

Nanoesferas porosas de SiO₂ dopadas con Zr y su uso en procesos catalíticos *one-pot* para la obtención de productos de alto valor añadido desde furfural.

R. Maderuelo-Solera^{*a}, S. Richter^b, C.P. Jiménez-Gómez^a, C. García-Sancho^a, F.J. García-Mateos^c, J.M. Rosas-Martínez^c, R. Moreno-Tost^a, J.A. Cecilia^a, P. Maireles-Torres^a

^a Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29010 Málaga, España.

^b Institute for Organic Chemistry III/ Macromolecular Chemistry, Ulm University, Albert Einstein Allee 11, 89081 Ulm, Alemania.

^c Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29010 Málaga, España.

* rocioms@uma.es

Hoy en día, la biomasa es una de las alternativas más sostenibles para la obtención de productos de alto valor añadido, muchos de los cuales se siguen produciendo mediante procesos contaminantes y poco respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, la deshidratación de azúcares C5 permite obtener furfural (FUR), uno de los principales compuestos químicos derivados de la biomasa. La mayor parte de la producción actual de FUR se destina a la producción de alcohol furfúrico (FOL), pero este proceso tiene el inconveniente del uso de catalizadores basados en cromo, cuyos compuestos son conocidos por su alta nocividad. Es por ello que el desarrollo de catalizadores más respetuosos con el medio ambiente es tan importante.

En el presente trabajo, se ha estudiado la modificación de nanoesferas porosas de SiO₂ con diferente proporción de Zr para obtener catalizadores con relaciones molares Si/Zr entre 2.5 y 30. Estos materiales se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y desorción termoprogramada de piridina y 2-6-dimetilpiridina. La caracterización de estos catalizadores revela que la incorporación de una alta proporción de Zr favorece la formación de sitios ácidos de Lewis, implicados en los procesos de hidrogenación por transferencia catalítica, mientras que la baja acidez de Brønsted promueve la reacción de deshidratación, de tal manera que es posible obtener una amplia gama de productos a partir del FUR mediante reacciones consecutivas, como el alcohol furfúrico (FOL), isopropil furfural éter (IpFE), levulinato de isopropilo (IpL) y γ -valerolactona (GVL) en un rango de temperatura de 110-170 °C, después de 1-6 h de reacción.

Los ensayos catalíticos muestran que el aumento de la acidez mejora la conversión del FUR, obteniéndose tanto isopropil furfural éter como levulinato de isopropilo en mayor proporción, a la menor temperatura de reacción (110°C). Sin embargo, se obtiene un mayor rendimiento de FOL y GVL cuando la temperatura es de 170°C. Cabe destacar que la proporción de productos no detectados aumenta cuando disminuye la relación molar Si/Zr en los catalizadores y se aumenta la temperatura, debido a la polimerización del propio FUR y FOL en presencia de sitios ácidos.

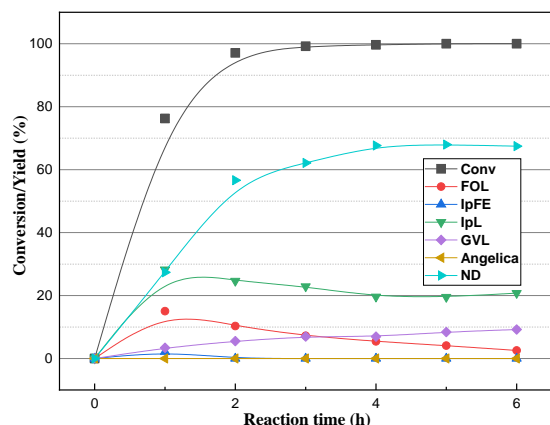


Figura 1. Cinética de la conversión de FUR y rendimientos de los productos obtenidos. Catalizador SZN Si/Zr 5 a 170°C.

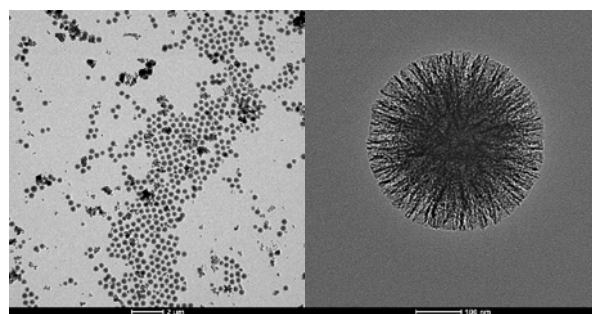


Figura 2. Imágenes de TEM de los catalizadores SZN 20 a escalas de 5 µm y 100 nm, respectivamente.

Agradecimientos Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-94918-B-C44), los fondos FEDER (Unión Europea) (UMA18-FEDERJA-171) y la Universidad de Málaga. C.P.J.G. y C.G.S. agradecen a la Junta de Andalucía y a los fondos FEDER, respectivamente, sus contratos postdoctorales.

