

MATERIALES ZEOLÍTICOS COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL

Ligia Amelia Luque Álvarez, Luis F. Bobadilla y Francisca Romero Sarria

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla), Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (España), ligluqalv@alum.us.es

Resumen: Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura microporosa que presentan importantes aplicaciones en catálisis heterogénea. En este trabajo se han sintetizado y caracterizado una serie de zeolitas tipo mordenita intercambiadas parcialmente con cobre. Cabe destacar que el método de síntesis utilizado no requiere Agente Director de Estructura (ADE) y, por tanto, no utiliza moléculas orgánicas perjudiciales para el medio ambiente. De los materiales preparados, se ha seleccionado el más adecuado para llevar a cabo un estudio mecanístico de la reacción de carbonilación de metanol aplicando la metodología *operando* DRIFTS-MS. Los resultados obtenidos demuestran que estos materiales presentan un mecanismo bifuncional en el que juegan un papel fundamental los centros ácidos y los centros redox.

Palabras clave: zeolitas, mordenita (MOR); catálisis, carbonilación de metanol, *operando* DRIFTS-MS

1. INTRODUCCIÓN

La inserción de grupos carbonilo en moléculas orgánicas para producir compuestos de valor añadido es un proceso crucial en la industria química. Un ejemplo típico de tales procesos es la reacción de carbonilación de metanol para producir ácido acético o acetato de metilo. Durante más de 50 años, esta reacción se ha llevado a cabo industrialmente a través de los procesos Monsanto y BP Cativa™ mediante el uso de catalizadores homogéneos basados en metales nobles (Ir y Rh) y un haluro de metilo (CH₃I) como agente promotor. La conciencia medioambiental de la sociedad actual, así como la necesidad de reducir los costes y los tiempos de producción, ha llevado a la búsqueda de procesos más sostenibles basados en catalizadores sólidos fácilmente reutilizables. En este contexto, los materiales basados en zeolitas dopadas con metales de transición presentan un especial interés para llevar a cabo esta reacción [1]. Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos que cuando se intercambian parcialmente con un metal de transición presentan un carácter bifuncional; es decir, tienen sitios ácidos, donde ocurre la deshidratación del metanol, y sitios metálicos redox en los que se activa el CO facilitando su inserción en los grupos de metilo (-CH₃) adsorbidos en un sitio ácido vecino [2]. Dado que las zeolitas tienen sitios de ácidos de Brønsted y pueden incluirse sitios metálicos en la estructura porosa, estos materiales parecen ser adecuados para su uso en reacciones de carbonilación [3]–[5].

En 1984, Fujimoto *et al.* [6] utilizaron por primera vez zeolitas parcialmente intercambiadas con cobre (Cu-H-ZSM-5 y Cu-H-MOR) en la reacción de carbonilación de metanol. A mediados de los noventa, investigadores de BP Chemicals reexaminaron el rendimiento catalítico utilizando como catalizadores H-MOR y Cu-H-MOR en

dicha reacción lográndose rendimientos notables en el catalizador Cu-H-MOR [7]. Desde entonces, las zeolitas tipo mordenita han sido ampliamente estudiadas con el objetivo de correlacionar la topología característica de estos materiales con su actividad catalítica [8], [9].

En este trabajo, se ha preparado una serie de zeolitas tipo mordenita usando un método hidrotermal libre de *template* e intercambiadas con cobre. Para evaluar el comportamiento de estos materiales en condiciones de trabajo, la reacción de carbonilación de metanol fue seguida en la superficie del sólido mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS), y la fase gas fue analizada *on-line* por espectrometría de masas (MS) para conocer al mismo tiempo la actividad catalítica aplicando de esta forma una metodología *operando*. Este estudio forma parte de un proyecto más amplio sobre la valorización del CO₂, en el que el metanol y el CO se obtienen mediante hidrogenación de CO₂ con hidrógeno renovable. Este enfoque es fundamental para lograr una economía circular de CO₂.

2. METODOLOGÍA

Mediante un método de síntesis hidrotermal en ausencia de *template* descrito previamente en la bibliografía [10], se preparó una serie de zeolitas tipo mordenitas en su forma sódica con las composiciones molares y la relación X = Si/Al mostradas en la tabla 1. Las mordenitas en su forma protónica (H-MOR-X) se prepararon mediante intercambio catiónico con cloruro de amonio y posterior calcinación. Finalmente, las zeolitas en su forma protón-cobre fueron preparadas mediante un proceso intercambio catiónico con acetato de cobre (II) hidratado de acuerdo a un procedimiento previamente reportado en bibliografía [11]. Todas las

muestras obtenidas se calcinaron a 550 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹.

Tabla 1. Composición molar variando la relación Si/Al

X = Si/Al	Composición molar
10	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 20SiO ₂ ;780H ₂ O
12	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 24SiO ₂ ;780H ₂ O
15	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 30SiO ₂ ;780H ₂ O
20	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 40SiO ₂ ;780H ₂ O

Los materiales preparados fueron caracterizados mediante adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción *in situ* de CO a 77 K seguida por espectroscopía infrarroja (FTIR). Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno se midieron a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las propiedades texturales se estudiaron usando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH). Inicialmente, la muestra se desgasificó durante 4 horas a 250°C en vacío. La difracción de rayos X se llevó a cabo usando un difractor X'Pert Pro PANalytical con radiación Cu K α (40 mA, 45 kV) en un rango de 2 θ comprendido entre 10-80°. Para la obtención de las micrografías se utilizó un microscopio HITACHI S-4800 SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy-Field Emission Gun), equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados para el análisis elemental en la superficie del material.

El estudio de adsorción *in situ* de CO a una temperatura de 77 K mediante espectroscopía IR en modo transmisión fue llevado a cabo usando una línea de vacío. La muestra se coloca en una celda en forma de una pastilla de 16 mm de diámetro, y, tras un pretratamiento previo de 12 h a 200 °C en un vacío de 10⁻⁵ mbar, el CO se introdujo en pequeñas dosis a 77 K hasta alcanzar la saturación. Para cada dosis de CO, se registró un espectro en un espectrofotómetro THERMO NICOLET Avatar 380, equipado con un detector DTGS/KBr. En cada espectro se acumularon 128 scans a una resolución de 4 cm⁻¹.

Los estudios *operando* DRIFTS/MS se llevaron a cabo en un equipo que consta de un sistema de controladores de flujo másico y mezcladores que permiten preparar las corrientes usadas tanto en la activación del catalizador (Ar) como en la reacción (CO+ Metanol +Ar). El estudio fue realizado en un sistema óptico Praying Mantis (Harrick) con ventanas de ZnSe que soporta una celda de reacción de alta temperatura donde se sitúa la muestra (40 mg). Los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm⁻¹ y un barrido promedio de 64 scans usando un espectrómetro Thermo Nicolet iS50 FTIR equipado con un detector MCT enfriado con nitrógeno líquido. Los espectros fueron corregidos con un background tomado inicialmente en el espectrómetro usando un espejo de aluminio; y todo el tratamiento matemático de los espectros fue realizado en el software OMNIC versión 9.0. La fase gas fue analizada *on-line* mediante espectrometría de masas acoplada al equipo de

IR. De acuerdo con el protocolo experimental seguido, se llevó a cabo un pretratamiento inicial de la muestra consistente en la activación *in situ* a 350 °C con un flujo de Ar de 25 mL min⁻¹ con objeto de eliminar el agua absorbida y deshidratar completamente la zeolita. A continuación, se enfrió el sistema a 200 °C y se llevó a cabo la reacción de carbonilación a presión atmosférica pasando por la celda un flujo de 30 mL min⁻¹ del 17 % v/v de CO en Ar saturado en metanol. El tiempo de reacción fue de 60 min y durante todo el periodo se tomaron espectros IR de forma continua. Asimismo, se realizó el mismo procedimiento para llevar a cabo la reacción de deshidratación de metanol.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estructura, morfología y propiedades texturales

La estructura de los materiales sintetizados fue analizada por DRX y se observó que los catalizadores en su forma sódica con una relación Si/Al de 10, 12 y 15 presentaron una estructura cristalina tipo mordenita (JCPDS: 043-0171). Posteriormente, un estudio de las propiedades estructurales de las muestras H-MOR-X y Cu-H-MOR-X (con X = 10, 12 y 15) por DRX reveló que, tras los intercambios y calcinación, la estructura cristalina de la mordenita se mantuvo, no observándose agregados de cobre. Esto permite suponer que el metal estaba altamente disperso en las cavidades del material.

El análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM, figura 1) de las muestras obtenidas revela que los cristales poseen la forma característica de las mordenitas según las condiciones de síntesis; esto es, con forma de aguja elongada en el eje z [12]. Asimismo, tras el intercambio con cobre no se inducen cambios significativos de las partículas.

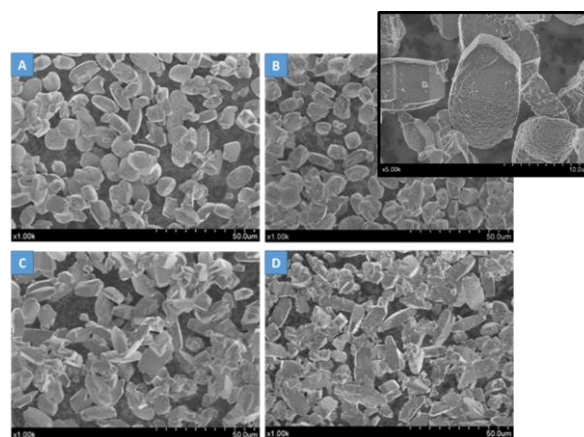


Figura 1. Micrografías SEM de las muestras H-MOR-10 (A); Cu-H-MOR-10 (B); H-MOR-15 (C); Cu-MOR-15 (D)

En la tabla 2 vienen recogidas las propiedades texturales, observándose que los materiales presentan altos valores de superficie específica. Asimismo, tanto el volumen de poro como la superficie específica del material aumentan cuando el cobre está presente. Esto podría ser debido a un fenómeno previamente descrito [13] conocido como “respiración de las zeolitas”.

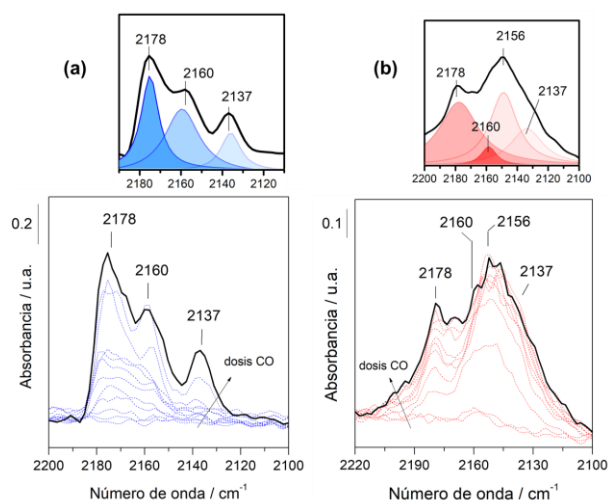
Tabla 2. Datos fisisorción de N₂ sobre las muestras dopadas

	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Cu-H-MOR-15	353	0.158	1.88
H-MOR-15	232	0.105	1.87
Cu-H-MOR-10	271	0.122	1.91
H-MOR-10	217	0.099	1.91

Para el siguiente estudio, se ha seleccionado la mordenita Cu-H-MOR-15 debido a que presenta la mayor superficie específica y tiene una relación Si/Al que proporciona la acidez adecuada para llevar a cabo la reacción de carbonilación de metanol.

Estudio *in situ* FTIR de la interacción de CO a 77 K

La adsorción de CO a 77 K seguida por espectroscopía FTIR es una técnica es muy utilizada para la caracterización de superficies sólidas debido a la posibilidad de interacción del CO con los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Como puede observarse en la figura 2, en ambas muestras aparecen tres bandas a 2137, 2160 y 2178 cm⁻¹, mientras que en la muestra Cu-H-MOR aparece una banda adicional a 2156 cm⁻¹. La banda a 2137 cm⁻¹ se puede atribuir al CO fisisorbido en el interior de los poros de la zeolita [14], [15]. Por otro lado, las bandas observadas a 2160 y 2178 cm⁻¹ pueden ser asignadas a la interacción del CO con los hidroxilos ubicados en el interior de ambas cavidades; esto es, en los canales principales (2178 cm⁻¹) y en los bolsillos laterales (2160 cm⁻¹) [14], [16], [17].

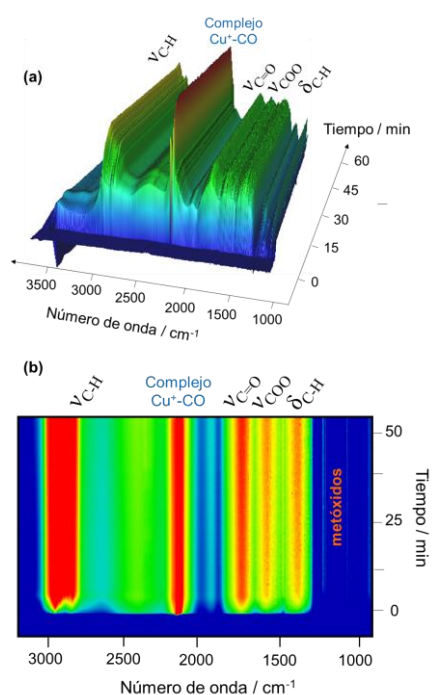
**Figura 2.** Estudio FTIR de adsorción de CO a 77 K en H-MOR-15 (a) y Cu-H-MOR-15 (b)

La banda adicional observada a 2156 cm⁻¹ en el catalizador Cu-H-MOR está asociada con la interacción del CO con el cobre formando monocarbonilos del tipo Cu⁺-(CO). Según la bibliografía, la presencia de Cu⁺ se debe a que, durante la calcinación o en el propio proceso de intercambio iónico, el cobre es reducido Cu(II) a Cu(I), y el Cu(I) es estabilizado en el interior de las cavidades de la mordenitas [18]. La deconvolución de los espectros de saturación de ambas muestras sugieren que las especies de cobre llenan prácticamente

todas las cavidades pequeñas y sólo parcialmente las cavidades principales.

Estudio *operando* DRIFTS-MS de la reacción de carbonilación de metanol

Para identificar los posibles intermedios de reacción en la carbonilación de metanol, la reacción se estudió por espectroscopía DRIFT acoplada a espectrometría de masas pasando los reactivos (CO/metanol/Ar) a 200 °C durante 1 h sobre la muestra Cu-H-MOR (Si/Al = 15), que fue pretratada inicialmente a 350 °C durante 2 h. La figura 3a muestra una representación tridimensional de la evolución de las especies adsorbidas en la superficie y la figura 3b muestra la proyección bidimensional en la que los contornos reflejan la evolución de las bandas asociadas a las especies adsorbidas.

**Figura 3.** Representación tridimensional (a) y bidimensional (b) de las bandas que aparecen y desaparecen en función del tiempo durante la reacción de carbonilación a 200 °C y 1 bar en la muestra Cu/H-MOR (Si/Al = 15)

Puede observarse la formación de bandas asociadas a vibraciones ν_{CH} , δ_{CH} y ν_{CO} , así como bandas negativas correspondientes a grupos hidroxilos que desaparecen por interacción con los reactivos, y, además, se observa una banda muy intensa asociada a la presencia de un complejo carbonílico de cobre. Es bien conocido que la reacción de metanol con los centros ácidos produce una reacción de deshidratación en la que se forma DME y agua. La presencia de DME es apreciable por las bandas que aparecen en la región ν_{CH} , además de las bandas que se observan a 1730, 1560 y 1360 cm⁻¹ [21]. Por consiguiente, se puede afirmar que la deshidratación de metanol en los sitios ácidos es una de las etapas fundamentales de la reacción [22]. Por otro lado, el metanol interacciona con la superficie formando especies metóxido con bandas características a 1194 y

1178 cm^{-1} [23]. Cabe destacar también que el CO se activa formando especies carbonilo en los centros de Cu. La banda observada a 2156 cm^{-1} es característica de especies del tipo $\text{Cu}^+(\text{CO})$ y se detecta al principio de la reacción. Cuando transcurre el tiempo de reacción, la intensidad de esta banda disminuye y aparece una nueva banda que se observa a 2132 cm^{-1} . Esta banda podría estar asociada a la formación de especies acetyl intermedias *via* inserción de CO en las especies metóxido. Finalmente, la reacción entre las especies acetyl y el DME producido por deshidratación produce el acetato de metilo que es desorbido a la fase gas.

En la figura 4 se representa la evolución de las bandas asociadas a las especies superficiales que participan en la reacción (4a) y la evolución de la fase gas (4b). Se observa que existe una correlación directa entre la producción de DME ($m/z = 45$) y el consumo de metanol ($m/z = 31$) al mismo tiempo que desaparecen los hidroxilos asociados a los centros ácidos de Brønsted (3580 y 3605 cm^{-1}). Esto claramente indica que los centros ácidos son los responsables de la deshidratación de metanol para producir DME. Por otro lado, el metanol se adsorbe formando especies metóxido (1194 cm^{-1}) en la superficie de la zeolita y el CO se activa formando monocarbonilos de Cu^+ (2156 cm^{-1}).

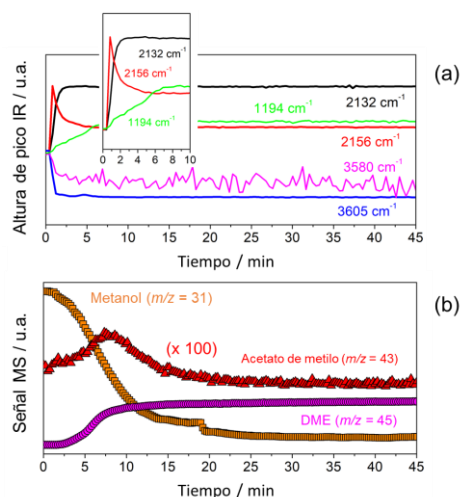


Figura 4. Evolución de las bandas asociadas a las especies superficiales que participan en la reacción, (a) y evolución de los reactivos y los productos en fase gas seguidos *on-line* por MS durante la reacción (b)

Como puede observarse en la figura 4a, durante los primeros minutos de reacción aparece una banda nueva a 2132 cm^{-1} . De acuerdo con la evolución de las bandas de $\text{Cu}^+(\text{CO})$ – 2156 cm^{-1} y de los metóxidos adsorbidos – 1194 cm^{-1} , parece que la banda a 2132 cm^{-1} aparece tras una reacción entre ambas especies superficiales. Además, puede observarse que la evolución de esta banda sigue la tendencia de la producción de acetato de metilo ($m/z = 43$). De acuerdo con estas observaciones, podemos intuir que tiene lugar una inserción de CO sobre los metóxidos catalizada por los centros Cu^+ para formar un acetyl intermedio que conduce finalmente a la producción de acetato de metilo por reacción con el DME y la subsiguiente regeneración de metóxidos y los

centros Cu^+ . Estas observaciones están soportadas por los resultados publicados por el grupo de Corma [22] y pone de manifiesto el comportamiento bifuncional de la Cu-H-MOR, en el que los centros ácidos y los centros redox participan directamente en el proceso.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización por adsorción de CO (FTIR *in situ*) a 77 K demostraron que el cobre se intercambia fácilmente en ambas cavidades ubicándose preferentemente en los bolsillos laterales. Mediante la técnica *operando* DRIFTS-MS se observaron los intermedios implicados en el mecanismo de reacción de la carbonilación y de la deshidratación de metanol. Los resultados obtenidos sugieren que Cu-H-MOR sigue un mecanismo bifuncional en el que los sitios ácidos de Brønsted favorecen la deshidratación del metanol para formar metóxidos y DME, y los sitios redox (Cu^+) son responsables de la activación del CO para su inserción en los metóxidos, dando lugar a un complejo intermedio tipo acetyl con el que reacciona el DME formando acetato de metilo, que puede ser hidrolizado a ácido acético. Este enfoque proporciona nuevos conocimientos en el diseño racional de catalizadores más eficientes para sustituir los procesos convencionales (BP Cativa™ y Monsanto) y lograr una producción sostenible de ácido acético.

5. REFERENCIAS

- [1] Y. Ni et al. *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 4818–4822
- [2] E. Zhan, Z. Xiong, and W. Shen, *J. Energy Chem.* 36 (2019) 51–63
- [3] R. Ahmad et al. *Fuel Process. Technol.* 121 (2014) 38–46
- [4] K. Sun et al. *Appl. Catal. A Gen.*, 252 (2003) 243–249
- [5] J. Ereña et al. *Catal. Today* 107 (2005) 467–473
- [6] K. Fujimoto et al. *Chem. Soc. Japan* (1984) 2047–2050
- [7] B. Ellis et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 771–779
- [8] Y. Chu et al. *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 15503–15512
- [9] K. Cai et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 2027–2034
- [10] M. Bryan Zambale Gili and M. T. Conato, *Mater. Res. Express.* 6 (2018) 015515
- [11] S. H. Lee et al. *Korean J. Chem. Eng.* 35 (2018) 2145–2149
- [12] M. Hassnain, *Mater. Sci. Nanotechnol.* (2017) 3–19
- [13] M. Alhamami, H. Doan, and C.-H. Cheng, *Materials* 7 (2014) 3198–3250
- [14] S. Bordiga et al. *Langmuir* 11 (1995) 527–533
- [15] S. Bordiga et al. *J. Catal.* 185 (1992) 179–185
- [16] S. Bordiga et al. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7262–7341
- [17] A. Zecchina, G. Spoto, and S. Bordiga, “Vibrational Spectroscopy of Zeolites”, *Handbook of vibrational spectroscopy* (2006) 3043–3071
- [18] K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307–511
- [19] V. B. Kazansky, L. M. Kustov, and V. Y. Borovkov, *Zeolites* 3 (1983) 77–81
- [20] A. Vimont et al. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3218–3227
- [21] F. E. Celik et al. *J. Catal.* 274 (2010) 150–162
- [22] T. Blasco et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3938–3941
- [23] S. G. Izmailova et al. *J. Coll. Int. Sci.* 165 (1993) 318–324