



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

Póster

## Catalizadores de nitruro de níquel soportados en una sílice comercial para la hidrogenación selectiva de furfural en fase gaseosa

Carmen Pilar Jiménez Gómez<sup>1\*</sup>, Juan A. Cecilia buentado<sup>1</sup>, Chiara Depilippi<sup>2</sup>, Pedro Maireles Torres<sup>1</sup>, Cristina Giordano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Queen Mary University of London, SBCS (United Kingdom)

\*Autor principal: carmenpjg@uma.es

### 1. Introducción

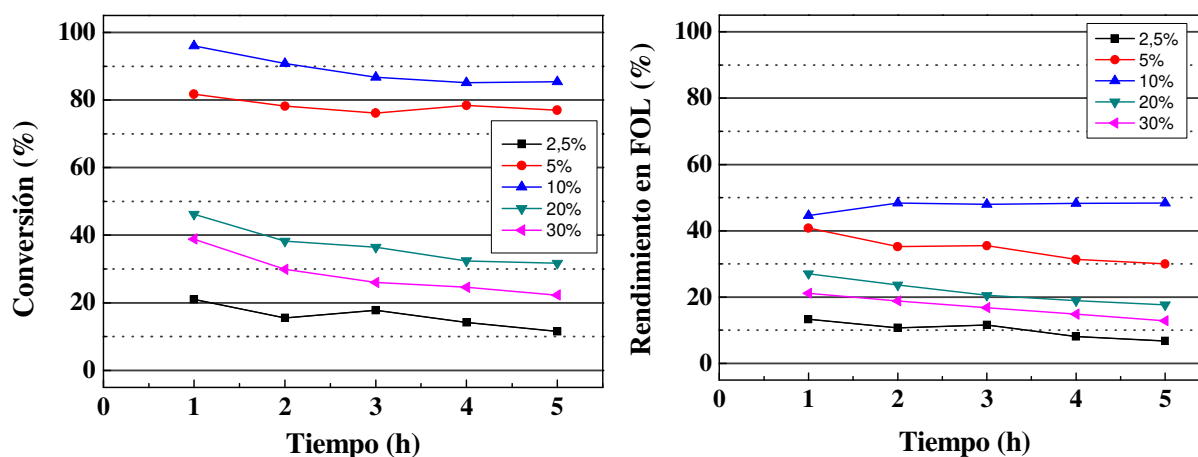
En las últimas décadas, el crecimiento del consumo mundial de energía, el agotamiento de las reservas de petróleo y las preocupaciones ambientales han incrementado el interés en el desarrollo de alternativas a los combustibles fósiles. En este sentido, los recursos de carbono no fósiles están adquiriendo un papel fundamental para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos a partir de diferentes materias primas disponibles<sup>1</sup>. La biomasa lignocelulósica es el recurso de carbono no fósil más abundante y económico, y puede no competir con la cadena alimentaria, considerándose la fuente de carbono más sostenible<sup>2,3</sup>. Concretamente, la hemicelulosa tiene un alto potencial, ya que tras su hidrólisis y la deshidratación de la xilosa resultante se puede obtener furfural<sup>2</sup>, que es una importante molécula plataforma<sup>3</sup>. Actualmente, la hidrogenación de furfural permite la producción de una amplia gama de productos químicos de alto valor añadido: alcohol furfúrico (FOL), 2-metilfurano (MF) y furano, entre otros. Por ejemplo, FOL es un producto químico importante para la fabricación de resinas de fundición con excelentes propiedades químicas, térmicas y mecánicas, mientras que el furano se utiliza para la síntesis de heterociclos. Este proceso catalítico se lleva a cabo usando catalizadores metálicos, principalmente basados en cromita de cobre; sin embargo, la toxicidad del cromo ha impulsado el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. 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. Los carburos y nitruros de metales de transición presentan una estructura electrónica similar a la de algunos metales nobles y, por lo tanto, se espera que posean actividades catalíticas similares a las de los metales del grupo del platino<sup>4</sup>. El nitruro de níquel soportado en carbono muestra, en la hidrogenación de varias moléculas orgánicas, una conversión similar a la del níquel soportado, pero con un patrón de selectividad diferente. En nuestro caso, se ha cambiado el soporte de carbón por una sílice comercial para estudiar su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa, donde los catalizadores basados en níquel exhiben un alto poder hidrogenante, pero con una baja selectividad, dando lugar a un amplio espectro de productos hidrogenados.

### 2. Experimental

Nanopartículas homogéneas y bien definidas de nitruro de níquel/Ni pueden prepararse mediante un proceso sol-gel modificado denominado *urea glass route* (UGR)<sup>5</sup>. Con esta metodología se ha preparado una serie de catalizadores con diferentes cargas de níquel (2.5-30% en peso) soportados en una sílice comercial, siguiendo el método descrito por Cristina Giordano y col.<sup>5</sup>

### 3. Resultados y discusión

La identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X ha permitido corroborar la formación de nanopartículas de  $\text{Ni}_3\text{N}$ , y en algunos casos se ha detectado la presencia de níquel metálico. Además, el análisis químico elemental y los datos XPS han confirmado la formación de la fase de nitruro de níquel. El estudio de su comportamiento catalítico revela que los catalizadores con una carga del 5-10% en peso de Ni exhiben una mayor estabilidad, manteniendo valores de conversión de furfural superiores al 75% después de 5 h de reacción a  $170^\circ\text{C}$ , y los principales productos detectados fueron el alcohol furfúrico (hidrogenación) y el furano (decarbonilación) (Figura 1). Esto nos indica que hay dos tipos de sitios activos presentes en la superficie del catalizador. Cabe destacar la alta actividad catalítica de esta familia de catalizadores, ya que exhiben unos resultados mejores que los catalizadores de  $\text{Cu-ZnO}^6$ , incluso disminuyendo la temperatura de reacción y la relación molar  $\text{H}_2/\text{furfural}$ , y aumentando la concentración de furfural y los valores de WHSV. Las condiciones experimentales se han optimizado para lograr el máximo rendimiento en el producto objetivo, pero conservando una alta actividad y estabilidad. Los catalizadores frescos y usados mediante diferentes técnicas físico-químicas para elucidar las correspondientes relaciones estructura-actividad-estabilidad.



**Figura 1.** Conversión de Furfural (izquierda) y rendimiento en FOL (derecha) de los catalizadores de  $\text{Ni}_3\text{N-SiO}_2$  con diferentes cargas de Ni en función del tiempo de reacción (Condiciones experimentales:  $T_R = 170^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}} = 75$  mg, Flujo de  $\text{H}_2 = 10$  ml  $\text{min}^{-1}$ , Flujo alimento =  $4.6$  mmol $_{\text{FUR}}$   $\text{h}^{-1}$ ).

### 4. Conclusiones

El catalizador de  $\text{Ni}_3\text{N-SiO}_2$  con una carga del 10% de Ni presenta los mejores resultados, obteniéndose una conversión del 85% después de 5 h de reacción. Además, se observa que el catalizador se mantiene estable a lo largo del tiempo de reacción. A  $170^\circ\text{C}$  se obtienen rendimientos en FOL y furano del 50 y 30%, respectivamente. Sin embargo, cuando aumentamos la temperatura hasta  $230^\circ\text{C}$ , el patrón de selectividad cambia, ya que a altas temperaturas se ve favorecida la formación de furano.

### Referencias

- G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Chem. Rev. 106 (2006) 4044–4098.
- S.G. Wettstein, D. Martin Alonso, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, Curr. Opin. Chem. Eng. 1 (2012) 218–224.
- R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 1144–1189.
- W. Yao, P. Makowski, C. Giordano, F. Goettmann, Chem. - A Eur. J. 15 (2009) 11999–12004.
- G. Clavel, V. Molinari, A. Kraupner, C. Giordano, Chem. - A Eur. J. 20 (2014) 9018–9023.
- C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, D. Durán-Martín, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, J. Catal. 336 (2016) 107–115.