

Zeolita Y modificada con metales de transición: Oxidación catalítica de 2-furaldehído

Zeolite Y modified with transition metals: Catalytic oxidation of 2-furaldehyde

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

Georgina Orteni

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional-Argentina
gortenzi@frc.utn.edu.ar

Directora:

Candelaria Leal Marchena

Co-directora:

Liliana Pierella

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del desarrollo de zeolita comercial tipo Y modificada con Fe, Cu y Co al 3% p/p por impregnación vía húmeda, aplicados en la oxidación catalítica de 2-furaldehído con H_2O_2 . Por el método BET se analizó el área superficial de los materiales y se encontró que disminuye al incorporar los diferentes metales. Se confirmó que se mantuvo la estructura en todas las muestras mediante XRD. Mediante SEM se determinó un tamaño de cristal de alrededor de 1000 nm en todos los casos; y por DRS UV-Vis y TPR se analizó el entorno de coordinación de las especies en los materiales zeolíticos confirmando la presencia de los metales incorporados en sus formas de óxidos. Se estudió el desempeño de los diferentes catalizadores en la conversión de 2-furaldehído obteniéndose una mayor actividad para aquellos modificados con Fe y Cu.

Palabras clave: Catálisis, Furanos, Oxidación.

Abstract

In this work, the results obtained from the development of commercial zeolite type Y modified with Fe, Cu and Co at 3% w/w by wet impregnation, applied in the catalytic oxidation of 2-furaldehyde with H_2O_2 , are presented. By the BET method, the surface area of the materials was analyzed and it was found that it decreases when incorporating the different metals. By XRD it was confirmed that the structure was maintained in all samples. Using SEM, a crystal size of around 1000 nm was determined in all cases; and by DRS UV-Vis and TPR, the coordination environment of the species in the zeolitic materials was analyzed, confirming the presence of the metals incorporated in their oxide forms. The performance of the different catalysts in the conversion of 2-furaldehyde was studied, obtaining a higher activity for those modified with Fe and Cu.

Keywords: Catalysis, Furans, Oxidation.

Introducción

Actualmente casi la totalidad de los productos químicos fabricados en la industria provienen de recursos fósiles. El cambio de materias primas petroquímicas convencionales hacia materias primas derivadas de biomasa es una alternativa atractiva. A partir de la pirólisis de biomasa se obtienen bio-oils con alto contenido de furanos, entre ellos se destaca en mayor proporción el 2-furaldehído (furfural) (Fermanelli *et al.*, 2020). En la literatura se reportan diferentes rutas para la valorización de furfural (F), tales como condensación aldólica, hidrogenación y oxidación, siendo esta última de particular interés dado que se pueden obtener diversos productos como ésteres, cetonas y ácidos orgánicos de alto valor añadido como ácido succínico (SA), ácido maleico (MA), ácido 2-furoico (FuA), entre otros (Xiang *et al.*, 2016). El SA es un intermediario de importancia estratégica que tiene diversas aplicaciones como aditivo de combustibles, en la industria alimenticia, farmacéutica, en la producción de biopolímeros, plastificantes y productos de química fina. Además, fue identificado dentro de las 15 sustancias químicas de mayor valor agregado que se producen a partir de biomasa en un informe publicado por el Departamento de Energía de Estados Unidos. Por otro lado, el MA tiene múltiples aplicaciones en la fabricación de resinas de poliéster insaturado, copolímeros de vinilo, agroquímicos y farmacéuticos, y además es posible sintetizar SA a partir de MA (Choudhary *et al.*, 2013). Se ha reportado la oxidación catalítica de F con H_2O_2 empleando resinas de intercambio iónico sulfonadas altamente ácidas con un alto rendimiento de SA (Choudhary *et al.*, 2013), mientras que Alonso-Fagúndez y col. (2014) informaron un rendimiento de más de 50% de MA en 24 hr de reacción utilizando como catalizador silicalita de Ti.

La oxidación catalítica de F puede ser una ruta efectiva para la conversión a productos químicos de base renovable. El peróxido de hidrógeno es un oxidante económico, altamente disponible y seguro para procesos industriales. No obstante, siempre se requiere la presencia de un catalizador metálico para activarlo (Silva & Rodrigues, 2020). En este trabajo se expone la incorporación de distintos metales de transición a una zeolita comercial tipo Y para la oxidación catalítica de F con H_2O_2 . El análisis de caracterización de estos materiales permitirá correlacionar el efecto de la modificación de la zeolita con la actividad catalítica.

Desarrollo

Modificación zeolita tipo Y

La zeolita en su forma amónica fue provista por Sigma-Aldrich. Se incorporaron diferentes funciones activas (Fe, Co y Cu) a la zeolita. La modificación de las mismas se realizó por impregnación vía húmeda, empleando como precursores de los metales $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_3 \cdot 6H_2O$ y $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ respectivamente para cada catalizador. Se incorporó la cantidad suficiente de cada sal para obtener en todos los casos un 3% p/p del metal. El método consistió en suspender la forma NH_4 -zeolita en una solución acuosa de la sal metálica. El agua se evaporó en un evaporador rotatorio a 80 °C al vacío hasta sequedad total. Luego se desorbieron en corriente de N_2 y calcinaron a 350 °C bajo atmósfera oxidante durante 5 h. Los catalizadores obtenidos se denominaron: YFe, YCo e YCu en el caso de los materiales modificados con el respectivo metal. También se obtuvo la zeolita en su forma protónica (HY) luego de la calcinación de NH_4 -zeolita.

Caracterización de los catalizadores

El área superficial de los materiales se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N_2 a 77 K. Previamente el material se desgasificó a 390 °C durante 50 min. La estructura cristalina de los catalizadores fue determinada por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro X'pert PANalytical, con radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ entre 7-60°, con un paso de 0.026°, a una velocidad de 5°·min⁻¹. Se observó la topología de la superficie de los materiales mediante microscopía de barrido electrónica (SEM) en un Microscopio Philips SEM 505. Para determinar la naturaleza y distribución de especies iónicas de los elementos incorporados, se empleó espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro Jasco V650, equipado con una esfera integrada, en el rango de 200-900 nm. Para la identificación de especies reducibles y oxidables, el análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR)

se midió en un equipo Pulse Chemisorb 2720 de Micromeritics. Las muestras se calentaron a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de hidrógeno (5% H_2/N_2) a un caudal de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Actividad catalítica

La evaluación catalítica de los materiales en la oxidación de furfural (Merck) (F) se efectuó en un reactor de vidrio Pyrex con una capacidad de 25 cm^3 , sumergido en un baño termostatizado operado a presión atmosférica, equipado con un condensador a reflujo y agitación magnética para mantener el catalizador en suspensión. En todos los casos el solvente utilizado fue agua ultrapura y el agente oxidante H_2O_2 (Byopack, 30%p/p). Las reacciones se llevaron a cabo con 50 mg de catalizador empleando una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{F} = 3$. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción y los productos se identificaron y cuantificaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) empleando un cromatógrafo Perkin Elmer Serie 200 con detector UV-Vis ($\lambda=210\text{ nm}$) equipado con una columna Aminex HPX-87H de Bio-Rad Laboratories. Se empleó como fase móvil una solución de H_2SO_4 0,005 M con un caudal de $0,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y temperatura de columna de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Resultados

Caracterización de los catalizadores

Los valores de área superficial de los materiales se presentan en la Tabla 1. Con la incorporación de los metales a la matriz se observa una disminución del área superficial, la cual podría asignarse a la obstrucción de los poros de la zeolita.

Catalizador	Área superficial BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Cristalinidad relativa XRD (%)
HY	708,0	100
YCo	690,9	64
YFe	671,0	92
YCu	634,8	100

Tabla 1: Área superficial BET y cristalinidad relativa

El análisis por XRD (Figura 1) confirma la estructura faujasita (FAU) para todos los materiales luego de la modificación. Se calculó la cristalinidad relativa (Tabla 1) utilizando como referencia la matriz protonada. Se observa una influencia distinta de cada metal con la matriz, la zeolita modificada con cobalto presenta una disminución de la cristalinidad relativa, mientras que los otros materiales mantienen la intensidad. Los difractogramas de los catalizadores son idénticos a la matriz, no se detectan los picos de difracción característicos de los óxidos correspondientes, lo que indica que las especies metálicas se encuentran altamente dispersas o formando pequeños dominios no detectados por XRD (Lerici *et al.*, 2022).

El tamaño de cristal y la morfología de las muestras zeolíticas se analizó mediante SEM (Figura 2). Se determinó un tamaño de cristal de alrededor de 1000 nm y no fue posible observar clústers de óxidos, lo cual es consistente con los resultados anteriores.

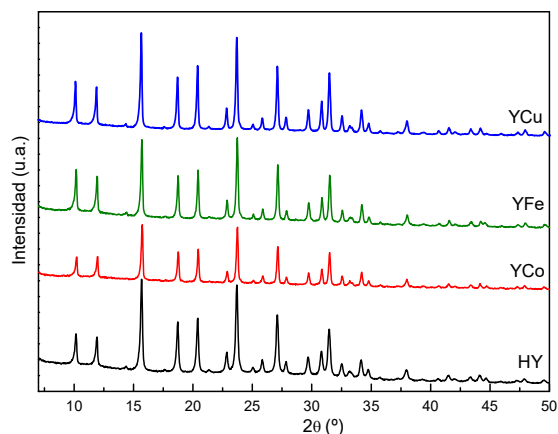


Figura 1: Patrones de XRD de los catalizadores

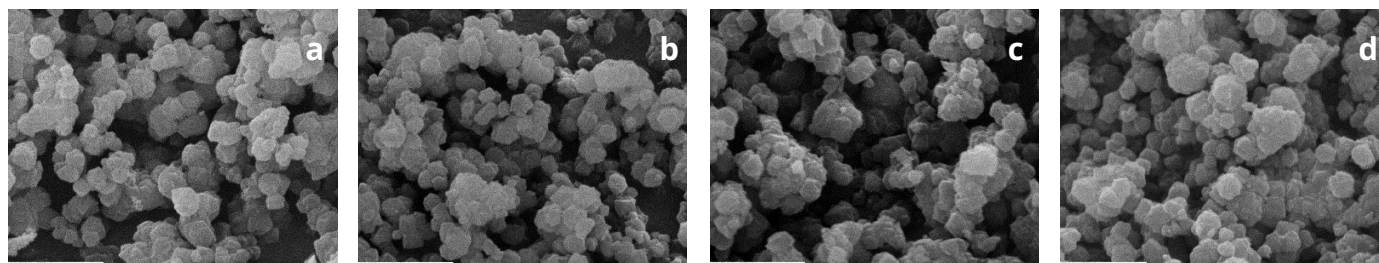


Figura 2: Imágenes SEM: HY (a), YCo (b), YFe (c), YCu (d)

La espectroscopia DRS UV-Vis es un método útil para caracterizar el entorno de coordinación de metales de transición en materiales zeolíticos. En la Figura 3 se presentan los espectros DRS UV-Vis de los catalizadores. Para el catalizador YFe, se observa una banda en el rango de 200-310 nm que está asociada a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ entre el hierro y el oxígeno, lo cual indica que el Fe^{3+} pudo incorporarse como cationes aislados en coordinación tetraédrica. Esta banda se superpone con una banda alrededor de 280 nm debida a la reducción de la simetría del entorno tetraédrico del aluminio por la expulsión de estas especies a sitios extra-red luego del tratamiento térmico, como puede apreciarse en el espectro de HY. Una segunda región en el rango de 310-450 nm, corresponde a clústeres oligonucleares de iones Fe^{3+} en posiciones extra-red, mientras que una tercera región en el rango de 450-650 nm, se atribuye a grandes partículas de óxido de hierro en la superficie de la zeolita (Elías *et al.*, 2010). Debido al bajo contenido metálico, se observa escasa intensidad en estas regiones. Para el material YCu, se distingue a bajas longitudes de onda la banda característica de la matriz zeolítica pos-calcinación. Huo y Yang (2013) reportaron una amplia banda de absorción entre 300-800 nm característica de nanopartículas de CuO. Dicha banda se reduce implicando una alta dispersión de las partículas de CuO y un mejor contacto con el soporte, resultados que son confirmados por la técnica de XRD. En el caso del catalizador YCo, se observa la banda asignada al aluminio extra-red con una baja intensidad, lo cual es consistente con la baja cristalinidad detectada en XRD. Además, presenta una banda de baja intensidad en la región de 400-600 nm que es asignado a clústers de CoO (especies Co^{2+} octaédricas) (Patil *et al.*, 2007).

El análisis de reducibilidad de las especies fue determinado mediante TPR (Figura 4). El material con 3% de Fe presentó un perfil en el que se observaron tres picos de reducción centrados en 385, 520 y 760 °C aproximadamente. Los primeros dos picos pueden relacionarse a los procesos de reducción $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ y $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ respectivamente, mientras que el tercer pico corresponde a la reducción $FeO \rightarrow Fe^0$ (Coq *et al.*, 2000). Para el catalizador YCu, se presentan dos ligeras reducciones a 390 y 530 °C; el primero podría ser debido a reducciones $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ y $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$; el segundo a $Cu^{1+} \rightarrow Cu^0$. Además, se observa un pico de reducción cerca de 885 °C asignado a $CuO \rightarrow Cu^0$, este corrimiento a temperaturas mayores podría deberse a la presencia de pequeñas partículas que interactúan más fuertemente con el soporte haciendo más lenta su reducción (Hao *et al.*, 2006). En el caso del cobalto se observan dos

reducciones a 350 y 500 °C. La primera se atribuye a la reducción de Co_3O_4 a CoO y la segunda, a la reducción de CoO a Co^0 (Xing *et al.*, 2015).

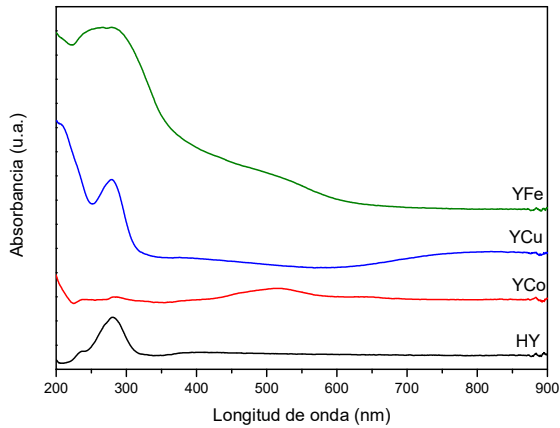


Figura 3: Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores

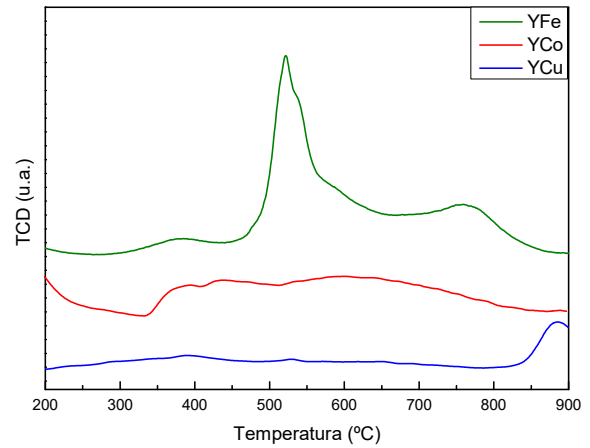


Figura 4: Perfiles TPR de los catalizadores

Oxidación catalítica de furfural

Los materiales se evaluaron en la oxidación de furfural. En la Figura 5(a) puede observarse que tanto para las reacciones sin catalizador como en aquellas que se empleó la matriz sin modificar y la YCo se obtiene una conversión final de F muy baja, lo cual podría sugerir que tanto la zeolita como aquella modificada con este metal no son activas para esta reacción. Sin embargo, con los catalizadores YFe e YCu se obtienen conversiones finales cercanas al 100% luego de 2 h de reacción, este comportamiento podría deberse a la mejor distribución de las especies activas sobre la matriz zeolítica, conjuntamente a la mayor cristalinidad que estas muestras presentaron.

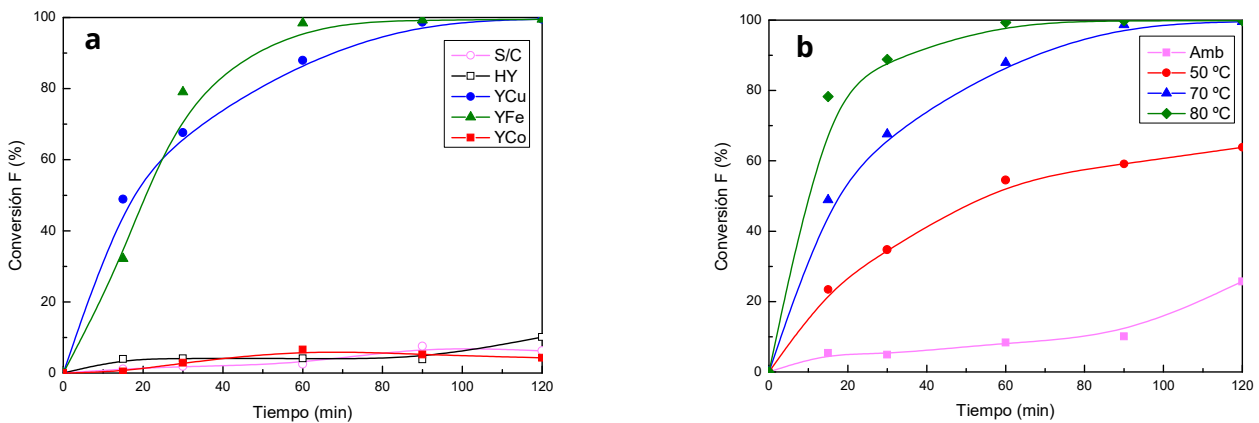


Figura 6: Conversión de F: (a) distintos catalizadores, (b) distintas temperaturas de reacción

Se seleccionó el catalizador YCu a los fines de evaluar el efecto de la temperatura de reacción. Los resultados de conversión se presentan en la Figura 6 (b). Con el incremento de la temperatura, se observa un aumento notable de la conversión de F. Tal aumento se desacelera a temperaturas mayores a 80 °C debido a la descomposición térmica del H_2O_2 a H_2O y O_2 disminuyendo su capacidad de agente oxidante; por lo que se propone para posteriores reacciones emplear temperaturas por debajo de ésta.

Conclusiones

Se desarrolló y caracterizó zeolita Y modificada con metales de transición (Fe, Cu y Co) al 3% p/p por impregnación húmeda. Se confirmó la estructura FAU para todas las muestras y se observó una disminución del área superficial BET debido a la obstrucción de los poros. Mediante DRS UV-Vis y TPR se determinó una fuerte interacción de los diferentes metales con el soporte, asignado a la presencia de pequeñas partículas de óxido, lo cual es consistente con los resultados de XRD y SEM. La actividad catalítica de estos materiales se evaluó en la oxidación de furfural, encontrando que aquellos modificados con Fe y Cu fueron los más activos asignado a su mayor cristalinidad relativa y la presencia de los óxidos distribuidos uniformemente.

Referencias

- Alonso-Fagúndez, N., Agirrezabal-Telleria, I., Arias, P. L., Fierro, J. L. G., Mariscal, R., & López Granados, M. (2014). Aqueous-phase catalytic oxidation of furfural with H₂O₂: high yield of maleic acid by using titanium silicalite-1. *RSC Advances*, 4(98), 54960–54972. <https://doi.org/10.1039/C4RA11563E>
- Choudhary, H., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2013). Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A, General*, 458, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.033>
- Coq, B., Mauvezin, M., Delahay, G., & Kieger, S. (2000). Kinetics and Mechanism of the N₂O Reduction by NH₃ on a Fe-Zeolite-Beta Catalyst. *Journal of Catalysis*, 195(2), 298–303. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2980>
- Elías, V. R., Oliva, M. I., Urreta, S. E., Silveti, S. P., Sapag, K., Mudarra, A. M., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2010). Magnetic properties and catalytic performance of iron-containing mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis A: General Journal*, 381(1–2), 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.050>
- Fermanelli, C. S., Córdoba, A., Pierella, L. B., & Saux, C. (2020). Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study. *Waste Management*, 102, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.057>
- Hao, X.-Y., Zhang, Y.-Q., Wang, J.-W., Zhou, W., Zhang, C., & Liu, S. (2006). A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1–3), 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.019>
- Huo, C., & Yang, H. (2013). Preparation and enhanced photocatalytic activity of Pd-CuO/palygorskite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 74, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.07.001>
- Lerici, L. C., Leal, C., Torres, C. C., Campos, C. H., & Pierella, L. B. (2022). Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry Fe-doped Al₂O₃ nanoplateforms as efficient and recyclable photocatalyst for the dyes remediation. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 426(December 2021), 113733. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113733>
- Patil, M. V., Yadav, M. K., & Jasra, R. V. (2007). Catalytic epoxidation of a-pinene with molecular oxygen using cobalt (II)-exchanged zeolite Y-based heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.07.020>
- Silva, M. J., & Rodrigues, A. A. (2020). Metal silicotungstate salts as catalysts in furfural oxidation reactions with hydrogen peroxide. *Molecular Catalysis*, 493(March), 111104. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111104>
- Xiang, X., Zhang, B., Ding, G., Cui, J., Zheng, H., & Zhu, Y. (2016). The effect of Mg(OH)₂ on furfural oxidation with H₂O₂. *Catalysis Communications*, 86(3), 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.08.013>
- Xing, C., Yang, G., Wu, M., Yang, R., Tan, L., Zhu, P., Wei, Q., Li, J., Mao, J., Yoneyama, Y., & Tsubaki, N. (2015). Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer – Tropsch synthesis. *Fuel*, 148, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.040>