

Desarrollo de catalizadores sólidos tipo zeolíticos para valorización de derivados de biomasa

Development of solid zeolitic catalysts for biomass valorization reactions

Presentación: 06 y 07/10/2020

Doctorando:

Luciana Bonetto

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET) - Argentina.

lbonetto@frc.utn.edu.ar

Director/es:

Clara Saux

María Soledad Renzini

Resumen

El objetivo principal de este plan de tesis es el desarrollo de zeolitas jerarquizadas mediante síntesis directa y modificaciones post síntesis para su aplicación en procesos catalíticos de valorización de biomasa. En el presente trabajo, se propone la generación de porosidad secundaria en zeolitas microporosas con estructura ZSM-5 usando almidón soluble como plantilla bio-mesoporosa mediante tratamiento hidrotérmico convencional y síntesis asistida por microondas. Se analizó el efecto del contenido de almidón y del tipo de calentamiento en la formación de mesoporosidad y en su estructura cristalina. Las zeolitas jerarquizadas fueron caracterizadas por diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, área superficial BET, Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Al^{27} . Los resultados confirmaron que el almidón tiene un impacto significativo en la formación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas después de 5 min de radiación por microondas.

Palabras clave: Zeolitas microporosas, Jerarquización, Calentamiento convencional, Radiación por microondas, Plantillas bio-mesoporosas.

Abstract

The main objective of this thesis plan is the development of hierarchical zeolites through direct synthesis methods or post synthesis modifications. The obtained micro/mesoporous materials would be employed as catalyst in biomass transformation processes. In the present work, the generation of secondary porosity in microporous zeolites with ZSM-5 structure is proposed using soluble starch as a bio-mesoporous template by conventional hydrothermal treatment and microwave-assisted synthesis. The effect of the starch content and the type of heating on the formation of mesoporosity and in the crystalline structure formation are analyzed. The hierarchical zeolites were characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and desorption isotherms, BET surface area, Scanning electron microscopy (SEM), Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of Al^{27} . The results confirmed that starch has a significant impact on the formation of hierarchical ZSM-5 zeolites after 5 min of microwave radiation.

Keywords: Microporous Zeolite, Hierarchical, Conventional heating method, Microwave synthesis, Bio-Mesoporous templates.

Introducción

En busca de superar sus rendimientos y de ajustarse a los principios de la química verde, la industria química se ocupa del desarrollo de materiales catalíticos que garanticen mayores conversiones y selectividades hacia los productos de interés, reduciendo costos y emisiones contaminantes. En este sentido la comunidad científica internacional en las áreas de catálisis y materiales viene trabajando denodadamente en ofrecer al sector productivo catalizadores sólidos que se ajusten a las necesidades del proceso.

Las zeolitas representan un grupo de materiales sólidos inorgánicos con estructuras porosas complejas y son conocidas en la naturaleza desde hace casi 250 años. Desde el año 1975, a partir de la patente de Mobil Oil Company, las zeolitas con estructura ZSM-5 vienen siendo empleadas como adsorbentes industriales y catalizadores heterogéneos en un amplio rango de procesos industriales como consecuencia de sus magníficas características y propiedades fisicoquímicas (alta estabilidad hidrotérmica, elevada área superficial, sistema regular de poros, fuerte acidez, selectividad de forma, entre otras). Sin embargo, su estructura microporosa (diámetro de poro < 2 nm) inhibe la difusión y transporte de moléculas de reactivos y productos de gran tamaño hacia y desde los sitios activos localizados en el interior de los poros, afectando el rendimiento catalítico de estos materiales. Para superar estas limitaciones difusionales, se viene trabajando en estrategias de síntesis que permitan obtener materiales con las propiedades inherentes a las zeolitas microporosas, pero con porosidad adicional en el rango de los mesoporos. Estas son las denominadas “zeolitas jerarquizadas” [1].

Los métodos de preparación de estas zeolitas jerarquizadas pueden resumirse en dos técnicas principales: la síntesis directa por el agregado de plantillas mesoporosas o los tratamientos alcalinos post-síntesis. Dentro de los del primer tipo, surfactantes catiónicos [2] y macromoléculas inocuas, renovables y de bajo costo [3-5], se emplean como plantillas mesoporosas, las cuales se introducen en la estructura de la zeolita durante la síntesis y se eliminan térmicamente para generar mesoporos en el material. Las plantillas supramoleculares (almidón soluble, glucosa, carboximetil celulosa, sacarosa, entre otras) son opciones interesantes según sus tamaños moleculares, y se presentan como un desafío para amigar los procesos de síntesis con el medio ambiente.

Para el desarrollo de esta tesis de doctorado en ingeniería mención materiales se plantea el desarrollo de materiales micro/mesoporosos con topología tipo ZSM-5, ZSM-11, Y y/o BETA mediante diversos métodos de generación de porosidad adicional en la estructura zeolítica, y su posterior modificación por la incorporación de distintas especies activas (Cu, Ru, Zr y/o Ni). Las zeolitas jerarquizadas por ambos métodos serán caracterizadas por diversas técnicas y se evaluará su actividad catalítica en una serie de reacciones de valorización de derivados de biomasa.

En el presente trabajo, se propone la preparación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas empleando almidón soluble como plantilla mesoporosa con el fin de disminuir los costos de síntesis. El almidón soluble es un carbohidrato abundante, biodegradable, fácilmente disponible, no contaminante y económico. Este polímero semicristalino está compuesto por dos macromoléculas con distinta estructura química: la amilosa - polímero lineal- y la amilopectina ramificada.

A su vez, se trabajó en la reducción del tiempo de síntesis de estas zeolitas jerarquizadas, comparando los métodos de calentamiento convencional y radiación por microondas y su efecto en las propiedades de las mismas. La aplicación de radiación por microondas en la síntesis de materiales posee numerosos beneficios sobre el método convencional como el incremento de la velocidad de nucleación y acortamiento del tiempo de cristalización de los materiales (generalmente de días a minutos) obteniendo productos más puros y con rendimientos más altos respetando el medio ambiente [6]

Los materiales jerarquizados fueron caracterizados mediante diversas técnicas tales como Difracción de rayos X (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, Área superficial BET, Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES), Microscopía de barrido electrónico (SEM) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Al^{27} .

Metodología

Para la obtención de las zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada se procedió a mezclar aluminato de sodio, como fuente de aluminio, hidróxido de tetraetilamonio (TEOS), como fuente de silicio, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) con agua destilada a $80^{\circ}C$ bajo agitación magnética durante 180 min hasta homogeneizar la mezcla y obtener un gel espeso claro. Posteriormente, para estudiar el efecto del contenido de almidón en la generación de mesoporosidad, se agregaron a la solución anterior, distintas cantidades de almidón soluble comercial (2 - 8 g) previamente disueltos en agua destilada. La mezcla de síntesis se mantuvo con agitación por otros 30 minutos a la misma temperatura.

El proceso de cristalización de estas zeolitas jerarquizadas se realizó por dos métodos de calentamiento diferentes. Por un lado, se trabajó con el calentamiento convencional para el cual el gel resultante se transfirió a un reactor de acero inoxidable tipo autoclave recubierto de camisa teflón, bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140°C durante 48 h.

Por otra parte, se empleó radiación por microondas como método de calentamiento, en un microondas Monowave 300 Anton Paar (2.455 GHz). Este sistema de microondas tiene una potencia ajustable dentro del rango de 0 - 800 W y equipado con un dispositivo de agitación y detector de temperatura IR. El gel de síntesis se transfirió a reactores de tubos de cuarzo cilíndricos con septum de 10 ml de capacidad. La cristalización se efectuó a 140°C bajo agitación magnética a presión variable y a dos tiempos (5 y 30 min). La potencia se fijó en 150 W y la frecuencia en 2.45 GHz.

En ambos casos, los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados en estufa a 110°C toda una noche. Los sólidos obtenidos fueron desorbidos con flujo de N₂ de 20 ml/min a una rampa de calentamiento de 20°C/min a 500°C y finalmente calcinados en una mufla a la misma temperatura por 8 h en aire estático para remover el almidón y el agente de estructura ocluidos en la estructura zeolítica. Las zeolitas jerárquicas se designaron como Z-C / My-x, donde C o M indica el tratamiento de calentamiento utilizado para la cristalización (convencional o por microondas) y x indica la cantidad de almidón añadida al gel de síntesis. En el caso del método de calentamiento por microondas, y representa el tiempo de cristalización en minutos.

Por comparación, se preparó zeolita microporosa ZSM-5 siguiendo el mismo procedimiento de síntesis pero en ausencia de almidón soluble, usando el calentamiento convencional en autoclave. La muestra obtenida se designó como Z-T.

Resultados

Con el objetivo de generar porosidad secundaria en las zeolitas ZSM-5, se evaluó la incorporación en el gel de síntesis de una meso-plantilla de bajo costo y totalmente inocua, como es el almidón soluble. En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales sintetizados, en función del contenido de almidón incorporado en el gel de síntesis. Como se aprecia en la misma, las zeolitas sintetizadas con un contenido máximo de 6 g poseen estructura cristalina ya que exhiben los picos de difracción característicos de las zeolitas con topología ZSM-5 ($2\theta = 7$ y 9° y 23 y 24°) bien resueltos. Sin embargo, se puede apreciar una reducción de los niveles de cristalinidad en función del contenido de almidón. La zeolita con 8 g (no mostrada) presentó el difractograma de un sólido amorfo.

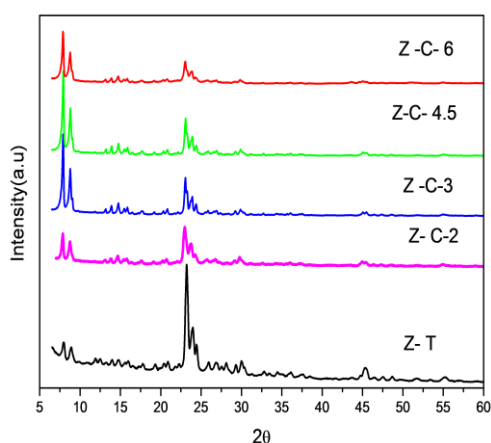


Figura 1. Patrones de difracción de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y con porosidad adicional en función del contenido de almidón.

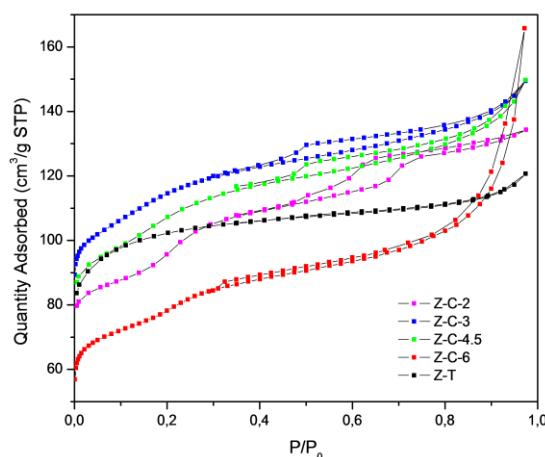


Figura 2. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a -196 °C de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y las jerarquizadas. Efecto del contenido de almidón.

Por su parte, en la Figura 2 se observa que la zeolita ZSM-5 tradicional (Z-T) exhibe isothermas tipo I característica de materiales microporosos. En cambio, los materiales jerarquizados presentaron isothermas combinadas tipos I y IV con variación en el lazo de histéresis según el contenido de almidón confirmando la presencia simultánea de micro y mesoporos en la estructura zeolítica.

En la tabla 1, se muestran las propiedades texturales de las zeolitas micro/mesoporosas en función del contenido de carbohidrato incorporado en el proceso de síntesis. De los resultados aquí presentados, se evidencia un incremento

en la mesoporosidad de las zeolitas a medida que aumenta el contenido de almidón en el gel de síntesis. Este incremento se produce a expensas de la reducción de microporosidad en su estructura, puesto que el volumen de microporos de los materiales jerarquizados disminuye en comparación con el de la zeolita tradicional. A su vez, es posible observar una clara tendencia en el incremento del volumen total en las zeolitas micro/mesoporosas que acompaña el contenido de almidón en comparación con el de la zeolita ZSM-5 tradicional. Otro parámetro textural a destacar, es el aumento progresivo del área superficial BET de los sólidos hasta 4, 5 g de almidón. En el caso de la muestra Z-C-6, incluso cuando el volumen de mesoporos es el más alto del grupo, se obtuvo una reducción considerable de la microporosidad. Esta observación se debe a algún colapso estructural como consecuencia de la generación excesiva de mesoporos en la matriz, también confirmado por XRD (Figura 1).

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MICRO} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)
Z-T	266	0.121	0.121	-
Z-C-2	275	0.207	0.152	0.055
Z-C-3	263	0.231	0.105	0.126
Z-C-4.5	295	0.232	0.085	0.147
Z-C-6	192	0.257	0.056	0.201

En la Figura 3, se exponen los espectros de resonancia magnética nuclear en sólidos del Al^{27} de la zeolita ZSM-5 Tradicional y la sintetizada con 4,5 g de almidón (Z-C-4.5).

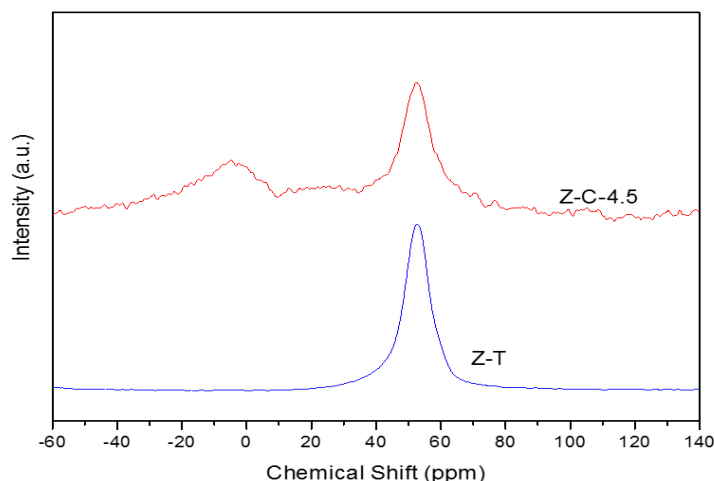


Figura 3. Espectros de RMN de Al^{27} de zeolita ZSM-5 tradicional y Z-C-4.5.

Como se observa claramente en la misma, ambos materiales exhiben la presencia de un pico bien resuelto centrado a los 54 ppm atribuido a la posición tetraédrica de las especies de aluminio dentro de la red. A su vez, en el espectro de la zeolita jerarquizada (Z-C-4.5) se detecta otra pequeña señal alrededor de 0 ppm correspondiente a la posición octaédrica del aluminio extrared [3]. Los resultados de RMN confirmaron que en la zeolita Z-C-4.5, la mayoría de los átomos de aluminio están incorporados dentro de la estructura zeolítica. Por ICP se confirmó una relación molar Si/Al próxima a 25 en todos los casos.

Dado que las zeolitas son conocidas como materiales altamente estables hidrotermalmente, considerando que la generación de mesoporosidad podría afectar esta propiedad se trató la muestra Z-C-4.5 a $900^{\circ}C$ durante 2 h. Los resultados de difracción de DRX (no presentados) revelaron que la muestra tratada térmicamente a $900^{\circ}C$ presentó las señales características propias de la zeolita ZSM-5 con alto niveles de cristalinidad. Esto confirma la gran estabilidad de los materiales modificados con almidón.

Considerando que uno de los factores claves que definen la factibilidad de un material para ser empleado en forma masiva es el tiempo de síntesis, se evaluó la cristalización bajo radiación de microondas. Para ello, se seleccionó la síntesis de la zeolita ZSM-5 con 2 g de almidón para corroborar el efecto en su estructura y cristalinidad del tipo y tiempo de calentamiento. En la Figura 4 se presentan los patrones de difracción de DRX de las zeolitas Z-C-2 y las obtenidas por microondas (Z-M30-2 y Z-M5-2). En la misma, se observa que al reducir el tiempo de cristalización de 48 h a 5 y 30 min, empleando radiación por microondas, se consigue la estructura cristalina con picos de difracción bien resueltos e intensos. Estos resultados de DRX sugieren que el proceso rápido de síntesis mediante radiación por microondas puede producir zeolitas con características de alta cristalinidad.

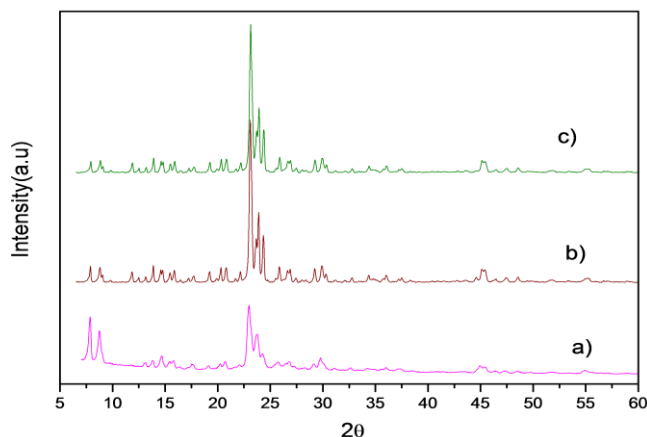


Figura 4. Difractogramas de DRX de las muestras a) Z-C-2 b) Z-M30-2, c) Z-M5-2.

Por su parte, en la Figura 5 se presentan las isoterma de adsorción y desorción de N_2 correspondientes a estos mismos sólidos.

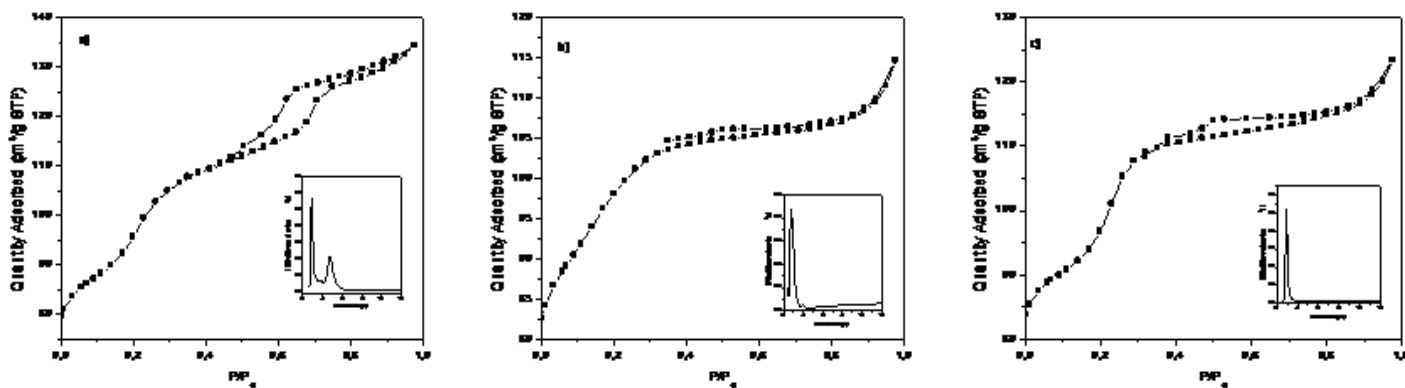


Figura 5. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de las zeolitas a) Z-C-2 b) Z-M30-2, c) Z-M5-2. Los recuadros insertados muestran las curvas de distribución de tamaño de poro (estimadas por el modelo BJH) para cada muestra.

De la figura 5, se aprecia que los materiales sintetizados por microondas exhiben isoterma combinadas del tipo I y IV con un loops de histéresis más estrecho, indicando la presencia de micro y mesoporos en la estructura zeolítica. A su vez, se observa una considerable diferencia en la distribución de tamaño de poros, el material que se obtuvo luego de 5 y 30 min de cristalización por microondas presentó una distribución más acotada a diferencia del método hidrotérmico (Z-C-2).

En cuanto a los parámetros texturales se encontró que el tipo y tiempo de cristalización no afectaron significativamente los valores de área superficial, ya que los mismos rondaron los $275 \text{ m}^2/\text{g}$ en todos los casos. En cuanto al volumen de microporos se observó una leve diferencia para el caso de la cristalización bajo microondas. El volumen de microporosidad que se obtuvo en ambos tiempos fue menor de $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, levemente inferior al del calentamiento convencional ($0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$, entrada 2 de la Tabla 1). Sin embargo, se apreciaron variaciones notables en

el volumen de porosidad secundaria puesto que, en los materiales sintetizados con calentamiento por microondas se consiguió un mayor volumen de mesoporos.

En las imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-5 tradicional y las preparadas con 2 g de almidón mediante los dos métodos de calentamiento (Figura 6) se observan con claridad los cristales hexagonales característicos de la morfología MFI. En las micrografías de las muestras Z-C-2 y Z-M30-2 no se observan diferencias significativas con respecto a la ZSM-5 tradicional. Estos materiales presentan agregación de cristales homogéneos, aunque de menor tamaño. Estos resultados indican que se podrían obtener zeolitas jerarquizadas con topología MFI en cortos períodos de cristalización sin alterar la morfología característica del material.

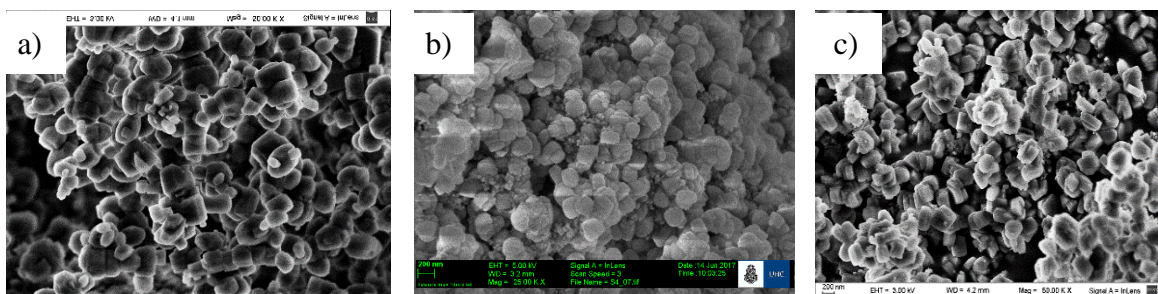


Figura 6. Imágenes de SEM de las zeolitas a) Z-T, b) Z-C-2, c) Z-M30-2

Conclusión

Las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas preparadas bajo tratamiento hidrotérmico en autoclave y radiación por microondas presentaron elevada cristalinidad en un corto tiempo de cristalización conservando la microporosidad propia de la estructura. La incorporación del carbohidrato en la mezcla de síntesis tuvo un efecto significativo en la generación de porosidad adicional, encontrando un límite máximo admitido de 6 g para conseguir la formación de la estructura cristalina característica de la ZSM-5.

Los materiales preparados por ambos métodos de calentamiento serán modificados mediante la incorporación de distintas especies activas para evaluar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de glicerol para obtener ácido láctico y dihidroxiacetona.

Referencias

- [1] Přeč, J., Pizarro, P., Serrano, D. P., & Čejka, J. (2018). From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chemical Society Reviews*, 47(22), 8263-8306. doi.10.1039/C8CS00370J
- [2] Liu, H., Zhang, S., Xie, S., Zhang, W., Xin, W., Liu, S., Xu, L. (2018). Synthesis, characterization, and catalytic performance of hierarchical ZSM-11 zeolite synthesized via dual-template route. *Chinese Journal of Catalysis* 39, 167– 180. doi.org/10.1016/S1872-2067 (17)62984-X.
- [3] Y.Ma, J. Hu, L. Jia, Z. Li, Q. Kan, S.Wu. (2013). Synthesis, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous ZSM-5 zeolite. *Materials Research Bulletin* 48, 1881-1884. doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.014.
- [4] Tao, H., Li, C., Ren, J., Wang, Y., & Lu, G. (2011). Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(7), 1820-1827. Doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.023
- [5] Jin, L., Xie, T., Liu, S., Li, Y., & Hu, H. (2016). Controllable synthesis of chainlike hierarchical ZSM-5 templated by sucrose and its catalytic performance. *Catalysis Communications*, 75, 32-36. Doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.002.
- [6] Ou, X., Xu, S., Warnett, J. M., Holmes, S. M., Zaheer, A., Garforth, A. A., & Fan, X. (2017). Creating hierarchies promptly: Microwave-accelerated synthesis of ZSM-5 zeolites on macrocellular silicon carbide (SiC) foams. *Chemical Engineering Journal*, 312, 1-9. Doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.116.