

# Síntesis y Caracterización de Zeolitas Mel y Fau Dopadas con Metales de Transición para su Aplicación a la Química Fina bajo Irradiación Microondas

Federico Azzolina Jury<sup>1,2,3\*</sup>, Isabelle Polaert<sup>2</sup>, Liliana B. Pierella<sup>1,3</sup>, Lionel Estel<sup>2</sup>

1: CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química). FRC UTN, Argentina.  
2: LSPC (Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques). INSA Rouen, Francia.  
3: CONICET.

\*e-mail: fazzolina@scdt.frc.utn.edu.ar  
web: http://www.frc.utn.edu.ar

**Resumen.** El trabajo tiene como objetivo la obtención de zeolitas dopadas con metales de transición para su aplicación a la síntesis de compuestos químicos bajo microondas.

Se modificaron zeolitas microporosas con metales de transición. Su estructura cristalina se verificó mediante XRD. Por el método BET se determinó el área superficial de cada zeolita. Por medio de un método de reflexión se midieron las propiedades dieléctricas de las zeolitas compactadas. Se determinaron los perfiles de temperatura de estos lechos zeolíticos compactados con calentamiento dieléctrico. Se interpretaron los fenómenos de calentamiento presentes en las zeolitas mediante el uso del modelo de Debye modificado. Se cuantificaron los sitios ácidos de Lewis y Brönsted y su fuerza ácida mediante FTIR de zeolitas luego de los procesos de adsorción y desorción de piridina. Finalmente, se evaluó la actividad catalítica de zeolitas en la oxidación parcial de estireno, en un sistema batch bajo calentamiento clásico y dieléctrico.

**Palabras clave:** Zeolitas, Propiedades dieléctricas, Microondas, Catálisis.

## Synthesis and characterization of MEL and FAU zeolites doped with transition metals for their application to the fine chemistry under microwave irradiation

**Abstract.** The aim of this work is to obtain zeolites doped with transition metals for their application to the synthesis of chemical compounds under microwave.

Microporous zeolites were modified with transition metals. Their crystal structures were verified by XRD. Their specific surfaces were determined by the BET method. The dielectric properties of compacted zeolites were measured using a reflection method. The temperature profiles of these compacted beds were determined under microwave irradiation. Heating phenomena in zeolites were interpreted using a modified Debye model. Lewis and Brönsted acid sites were quantified, and so their acid strength by FTIR of zeolites, after adsorption and desorption of pyridine. Finally, we evaluated the catalytic activity of zeolites in the partial oxidation of styrene, in a batch system, under classical and dielectric heating.

**Key words:** Zeolites, Dielectric properties, Microwave, Catalysis.

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos de estructura regular. Están constituidas bajo un esqueleto estructural aniónico rígido de aluminosilicatos cristalinos hidratados, bajo la configuración de redes tridimensionales de infinitos tetraedros de silicio y aluminio (unidades de construcción primaria) unidos entre sí, compartiendo vértices y

formando puentes de oxígeno no lineales. De acuerdo a la forma en que se unen los tetraedros se pueden obtener diferentes tipos de zeolitas, cuya clasificación principal se basa en el tamaño de sus poros.

Sus poros de tamaño molecular les confieren propiedades de adsorción, catalíticas y de intercambio iónico de gran importancia tanto en la industria química como en el estudio de nuevas aplicaciones relacionadas a procesos de intensificación, química

« verde », medicina, aplicaciones ópticas y eléctricas y nanotecnología.

El dopaje de zeolitas con metales de transición proporciona interesantes propiedades catalíticas. La estructura de zeolita empleada es de importancia ya que condiciona la superficie específica del catalizador así como también la cantidad de iones a incorporar en la matriz.

Por otro lado, resulta atractivo el estudio de reacciones catalíticas bajo irradiación microondas. A escala industrial este tipo de calentamiento es utilizado sobre todo en procesos de desorción.

Las microondas son ondas electromagnéticas de frecuencia comprendida entre 300 MHz y 30 GHz. Las microondas permiten el calentamiento rápido, volumétrico y homogéneo de materiales dieléctricos, a diferencia del calentamiento clásico lento gobernado principalmente por el fenómeno de convección. La capacidad de un material de calentarse bajo microondas está entonces condicionada por sus propiedades dieléctricas. Para prever la respuesta de los materiales a las ondas electromagnéticas es necesario el conocimiento de sus propiedades dieléctricas ( $\epsilon'$  [F.m<sup>-1</sup>]: constante dieléctrica,  $\epsilon''$  [F.m<sup>-1</sup>]: factor de pérdida dieléctrica y  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ : factor de disipación). La constante dieléctrica  $\epsilon'$  se vincula a la distribución del campo eléctrico en el material, mientras que el factor de pérdida dieléctrica  $\epsilon''$  está ligado a la conversión de la energía electromagnética en calor.

La generación de dipolos eléctricos en materiales dieléctricos debido a la aplicación de un campo eléctrico se debe a diferentes fenómenos: polarización de orientación u orientación dipolar, polarización de distorsión (electrónica e iónica) y conducción iónica, debido a la movilidad de iones libres en el material.

En las zeolitas los fenómenos responsables del calentamiento dieléctrico bajo microondas se deben principalmente al fenómeno de orientación dipolar de las moléculas de agua adsorbidas y a la conducción iónica gracias a la movilidad de iones en los canales de las cavidades de las estructuras de las zeolitas. Dicha movilidad se ve favorecida con el aumento del contenido de moléculas de agua en las cavidades de las zeolitas.

Resulta interesante el estudio de catálisis heterogénea con el empleo de zeolitas, las cuales poseen selectividad de forma debido al tamaño molecular de sus poros, conjunto al calentamiento dieléctrico selectivo microondas. Para tal fin, se eligió trabajar sobre la

reacción de oxidación de estireno hacia benzaldehído para realizar la comparación con el calentamiento sobre irradiación microondas y optimización del proceso verde de obtención de benzaldehído, mediante el uso de diferentes tipos de zeolitas, sintetizadas y dopadas con metales de transición, por medio de la técnica de intercambio iónico.

El benzaldehído es de gran importancia en las industrias farmacéutica, de perfumería, tinturas y agroquímica como intermediario orgánico. Tradicionalmente se obtiene por catálisis homogénea generando gran cantidad de contaminantes, además de la obtención de benzaldehído con trazas de impurezas. Con el fin de proteger el medioambiente y aplicar procesos "verdes" es necesario el empleo de la catálisis heterogénea, mediante el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, que posee un elevado contenido de óxido activo y que genera sólo agua como producto secundario. En esta reacción se utilizó acetónitrilo como solvente, debido a su elevada polaridad, que favorece el aumento de la concentración de sustratos en las inmediaciones de los sitios activos en las diferentes cavidades gracias al carácter hidrofílico de las zeolitas. Por otro lado, este solvente presenta una elevada constante dieléctrica que permite un buen comportamiento bajo calentamiento microondas.

De este modo, en el presente trabajo se caracterizaron diferentes zeolitas (MEL y FAU) dopadas con metales de transición en términos de propiedades fisicoquímicas y se examinaron las ventajas e inconvenientes de cada estructura respecto a cada catión. Se verificaron sus estructuras cristalinas luego del intercambio iónico mediante XRD. Además se determinaron las constantes dieléctricas de estas zeolitas y se relacionaron a la capacidad de calentamiento de las mismas bajo microondas, midiendo la evolución de la temperatura en lechos de zeolitas compactadas. A partir del modelo de Debye modificado se estimaron las frecuencias de relajación para cada zeolita a diferentes niveles de hidratación y se optimizaron los parámetros de dicho modelo con el uso de MatLab®.

Por último, se llevaron a cabo reacciones de oxidación de estireno bajo calentamiento clásico y bajo irradiación microondas y se compararon tanto la selectividad hacia benzaldehído como la conversión de estireno. Se midió el área superficial de los catalizadores empleados en la reacción mediante el método de adsorción BET y se cuantificaron sus sitios ácidos de Lewis y Brønsted por FTIR.

## EXPERIMENTAL

### Preparación de catalizadores

En este estudio se emplearon dos tipos diferentes de zeolitas. La zeolita ZSM-11 (MEL) que corresponde a una estructura de poro medio (entre 5 y 6 Å), con relación Si/Al = 17, y la zeolita Y (FAU), de estructura de poro grande (entre 6 y 9 Å), con relación Si/Al = 2,5.

Las zeolitas ZSM-11 se obtuvieron por síntesis hidrotérmica utilizando anhídrido silícico como fuente de silicio y aluminato de sodio como fuente de aluminio. Se empleó hidróxido de tetrabutilamonio como agente director de estructura. La síntesis se llevó a cabo en un reactor de teflón a 150°C durante 14 días. El gel obtenido se filtró y se lavó exhaustivamente con agua destilada, con el fin de remover, en una primera etapa, el agente plantilla. Luego se secó en una estufa a 120 °C durante 10 h. En una segunda etapa, el agente director de estructura fue eliminado completamente de la estructura de la zeolita mediante desorción bajo flujo de N<sub>2</sub> a 500 °C durante 10 h y posterior calcinación en mufla a la misma temperatura durante 12 h. De esta forma se obtuvo la zeolita Na-ZSM-11. Para facilitar la incorporación de los metales de transición en la estructura por intercambio iónico, es necesario reemplazar el ion sodio por el ion amonio que es más fácilmente intercambiable. Para obtener la forma amonio (NH<sub>4</sub>-ZSM-11) se realizó un intercambio iónico a partir de la expresión sódica, con una solución de cloruro de amonio de concentración 1M a 80 °C durante 40 h.

Por otro lado, la zeolita NH<sub>4</sub>-Y fue adquirida a Sigma Aldrich con la siguiente composición: 65% SiO<sub>2</sub>; 22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,5% Na<sub>2</sub>O; 0,4% NO<sub>3</sub>; 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,05% Cl (Si/Al = 2,5).

La incorporación de los metales de transición en las matrices zeolíticas se realizó por intercambio iónico de las NH<sub>4</sub>-Zeolitas en 30 ml de solución acuosa de la sal del catión metálico de concentración 0,05M por cada gramo de catalizador. Los cationes incorporados en las matrices zeolitas fueron: Co, Zn, Ni, Cr, Fe, Mn.

Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente en atmósfera de N<sub>2</sub> (25 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C a 10 °C/min durante 10 h y luego se calcinaron a 500 °C durante 12 h.

### Cuantificación del contenido de catión de transición incorporado

El % en peso de cada catión incorporado en las estructuras zeolíticas se realizó por ICP en un espec-

trómetro ICP de Thermo Scientific de la serie iCAP 6000 empleando la técnica propuesta en Shetti et al., (2008).

### Verificación de la estructura cristalina de los catalizadores

La verificación cristalina se realizó por difracción de rayos X (XRD) de polvo zeolítico en un difractor Philips PW 3020 empleando radiación CuK $\alpha$  de longitud de onda 0,15418 nm. Los datos de difracción para las zeolitas de estructura MEL se recogieron entre 2 $\theta$  = 5-60° y para las FAU entre 2 $\theta$  = 5-50°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2° por min.

### Determinación del área superficial de las zeolitas

Las mediciones de área superficial mediante el método BET de adsorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo ASAP 2000.

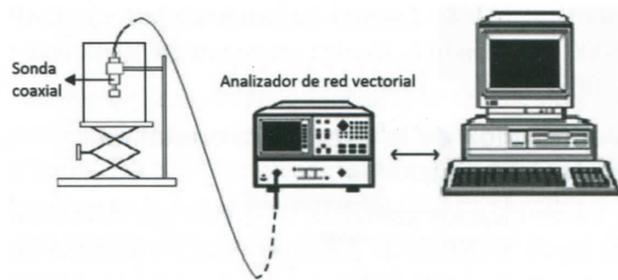
### Fuerza ácida y cuantificación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted de las zeolitas

Para cuantificar los sitios ácidos de Lewis y Brönsted presentes en las zeolitas se emplea la piridina, molécula básica, que se adsorberá en forma diferencial sobre los dos tipos de sitios ácidos, formando especies detectables por medio de espectrometría infrarroja. La piridina interactúa con los sitios ácidos de Brönsted formando el ion piridonio (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH<sup>+</sup>) mientras que el resultado de la interacción con los sitios ácidos de Lewis origina la especie (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N).

Las mediciones infrarrojas de las zeolitas FAU y MEL se efectuaron en un espectrómetro JASCO 5300 FT/IR. Las muestras fueron compactadas, formando pastillas autosoportadas (1/2 pulgada de diámetro) de material puro (8-10 mg/cm<sup>2</sup>), las cuales se colocaron dentro de una celda con ventanas de CaF<sub>2</sub> conectada a una línea de vacío. El barrido de espectro fue desde 4600 a 400 cm<sup>-1</sup> en 16 registros consecutivos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> para cada uno.

### Mediciones de propiedades dieléctricas de zeolitas

Las constantes dieléctricas complejas de los sólidos porosos fueron medidas por un método de reflexión con el soporte de un analizador de red vectorial (VNA) Agilent 2-PortPNA-L de la serie 5230A conectado a una sonda coaxial de alta temperatura. Las mediciones se efectuaron en un intervalo de frecuencias comprendidas entre 0,5 GHz y 20 GHz. La caracterización dieléctrica se efectuó a temperatura ambiente y a diferentes niveles de hidratación de las zeolitas.



**Figura 1:** Sistema de mediciones de propiedades dieléctricas

Los sólidos porosos fueron compactados en un recipiente cilíndrico de 20 mm de alto y 20 mm de diámetro. Con el fin de obtener mediciones dieléctricas de zeolitas a diferentes niveles de hidratación, éstas fueron secadas en un horno a 250 °C durante 12 h. Posteriormente se las coloca en un desecador bajo flujo de  $N_2$  para evitar la adsorción del agua del ambiente, dejándolas enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Las compactaciones y mediciones dieléctricas se efectuaron en un recipiente cerrado, bajo atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente ( $17 \pm 2$  °C). Luego de cada medición se tomó una pequeña muestra del sólido compactado para determinar su contenido de agua por medio de análisis termogravimétrico (TGA). Dicho análisis se efectuó con el equipo SDT provisto por TGA Q600 instrument, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 450 °C bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min. El resto del material compactado se colocó en un gran recipiente abierto al ambiente con el fin de rehidratar las zeolitas. Los procesos de compactación, medición, determinación de contenido de agua y rehidratación fueron efectuados periódicamente hasta alcanzar la máxima hidratación de cada catalizador, cuyo valor depende de la estructura zeolítica. En la Figura 1 se muestra el esquema del sistema empleado para dichas mediciones.

### Calentamiento de zeolitas bajo microondas

El calentamiento de zeolitas dopadas bajo microondas se verificó en una instalación descrita en Polaert et al., (2010). El sistema microondas consiste en un magnetrón de frecuencia 2450 MHz y de una guía de onda de tipo WR340 que permite una propagación monomodal  $TE_{1,0}$ . Sólo se ensayaron las zeolitas con el menor contenido de agua posible con el fin de limitar el efecto del agua en el calentamiento dieléctrico y poder realmente juzgar la influencia de los cationes de transición y de la estructura zeolítica. Las zeolitas en forma de polvo fueron compactadas sobre atmósfera de nitrógeno dentro de un reactor de vidrio de

diámetro interno 1,6 cm, 1 mm de espesor de pared y altura de 21 cm. La altura del lecho de catalizador fue de 2,8 cm. Se aplicó una potencia incidente entre 7 y 8 W y se midieron la potencia absorbida y temperaturas máximas en el centro del lecho, donde el campo eléctrico es máximo. La temperatura se midió a diferentes alturas del lecho catalítico, desde la superficie del lecho hasta la base del mismo.

### Actividad catalítica

En la oxidación catalítica de estireno (99,5 %, Alfa Aesar) se empleó peróxido de hidrógeno (30 % p/p, Alfa Aesar) como agente oxidante y acetonitrilo (Grado analítico, +99,9 %, Aldrich) como solvente. La reacción se efectuó, tanto bajo microondas como bajo calentamiento clásico, en un reactor de vidrio pirex cilíndrico de 23 cm de alto y 4 cm de diámetro interno, bajo agitación mecánica a 300 rpm. Dicho reactor presenta dos orificios laterales. Uno de ellos, posibilita la toma de muestras a diferentes tiempos de reacción. La otra extremidad se conectó a un condensador a reflujo. El reactor posee además un pequeño orificio por donde pasa la sonda de temperatura. Para ambos sistemas de calentamiento se utilizó una relación molar estireno/  $H_2O_2$  de 0,9; 0,4 g de catalizador y 24 ml de solvente. La temperatura de reacción fue para todos los casos de 60 °C. Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Varian 3400 acoplado a un Autosampler 8200 de Varian Star equipado de un detector FID y columna capilar HP-5 5% fenil metil silicona (30 m x 0,32 mm di). La reacción bajo microondas se realizó en la misma instalación empleada en la sección anterior, ubicando el reactor en la guía de ondas. Para el calentamiento convencional, el reactor se ubicó en un baño termostático.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de zeolitas MEL y FAU

Los resultados de caracterización por XRD indican que las zeolitas MEL no perdieron su estructura cristalina inicial luego de efectuados los tratamientos químicos de intercambio iónico. Por el contrario, la estabilidad de las matrices de las FAU, durante el dopaje con cationes de transición, dependió de la acidez de la solución salina empleada. Las zeolitas Cr-H-Y y Fe-H-Y perdieron su estructura cristalina, por lo que fueron descartadas en el presente estudio. Esto se debe en parte a la inestabilidad de zeolitas Y a bajas relaciones Si/Al. El área superficial de las zeolitas

MEL fue de 350 m<sup>2</sup>/g mientras que para las FAU su valor fue de 600 m<sup>2</sup>/g aproximadamente. Cabe destacar que el área superficial de las zeolitas no se alteró significativamente luego de los tratamientos térmicos y de intercambio efectuados. Mediante la técnica de ICP se obtuvo el contenido másico de catión de transición incorporado en cada zeolita (%p/p). A partir de estos valores se calculó el número de cationes de transición presentes en cada celda unidad de la matriz. En la tabla I se detalla el contenido de catión de transición presente en cada zeolita. Para la estructura MEL va desde 0,1 a 0,9 cationes por celda unidad ubicados, de acuerdo a Dedecek et al., 2000, principalmente en los sitios alfa y beta, mientras que para la estructura FAU esta cantidad se encuentra entre 5 y 10 cationes por celda unidad, localizados en los sitios I (prisma hexagonal) y II (supercavidad), según Frishing et al. (2008).

Zeolita	Zn-Y	Co-Y	Co-ZSM-11	Ni-M-11	Mn-SM-11
Si/Al	2,5	2,5	17	17	17
% p/p	2,73	4,58	0,86	0,10	0,29
Catión/c.u.	5,364	10,147	0,868	0,101	0,298

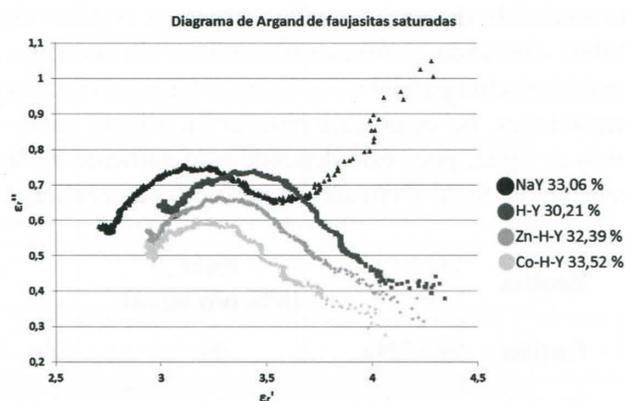
**Tabla I:** Contenido de metales de transición en zeolitas MEL y FAU

Las medidas de propiedades dieléctricas de las faujasitas como de las pentasil muestran que éstas dependen fuertemente del contenido de agua de los sólidos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en un trabajo precedente para diferentes zeolitas FAU y LTA. Estos dos tipos de zeolitas poseen una capacidad de adsorción de agua muy diferente (7% p/p-seco para las ZSM-11 contra 30% p/p-seco para las Y) debido a la diferencia existente entre la relación Si/Al para cada estructura. Esta relación es de 17 para las ZSM-11 mientras que para las Y es de 2,5. Mientras mayor sea el contenido de Si, mayor será el carácter hidrofóbico. Los valores de propiedades dieléctricas aumentan en forma clásica para todas las zeolitas con el contenido de agua. Cuando las zeolitas se encuentran hidratadas, las moléculas de agua coordinan los cationes de transición debilitando su interacción con la red negativa de la zeolita, facilitando de este modo su movilidad a través de la estructura. De esta forma, el fenómeno de conductividad iónica se vuelve más significativo.

Para un contenido de agua determinado, la comparación de las propiedades dieléctricas de los diferentes sólidos dopados muestra una clara influencia del catión de transición. Hidratadas o no, las zeolitas MEL ven sus propiedades dieléctricas crecer en el sentido: Co < Mn < Ni debido al incremento en el contenido de ion metálico en la matriz zeolítica. Un mayor contenido metálico indica menos cantidad de protones en las zeolitas. Durante el intercambio iónico, el contenido de protones en la estructura zeolítica se ve disminuido. El protón, al ser monovalente y pequeño, posee mayor movilidad que los iones de metales de transición a través de las cavidades, favoreciendo las propiedades dieléctricas del material. Por el contrario, los metales de transición, al ser bivalentes y de mayor tamaño, se encuentran más fuertemente unidos a los átomos de oxígeno de la red. De igual forma ocurre para las zeolitas FAU.

En la estructura FAU, las propiedades dieléctricas de las zeolitas secas son similares para H-Y, Zn-H-Y o Co-H-Y, con valores un poco ligeramente inferiores para Co. La zeolita base NaY "seca" posee permitividades más elevadas.

Para las faujasitas saturadas con agua, la tendencia es: Co-H-Y < Zn-H-Y < H-Y < NaY. La NaY se distingue por el fuerte decaimiento de ε'' a bajas frecuencias lo cual se traduce a una importante conductividad iónica, la cual puede observarse en la figura 2. El catión Na<sup>+</sup>, al ser más pequeño que los cationes de metales de transición, se mueve más fácilmente por la red, lo que permite una mejor interacción con el campo eléctrico, lo que se traduce en valores dieléctricos más elevados.



**Figura 2:** Diagrama de Argand para zeolitas FAU saturadas

Además, al ser monovalente, no está fuertemente unido a los átomos de oxígenos de la red zeolítica

aniónica en comparación a los cationes divalentes de metales de transición. Los valores de propiedades dieléctricas son más elevados cuando los iones incorporados son monovalentes que divalentes.

Con el fin de comprender los diferentes mecanismos presentes en el calentamiento dieléctrico se aplicó el modelo de Debye.

Se detectó, tanto en las FAU como MEL, una frecuencia de relajación máxima  $f_2$  entre 9 y 10 GHz debida a la polarización rotacional de las moléculas de agua adsorbidas, y una frecuencia inferior  $f_1$  entre 0,7 y 1 GHz gracias al mecanismo de polarización interfacial o fenómeno de Maxwell-Wagner. Para todas las zeolitas, a excepción de la NaY, no se presentó el fenómeno de la conducción iónica.

### Calentamiento dieléctrico de zeolitas bajo microondas

La capacidad de absorción de energía electromagnética es superior en la estructura FAU que MEL debido a la presencia de un mayor número de cationes por celda (Ver Tabla I). Los cationes monovalentes se mueven con mayor facilidad que los bivalentes, debido a que están menos sujetos a la estructura negativa de la zeolita, favoreciendo su calentamiento dieléctrico.

En la Tabla II se presentan los valores máximos de temperatura para cada zeolita ensayada, medidos en el centro del lecho zeolítico compactado y deshidratado. De forma general, mientras mayor es la  $\tan \delta$ , mayor es la capacidad de calentamiento de zeolitas bajo microondas. A igual  $\tan \delta$ , las FAU tienden a calentarse más que las MEL debido al diferente contenido de agua en cada estructura. A pesar de haber efectuado el mismo tratamiento de secado o deshidratación parcial en cada estructura, previo a las mediciones, no es posible obtener un mismo contenido de agua, pues éste depende estrictamente de la relación de Si/Al y tamaño de poro de cada zeolita.

### Actividad catalítica

Para evaluar la performance de las zeolitas dopadas con metales de transición bajo microondas, se llevo a cabo la reacción de oxidación de estireno con peróxido de hidrógeno, para la obtención de benzaldehído. Dicha reacción fue repetida bajo calentamiento clásico, bajo condiciones idénticas.

En la Tabla III se presentan los resultados de conversión de estireno y selectividad hacia benzaldehído luego de 7 horas de reacción, para las dos formas de calentamiento.

Catalizador	Conversión (% mol)		Selectividad (% mol)	
	MO	CC	MO	CC
Co-H-ZSM-11	34,63	30,99	94,51	90,12
Co-H-Y	26,76	20,36	70,85	73,96
Mn-H-ZSM-11	17,66	12,17	42,49	60,01

MO: Reacción bajo irradiación microondas

CC: Reacción bajo calentamiento clásico

Tabla III: Valores de conversión y selectividad bajo microondas y calentamiento clásico

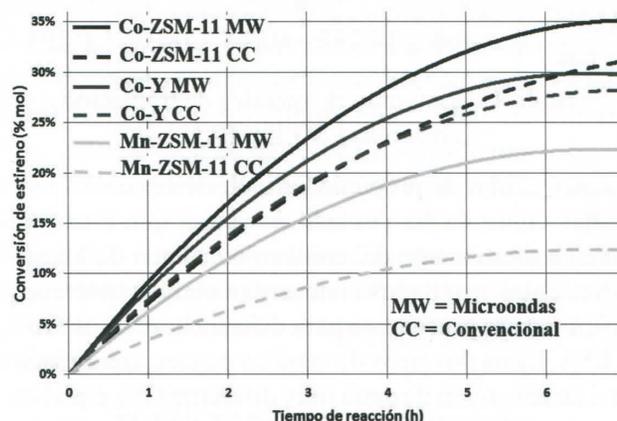


Figura 3: Conversión de estireno en función del tiempo de reacción para ambos métodos de calentamiento

Zeolita	FAU (8% p/p agua)			MEL (4% p/p agua)			
	Na	H	Zn	Co	Co	Ni	Mn
T (°C)	75,86	80,80	52,50	31,65	45,80	41,10	55,20
$\tan \delta$ 20°C	0,078	0,024	0,013	0,005	NC *	0,023	0,028

\* No calculable

Tabla II: Temperaturas máximas bajo microondas de zeolitas FAU y MEL

En la Figura 3 se muestran las curvas de conversión de estireno en función del tiempo para cada reacción, siguiendo el orden que se muestra en la leyenda del gráfico.

Como puede observarse, existe una diferencia del 5% en cuanto a conversión de reactivo en ambos métodos de calentamiento, siendo superior en el caso de calentamiento dieléctrico.

Si bien el error en el % de conversión calculado es de 10%, los valores de conversión experimentales en zeolitas bajo microondas se sitúan por encima de aquellos que se corresponden al calentamiento clásico.

Para lograr una mejor performance catalítica bajo irradiación microondas, es necesario que el catalizador sólido se caliente aún más que el solvente del sistema de reacción. En las experiencias realizadas el catalizador se encontró en suspensión en forma de polvo finamente dividido. Las partículas de zeolitas de pequeño tamaño no son lo suficientemente visibles por las microondas, siendo débil la interacción catalizador-onda electromagnética. Por este motivo, el resto de los catalizadores preparados no fueron ensayados, puesto que para que el calentamiento dieléctrico de zeolitas sea de orden similar al del solvente, es necesario el rediseño de los mismos bajo una estructura compacta. De los resultados obtenidos se observa que el ion cobalto presenta una actividad catalítica superior al manganeso para la oxidación

de estireno en acuerdo con Pierella et al. (2008) en cuanto a conversión de estireno y selectividad hacia benzaldehído.

La diferencia de comportamiento catalítico bajo microondas y calentamiento convencional podría deberse al mejoramiento de movilidad de iones solvatados a través de las cavidades de zeolitas favoreciendo la velocidad de difusión interna de reactivos y productos.

### Fuerza ácida y cuantificación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted de las zeolitas

El número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se calcularon a partir de la máxima intensidad de las bandas de adsorción correspondientes a las longitudes 1545 y 1450-1460  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y fueron cuantificados usando los coeficientes de extinción molar de la literatura, los cuales son independientes del tipo de catalizador y de la fuerza de los sitios ácidos. De acuerdo al procedimiento de C.A. Emeis et al. (1993) se procedió con la cuantificación de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted como  $\mu\text{mol}$  de piridina adsorbida por gramo de catalizador para cada zeolita. Esta determinación fue realizada a tres temperaturas: 250, 350 y 400  $^{\circ}\text{C}$  para analizar la fuerza ácida de los sitios. Los sitios ácidos fuertes serán aquellos que aún retengan la piridina a 400  $^{\circ}\text{C}$ . Los ácidos medios estarán dados por la diferencia entre los sitios ácidos calculados a 400 y 350 $^{\circ}\text{C}$  y por último los sitios áci-

Catalizador	Brønsted	Lewis	Total	B/L
Co-H-ZSM-11	0,0596	0,1650	0,2246	0,3609
Mn-H-ZSM-11	0,1173	0,0954	0,2127	1,2299
Ni-H-ZSM-11	0,0516	0,0617	0,1133	0,8357
H-Y	0,2862	0,0233	0,3095	12,2731
Zn-H-Y	0,1965	0,2668	0,4633	0,7366
Co-H-Y	0,2041	0,2204	0,4245	0,9263

**Tabla IV:** Sitios ácidos totales presentes en zeolitas FAU y MEL

dos débiles quedarán determinados por la diferencia entre los sitios ácidos calculados a 350 y 250°C.

En la Tabla IV se muestran el número total de sitios ácidos de Lewis y Brönsted de cada zeolita estudiada a partir del cálculo de las áreas de los picos del espectro infrarrojo para las longitudes de onda 1452-1454  $\text{cm}^{-1}$  y 1545  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, por medio del software Spectra Calc.

Como puede observarse, la zeolita H-Y tiene la mayor relación B/L debido a la presencia de protones en la estructura. En esta zeolita, al no haber sido sometida a intercambio iónico para incorporación de metales de transición, la cantidad de protones en la estructura no ha sido disminuida. Por el contrario, el resto de las zeolitas intercambiadas poseen una significativa reducción de la relación B/L.

Puede notarse además, que el número total de sitios ácidos totales es superior para las FAU que las MEL, debido a que las primeras poseen una relación inferior Si/Al presentando una cantidad más significativa de cationes  $\text{Al}^{3+}$  además de un tamaño de poro superior lo que permite hospedar mayor número de cationes de transición  $\text{M}^{2+}$ .

## CONCLUSIONES

Se prepararon zeolitas MEL y FAU dopadas de metales de transición. La caracterización fisicoquímica muestra que el número de cationes/celda es bajo tanto para las MEL como para las FAU. Se midieron las propiedades dieléctricas de estos sólidos. Las faujasitas poseen propiedades dieléctricas más elevadas que las ZSM-11, en particular, gracias a una mayor posibilidad de hidratación. La naturaleza del catión de transición y la cantidad de iones por celda unidad son dos factores que influyen en las propiedades dieléctricas. Sin embargo, el bajo contenido de iones en los sólidos sintetizados no permite observar variaciones significativas. Sólo la zeolita NaY presenta conductividad iónica a baja frecuencia, debido a la movilidad de los iones  $\text{Na}^+$  a elevado contenido de agua. La respuesta de estos sólidos al calentamiento bajo irradiación microondas concuerda con las propiedades dieléctricas medidas.

Se realizaron reacciones de oxidación de estireno bajo irradiación microondas y bajo calentamiento clásico. Los resultados muestran una fuerte influencia del catión de transición incorporado y de la matriz empleada, siendo más eficaces los cationes cobalto presentes en estructura MEL. Por otro lado, se verificó un comportamiento diferente de la reac-

ción bajo los dos diferentes tipos de calentamiento, siendo la reacción más favorable bajo microondas. Se concluye la necesidad de rediseñar los catalizadores hacia una forma compacta con un mayor contenido de metal de transición.

La incorporación de metales de transición en zeolitas FAU y MEL provoca un incremento de los sitios ácidos de Lewis y una disminución de los sitios ácidos de Brönsted.

El número de cationes incorporados en las estructuras zeolíticas está fuertemente relacionado al número de sitios ácidos y en consecuencia a la actividad catalítica. La estructura FAU, de poro mayor y relación Si/Al inferior a las de MEL, posee una mayor deficiencia de carga en la red debido a la mayor cantidad de átomos de Al, por lo que permite una mayor incorporación de cationes de transición con el fin de neutralizar la carga de la estructura zeolítica. Es por ello que las FAU poseen mayor número de sitios ácidos que las MEL.

Un mayor número de sitios ácidos de Lewis favorece la conversión de estireno. La baja conversión para el caso de Mn-H-ZSM11 puede explicarse por poseer mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted, mayor relación B/L, respecto de los demás catalizadores.

Si bien la zeolita Co-H-Y posee una mayor cantidad de metal de transición por celda unidad que para la zeolita Co-H-ZSM11 y por lo tanto mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, la conversión es inferior respecto de esta última. Se observa de este modo una variable adicional de análisis de conversión de estireno que es el tipo de estructura zeolítica. La performance de la reacción de oxidación de estireno sería superior para la estructura MEL que para la FAU.

Por último, para integrar la variable de propiedades dieléctricas en la correlación se necesita conocer las especies presentes en la estructura zeolítica. Para ello se realizará TPR (Reducción a Temperatura Programada) de cada zeolita. Hasta el momento, un incremento del contenido de metales de transición en las estructuras zeolíticas por el "método de intercambio iónico" garantizarían una mejor performance de las mismas en la reacción de oxidación de estireno. Sin embargo se debería analizar cuáles son las especies generadas durante la incorporación de metales y su relación con el factor de dispersión. De esta manera podrá optimizarse la producción verde de benzaldehído bajo microondas.

### AGRADECIMIENTOS

Al CONICET, a UTN: L. Pierella; a LSPC INSA Rouen: I. Polaert, L. Estel, B. Taouk, Stephan Marcotte.

### REFERENCIAS

Dedecek, J., Kaucky, D. and Wichterlova B., (2000). *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36, 483-494.

Emeis, C.A. (1993). *J. Catal.* 141 347.

Frishing, T. and Leflaive, P., (2008). *Micropor. Mesopor. Mater.*, 114, 27-63.

Pierella, L. B., Saux, C., Caglieri, S., Bertorello, H. and Bercoff. P.G., (2008). *Appl. Catal. A: Gen.*, 347, 55-61.

Polaert, I., Estel, L., Huyghe, R. and Thomas., M., (2010). *Chem. Eng. Jour.*, 162, 941-948.

Shetti, V.N., Kim, J., Srivastava, R., Choi, M. and Ryoo, R., (2008). *J. Catal.*, 254, 296-303.