

CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS EN KEROLITA PARA LA HIDROGENACIÓN DEL FURFURAL EN FASE GAS

C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, F. Franco, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres

¹ Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de teatinos, 29071 Málaga, España
carmenpjg@uma.es

La biomasa está adquiriendo un papel fundamental para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos. La hemicelulosa tiene un alto potencial ya que su hidrólisis y deshidratación de la xilosa resultante pueden dar lugar a furfural. Actualmente, su hidrogenación a alcohol furfurílico consume la mayor parte del furfural producido; este proceso catalítico se lleva a cabo usando catalizadores basados en cromita de cobre, pero la toxicidad del cromo ha impulsado el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. Cabe mencionar que también existe la posibilidad de obtener otros productos interesantes como son el 2-metilfurano (MF), el furano o incluso, se puede llegar a la apertura del anillo furánico. En bibliografía se han propuesto catalizadores metálicos sin cromo, a base de Cu o Ni, activos y selectivos hacia los productos de reacción antes mencionados, en función de las condiciones experimentales y del binomio fase activa - soporte.

En el presente trabajo se ha sintetizado por el método de coprecipitación-deposición una familia de catalizadores metálicos de Cu soportado en kerolita, un mineral de la familia de las arcillas, los cuales se han denotado como K-xCu (donde x es el porcentaje de Cu = 5-30%), que se sometieron a calcinación y reducción para obtener los diferentes catalizadores metálicos. Además, se ha evaluado la influencia de la adición de promotores (CeO₂ y ZnO) en la etapa de síntesis, sobre el comportamiento catalítico con el fin de obtener catalizadores estables y selectivos. La hidrogenación de furfural en fase gas se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, con flujo de H₂ 10 mL min⁻¹, utilizándose como alimento una disolución de furfural en ciclopentilmetiléter (5 vol%), inyectándose con una bomba de HPLC. Los productos obtenidos se analizaron por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama. Las muestras se han caracterizado por diferentes técnicas: DRX, XPS; TEM, titulación con N₂O, adsorción de N₂, entre otras.

En los difractogramas de rayos X de los catalizadores se pueden observar dos señales a 2θ = 43.4 y 50.4 ° asignadas al Cu metálico “Figura 1”. La intensidad de estos picos se incrementa con la carga de cobre, como era de esperar. Cuando se incorpora los promotores, la intensidad de estos picos disminuye, al hacerlo el tamaño de las partículas metálicas. El cobre metálico superficial ha sido determinado por valoración de N₂O, los resultados obtenidos muestran que la dispersión de Cu⁰ disminuye conforme aumenta el contenido en cobre en el catalizador, desde un 52% para el K-5Cu hasta un 2% para el K-30Cu. A partir de los datos de XPS, se ha corroborado que tras el proceso de reducción las muestras se encuentran reducidas, ya que en la señal Auger del Cu_{LMN} la principal contribución es la del Cu⁰ (918.3-918.8 eV). La influencia del contenido en cobre en la catálisis juega un papel importante ya que los valores de conversión de furfural aumentan conforme aumenta el contenido en cobre, desde un 5% para el K-5Cu hasta un 90% para el K-15Cu tras 5 h de reacción, sin embargo, para contenidos por encima del 15% los valores de conversión no mejoran, incluso son un poco inferiores (entorno al 85 % tras 5 h). Con respecto a los productos obtenidos, el alcohol furfurílico y el 2-metilfurano han sido los únicos productos detectados, favoreciéndose la formación de alcohol furfurílico con la adición de promotores “Figura 2”.

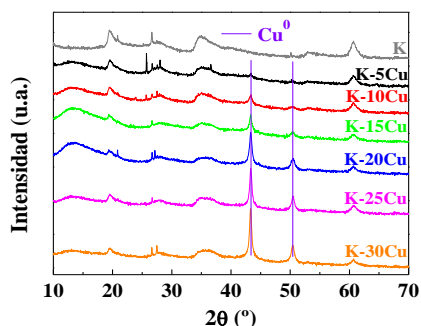


Figura 1-. DRX de los catalizadores K-xCu reducidos

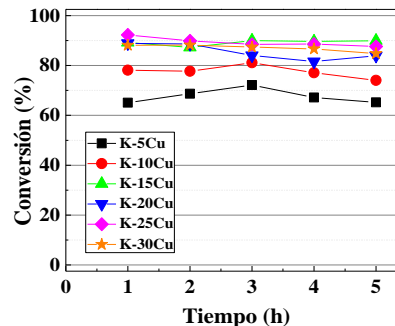


Figura 2-. Conversión del furfural para los catalizadores K-xCu a 210°C.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-64226-C3-3-R), a la Junta de Andalucía (Proyecto: RNM-1565) y a los Fondos FEDER de la Unión Europea por la financiación recibida.