristalinas que involucran especies de Mn y Zn-Mn con distintos estados de oxidación del Mn.

Todos los sólidos ZnO/ $MnCO_3$ resultaron activos y selectivos durante la conversión de BA a B en presencia de oxígeno. El desempeño catalítico superior del catalizador 15.4ZnO/ $MnCO_3$ se atribuyó a una interacción sinérgica entre ambos metales (Zn, Mn) que favorece la reacción de oxidación a través de un mecanismo Mars-van Krevelen.

Referencias

Rezaeifard, A., Jafarpour, M., Naeimi, A. (2011). "A practical innovative method for highly selective oxidation of alcohols in neat water using water-insoluble iron and manganese porphyrins as reusable heterogeneous catalysts". *Catal Commun*, 16 (1), 240-244.

Bruhne, F., & Wright, E. (2000). "Benzaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*". Weinheim, Germany: Wiley-VCH Press.