

REDUCCIÓN DE FURFURAL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ÁCIDO

Chiosso, M.E.^{1,2}, Casella, M.L.^{2,3}, Merlo, A.B.^{3*}

¹Departamento de Ciencias Básicas y Experimentales – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Roque Sáenz Peña 456, 6000, Junín, Argentina

²Centro de Investigaciones y Transferencia del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (CITNOBA) - UNNOBA-UNSAAdA-CONICET, Monteagudo 2772, 2700, Pergamino, Argentina

³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) - CCT-CONICET La Plata- Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.

*andreamerlo@quimica.edu.ar

Palabras claves: FURFURAL, Ni/CcsSO₃, HIDROGENACIÓN, ETERIFICACIÓN

RESUMEN

El furfural (FF) es una molécula plataforma proveniente de la biomasa, que puede convertirse en una gran variedad de productos químicos de alto valor agregado. Una ruta posible de transformación es la hidrogenación/eterificación en presencia de sitios activos metálicos y funciones ácidas.

En este trabajo se estudió la conversión catalítica de FF, utilizando un sistema monometálico de bajo costo y toxicidad. Los catalizadores se obtuvieron a partir de la síntesis de CcsSO₃ (soporte) impregnado con Ni. Se caracterizaron a través de diferentes técnicas para confirmar la carga metálica, el tamaño de partícula y la presencia de sitios ácidos. Se evaluó su performance catalítica a 120°C, presión de H₂ 10 bar, carga metálica (3,5 y 7%) e isopropanol como solvente. El catalizador Ni₇/CcsSO₃ presentó el mayor porcentaje de conversión de FF (70%); con 50% de selectividad a furfural alcohol (FA) y 13% a isopropil furfural éter.

Introducción

El furfural (FF) es una molécula que puede obtenerse como derivado de la biomasa lignocelulósica, y sirve como precursor para la síntesis de compuestos químicos de alto valor agregado (productos farmacéuticos, pesticidas, especias, aditivos alimentarios, tensioactivos, aditivos para combustibles, removedores de pintura, modificadores de caucho), a través de reacciones de hidroxilación, hidrogenólisis, hidrogenación, eterificación, etc [1].

La conversión catalítica del FF permite obtener alcohol furfurílico (FA), alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA), difurfuril éter (DFE), alquil furfuril éteres derivados de la combinación con el solvente de reacción (isopropilfurfuril éter: IFE) [2], entre otros (Figura 1). En la bibliografía se han reportado varios sistemas monometálicos y bimetálicos como buenos catalizadores para la hidrogenación de furfural, mientras que la eterificación implica la deshidratación intermolecular, para lo cual se requiere de sitios ácidos.

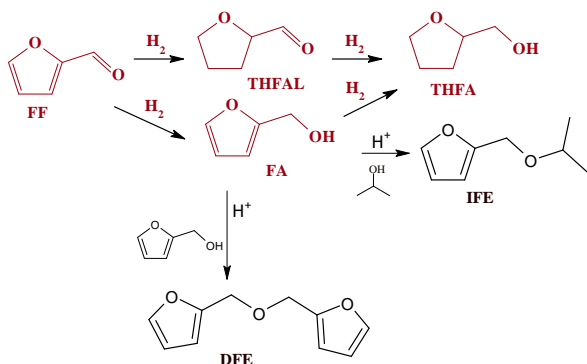


Figura 1: Esquema de reacción para la conversión de furfural (FF): productos de hidrogenación (esquema rojo) y productos de eterificación (esquema negro).

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Ni soportados sobre un carbón ácido ($CcsSO_3$) con diferentes porcentajes de níquel, se caracterizaron por varias técnicas y se aplicaron en reducción de FF en fase líquida.

Experimental

Síntesis de soporte y preparación de catalizadores

El material carbonoso ($CcsSO_3$) se obtuvo siguiendo el procedimiento publicado en Chiosso y col. [3].

Los catalizadores metálicos se obtuvieron impregnando el soporte carbonoso con una solución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en etanol, con diferentes concentraciones de la sal para obtener una carga teórica del metal de 4 y 8%. Los materiales se denominaron $Nix/CcsSO_3$ siendo x la carga de Ni cuantificada por gravimetría. Los sistemas se secaron en estufa a $60^\circ C$ durante 1 h y antes de su uso, se redujeron con $NaBH_4$ según técnica de Lazaridis y col [4].

Caracterizaciones

El contenido de níquel del material catalítico se determinó mediante una técnica gravimétrica y la distribución del tamaño de partículas metálicas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), en un equipo JEOL 100 Cx II.

La densidad de sitios ácidos del material carbonoso se midió mediante titulación por retorno con soluciones de $NaOH$ (0,01 M) o $NaHCO_3$ (0,05 M). El exceso de solución se valoró con HCl (0,01 M). También se confirmó la presencia de los grupos ácidos mediante DRIFT utilizando un equipo Shimadzu IRA ffinity-1S. Las muestras se mezclaron con KBr (1:100) para analizar el

espectro entre 400 y 4000 cm^{-1} . La estabilidad térmica del soporte se analizó en una termobalanza SDT 2960 determinando DTA-TGA desde temperatura ambiente hasta 700°C (10°C/min) en flujo de N_2 (100 ml/min).

Las propiedades superficiales y de porosidad se analizaron mediante isoterma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C, en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

Ensayo catalítico

Los ensayos con furfural (FF) se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave (Berghof BR 100, 100 ml) a 120°C y 10 bar de H_2 , durante 300 min, empleando 0,4 ml de FF y 0,25 g de catalizador, con dos cargas metálicas diferentes. Se utilizó isopropanol como solvente.

Las micro muestras de reacción se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian CP-3800 provisto de una columna capilar CP WAX 52 CB (30 m; 0,3 mm d.i.) y detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo CG/MS Shimadzu QP2010 Ultra equipado con una columna SH-Rtx-5Sil MS (30 m; 0,25 mm d.i.).

Resultados y discusión

El contenido de metal y el tamaño de partícula del catalizador monometálico $\text{Ni}_7/\text{CcsSO}_3$ se muestran en la Tabla 1. El diámetro promedio de las partículas metálicas obtenido fue similar al reportado en literatura [5].

Tabla 1. Resultados de caracterizaciones del soporte y el catalizador $\text{Ni}_7/\text{CcsSO}_3$.

Material	δ sitios ácidos (mmol H^+ / g)		S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	%Ni	Dln Ni (nm)	La presencia de sitios ácidos cumple una función determinante en
	Total	-COOH y -SO ₃ H					
CcsSO ₃	6,4	4,2	2,6	<0,1	--		
$\text{Ni}_7/\text{CcsSO}_3$	5,6	1,4	1,2	<0,1	7	5,3	

las reacciones de eterificación, por lo tanto, se determinó la densidad de dichos sitios, antes y después de la impregnación del soporte con el metal. Los resultados indicaron que el material conserva estos grupos luego del tratamiento (Tabla 1). La presencia de los diferentes grupos ácidos también fue confirmada mediante el análisis de los espectros DRIFT. Observándose las bandas características de los grupos -SO₃H (575, 800, 1040 y 1175 cm^{-1}) incorporados durante la síntesis del CcsSO₃ y las bandas de estiramiento de los grupos carboxílicos y/o carbonilos generados por el proceso de carbonización (1710 cm^{-1}) [6].

A partir del análisis termogravimétrico del material carbonoso se determinó que el sólido comienza a descomponerse por encima de los 170°C [3]. En función de este dato, y según las

condiciones de reducción reportadas por otros autores para el Ni/C [5], la activación del metal se llevó a cabo por reducción química con NaBH_4 en exceso.

En la Figura 2 se observan los resultados obtenidos con los sistemas catalíticos $\text{Ni}_{3.5}$ y $\text{Ni}_7/\text{CcsSO}_3$, en las condiciones de reacción estudiadas. Como puede verse, el aumento en el porcentaje de Ni en función de los moles de furfural, refleja una mayor conversión de FF (70 y 39%, respectivamente). En cuanto a la selectividad, si bien el porcentaje a FA es menor para

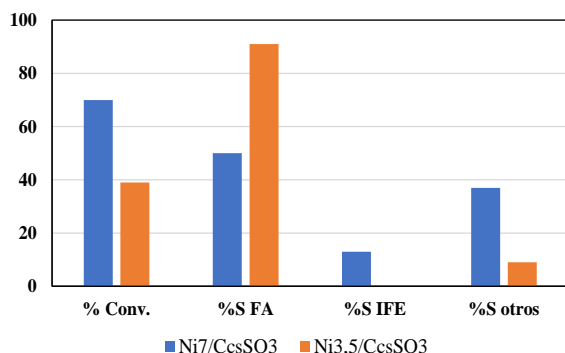


Figura 2: Resultados de conversión de FF y selectividad a 120°C, 10 bar de PH_2 , 30 mL de isopropanol y 0,25 g de catalizador.

$\text{Ni}_7/\text{CcsSO}_3$, se pudo observar la formación de otro de los productos de interés, IFE.

Conclusiones

Fue posible sintetizar un catalizador ($\text{Ni}_7/\text{CcsSO}_3$) de bajo costo con aplicación prometedora en la conversión de FF en productos de mayor valor agregado. Para las condiciones de reacción utilizadas, se obtuvo una conversión del 70% y la siguiente distribución de productos: 50% de FA y 13% IFE, ambos productos de interés.

Este estudio resulta el puntapié para continuar trabajando en la optimización de la reacción y la fase activa, con la meta de mejorar la selectividad a los productos de interés.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la UNLP, por ANPCyT y por la UNNOBA. Los autores agradecen a la Dra. L. Barbelli y a la Lic. D. Latorre por los ensayos de caracterización.

Referencias

- [1] M. Song, Ch. Qiu, P. Ma, J. Zhong, Z. Zhang, W. Fang, W. Song, J. Fan, W. Lai; *Renew. Energy* 212 (2023) 468–477.
- [2] Q. Cao, J. Guan, G. Peng, T. Hou, J. Zhou, X. Mua; *Catal. Commun.* 58 (2015) 76–79.
- [3] M. E. Chiosso, M. L. Casella, A. B. Merlo; *Catal. Today* 372 (2021) 107–114.
- [4] P.A. Lazaridis, S.A. Karakoulia, C. Teodorescu, N. Apostol, D. Macovei, A. Panteli, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafyllidis; *Appl. Catal. B-Environ.* 214 (2017) 1–14.
- [5] B.M. Matsagar, T-H Li, C. Van Nguyen, Md. S. A. Hossain, T. Ahamad, Y-P Li, K. C.-W. Wu; *Ind. Crop. Prod.* 195 (2023) 116390.
- [6] M.E. Chiosso, M.L. Casella, A.B. Merlo. *Latin Am. Appl. Res.* 53 (1) (2023) 19.