

OBTENCIÓN DE ALCOHOL FURFURÍLICO A PARTIR DE FURFURAL SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO

Furfuryl Alcohol Obtention from Furfural over Platinum supported Catalysis.

RESUMEN

Se estudió la hidrogenación del furfural sobre catalizadores Pt/TiO₂, Pt/Nb₂O₅, Pt/SiO₂ y Pt/Al₂O₃. Los productos se analizaron por Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas. Catalizadores Pt/TiO₂, Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ presentaron alta selectividad al alcohol furfurílico, Pt/Al₂O₃ mostró alta selectividad al 2-furaldehído dietilacetil, producto secundario, debido a la acidez del soporte (γ -alumina) y el solvente etanol. Se obtuvo alta conversión con Pt/TiO₂ y mejor comportamiento en catalizadores reducidos a alta temperatura (HTR). Pero Pt/Al₂O₃, reducido a baja temperatura (LTR) mostró altos valores de conversión, porque la reacción es gobernada por acidez del soporte y no por la reacción de reducción.

PALABRAS CLAVES: Alcohol furfurílico, Actividad catalítica, Furfural, Hidrogenación.

ABSTRACT

Furfural hydrogenation over Pt/TiO₂, Pt/Nb₂O₅, Pt/SiO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts has been studied. Products were analyzed by Gas Chromatography – Mass Spectrometry system. Pt/TiO₂, Pt/SiO₂ and Pt/Nb₂O₅ catalysts were highly selective to furfuryl alcohol, the Pt/Al₂O₃ catalyst showed high selectivity towards 2-furaldehyde diethylacetal (secondary product); due support acidity (γ -alumina) and ethanol solvent. Highly conversion was obtained with Pt/TiO₂ and better behavior in catalysts reduced at high temperature (HTR). However Pt/Al₂O₃ catalysts reduced at low temperature (LTR) show highly values of conversion because the reaction is governed by support acidity and not by the reduction reaction.

KEYWORDS: Furfuryl Alcohol, Catalytic activity, Furfural, Hydrogenation.

HUGO ALFONSO ROJAS

Ph.D. En Química
Director Grupo de Catálisis UPTC
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia.
hurojas@udec.cl

GLORIA BORDA GUERRA

Ph.D. En Química
Cooinvestigador Grupo de Catálisis
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia.
gborda98@hotmail.com

JULIE JOSEANE MURCIA

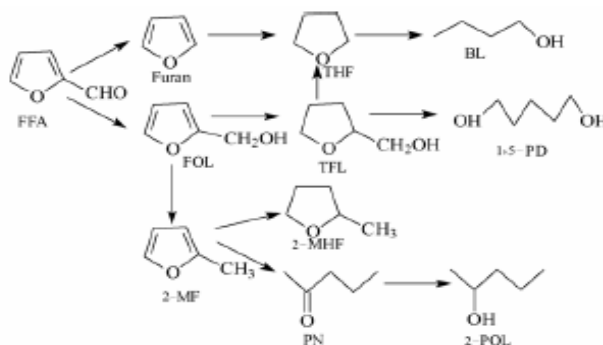
Químico de Alimentos
Joven Investigadora Grupo de
Catálisis
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia.
juliejoseane@yahoo.es

PATRICIO REYES NUÑEZ

Ph.D. En Química
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad de Concepción,
Concepción, Chile.
preyes@udec.cl

1. INTRODUCCIÓN

El furfural (2-furancarbaldehído), es un compuesto químico de gran utilidad en la industria de fragancias, se obtiene en el proceso de hidrólisis ácida de residuos de celulosa y calentamiento en solución acuosa de HCl [1]. A partir de la hidrogenación del furfural es posible obtener compuestos químicos de notable importancia, como el furfurilalcohol, 2-metilfurano y tetrahydrofurano. Sin embargo el catalizador utilizado juega un papel determinante en la selectividad de esta reacción, la ruta de reacción convencional se muestra en la figura 1 [1,2].



FFA, furfural; FOL, furfuryl alcohol; TFL, tetrahydrofurfuryl alcohol; BL, n-butanol; 1,5-PD, 1,5-pentanodiol; PN, 2-pentanona; 2-MHF, 2-methyltetrahydrofurano; 2-MF, 2-metilfurano; 2-POL, 2-pentanol.

Los productos de hidrogenación del furfural tienen diversos usos en la industria, así por ejemplo el 2-metilfurano, es un intermediario importante en prácticas industriales de química fina, usado para la síntesis de pesticidas de crisantemo, intermediario en la industria farmacéutica y de perfumes [3]. El tetrahydrofurano se

usa principalmente como material crudo para fibras expandibles y elastómeros de poliuretano y como solvente (este es un gran agente disolvente para resinas naturales y sintéticas).

El furfural alcohol (2-furanmetanol), es uno de los productos de reacción más importantes, tiene diversas aplicaciones en la industria, como un intermediario químico en la manufactura de lisina, vitamina C, lubricantes, agentes dispersantes y plastificantes [1-4]. Es usado principalmente para la producción de resinas, también para elaborar fibras sintéticas, para homogenizar arenas de fundición usadas en la producción de moldes de metal colado y morteros resistentes a la corrosión; también para el laminado de resinas para equipos con fibra de vidrio. Se usa como diluyente no reactivo para resinas epóxicas, modificador de fenoles y resinas de urea, en solventes, producción de alcohol tetrahidrofurfurílico; se emplea en la producción de resinas líquidas para tuberías de sanitarios, química farmacéutica y otras síntesis químicas [3,4,7].

La obtención convencional del alcohol furfurílico se realiza por hidrogenación del furfural que puede efectuarse tanto en fase líquida como en fase vapor [4,6]. La reacción en fase líquida sucede con actividad moderada hacia el alcohol furfurílico sobre cromita de cobre (Cu-Cr), siendo este el método de obtención más empleado. La reacción ocurre a altas presiones y temperaturas elevadas. El gran inconveniente de la cromita de cobre usada como catalizador, es su toxicidad, debido a que provoca una contaminación ambiental severa al ser desechado después de la reacción [4,7].

Por este motivo es de gran interés el diseño de catalizadores que posean una gran actividad en dicha reacción y que además disminuyan riesgos para el medio ambiente. Se han reportado diversos catalizadores altamente selectivos [2]; entre los cuales están cobre soportado en carbono; Raney níquel; aleaciones amorfas de níquel; óxidos mixtos cobre-zinc dopados con Al, Mn y hierro; de igual manera los complejos homogéneos de Rh, Ru y Pt [2].

El platino se ha usado como catalizador para hidrogenación del furfural desde 1923, comúnmente soportado sobre un óxido activo. También se han usado otros metales nobles, aunque en muchos casos presentan también una alta selectividad hacia reacciones secundarias como hidrogenólisis de enlaces C-O, descarboxilación, hidrogenación de anillos furano y apertura de anillos [2]. En algunos sistemas catalíticos las propiedades del platino pueden estar fuertemente influenciadas por el efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction) entre la fase metálica y la monocapa del óxido de metal de transición, y por el efecto SOOI (Strong Oxide Oxide Interaction) entre el óxido del metal de transición y el óxido usado como soporte [5]. Esto permite modificar la actividad y selectividad del

catalizador metálico en un amplio rango para seleccionar el óxido soportado apropiado. Es posible la formación de fracciones de monocapas del óxido del metal de transición y/o pequeñas islas conteniendo solo algunas capas moleculares de espesor, lo que permite acortar la distancia entre el catión del metal de transición (de propiedadesceptoras determinadas por el óxido soportado primario) y el átomo del metal, así se favorece una adsorción bidentada de una molécula de un aldehído $\alpha\beta$ -insaturado (la interacción del átomo de oxígeno, desde su grupo carbonilo con un ion de un metal de transición y del enlace C=C con un átomo de metal noble) permiten la hidrogenación de un grupo carbonilo [2].

En este trabajo se estudia la preparación de catalizadores que resulten efectivos, selectivos y con bajo impacto ambiental para la hidrogenación del furfural, a fin de obtener principalmente alcohol furfurílico. Para la preparación de los catalizadores se seleccionó el platino, teniendo en cuenta las propiedades químicas que lo hacen favorable para reacciones de hidrogenación. Se usaron como soportes óxidos metálicos (TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 y Al_2O_3), para establecer el efecto del soporte sobre la hidrogenación furfural. Actualmente se reconocen diversos trabajos de investigación acerca de este tema, usando diferentes catalizadores, sin embargo es escasa la información que se reporta sobre de la hidrogenación del furfural sobre catalizadores Pt/ Nb_2O_5 .

1. EXPERIMENTAL

1.1. Preparación de los catalizadores

Todos los catalizadores se prepararon por el método de impregnación, se usaron como soportes sílica (SiO_2) Syloid-266 (Grace Davidson; $S_{\text{BET}} = 280\text{m}^2\text{g}^{-1}$), Titania Degussa (TiO_2) P-25, γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y óxido de niobio (Nb_2O_5) Merck 99%. Cada uno de los soportes se impregnó con 1% de Platino utilizando como precursor metálico una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Panreac 99%. Previo a la impregnación, los soportes se sometieron a secado en flujo de aire durante 6 horas. La impregnación se llevó a cabo en un rotaevaporador Heidolph Laborota 4011, durante 4 horas a temperatura de 343 K. El material así obtenido se llevó a sequedad para eliminar el exceso de solvente. Finalmente los catalizadores se sometieron a calcinación a una temperatura de 573 K, durante 12 horas.

Los catalizadores fueron reducidos en atmósfera de hidrógeno a alta o baja temperatura (HTR 773 K y LTR 473 K respectivamente), previo a su utilización en las reacciones de hidrogenación y a su caracterización.

1.2. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por Difracción de Rayos X (XRD), usando radiación Cu

$K\alpha$, en un equipo X-Pert Pro-Panalytical. Igualmente se usó Adsorción de Nitrógeno a 77 K para determinar la superficie específica de todos los catalizadores y se calculo con el uso del metodo BET, para lo cual se uso un equipo Micromeritics ASAP 2010.

1.3. Evaluación de la actividad catalítica

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor tipo batch, a temperatura de 343 K y presión de 4.82 bar, con una duración de 5 horas. Para las reacciones se usó una solución de furfural 98% Merck 0.1M en heptano/etanol 50:50. El seguimiento de los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases (GC), en un equipo Varian 3400, con una columna HP-Wax (30m, 0.53 mm, 1.0 mm). Los análisis GC se realizaron haciendo uso de un detector de ionización de flama (FID), con He como gas de arrastre. Adicionalmente se realizaron estudios en el sistema GC-MS (Gas Chromatography- Mass Spectrometry) para identificar los productos de reacción, en un equipo Saturn 2000.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

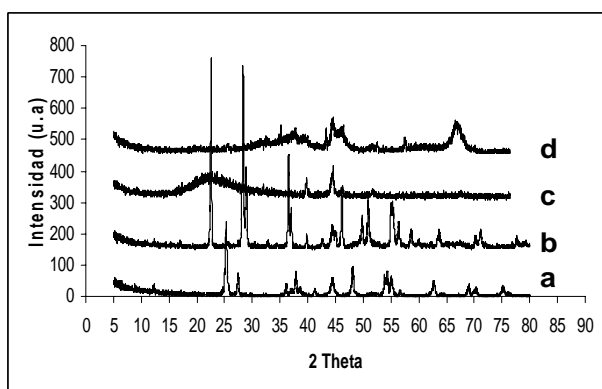


Figura 2. DRX para catalizadores de Pt soportado reducidos a alta temperatura (HTR). a. Pt/TiO₂; b. Pt/Nb₂O₅; c. Pt/SiO₂; d. Pt/Al₂O₃.

Los estudios por Difracción de Rayos X (Figura 2) mostraron esencialmente las líneas características de los soportes cristalinos niobia y la titanía. En este ultimo, la presencia de la fase anatasa y en menor proporción rutilo, fueron detectadas. Así mismo fue posible detectar una línea de muy baja intensidad característica del platino en la posición 2θ de 42 [8] para catalizadores soportados en niobia y sílice. De igual manera los resultados de DRX, indican que el platino puede estar en forma de Pt⁰, en los catalizadores analizados, sin embargo en el catalizador Pt/TiO₂, reducido a alta temperatura (HTR), fue identificada la posible presencia del compuesto PtTi₃, lo que evidencia la fuerte influencia del efecto SMSI en este catalizador.

De acuerdo a los resultados de superficie específica, que se resumen en la tabla 1, puede observarse que las superficies específicas de los catalizadores para un soporte dado, son muy similares y próximas al valor de la superficie del soporte, indicativo que la introducción del componente metálico, prácticamente no afecta la porosidad de este. Tampoco la temperatura de reducción del catalizador tiene efecto en la superficie, lo que sugiere que los tratamientos térmicos a los que fue sometido el soporte en su proceso de calcinación, se realizó a temperaturas superiores a 500°C.

Catalysts	S_{BET} , m ² g ⁻¹
Pt/TiO ₂ LTR	55
Pt/TiO ₂ HTR	54
Pt/SiO ₂ LTR	282
Pt/SiO ₂ HTR	278
Pt/Al ₂ O ₃ LTR	192
Pt/Al ₂ O ₃ HTR	189
Pt/Nb ₂ O ₅ LTR	8.4
Pt/Nb ₂ O ₅ HTR	8.4

Tabla 1. Superficie Específica (S_{BET} , m²g⁻¹).

Puede observarse que los catalizadores Pt/TiO₂, Pt/SiO₂ y Pt/Al₂O₃, son superficies mesoporosas. El catalizador Pt/TiO₂, tiene menor superficie específica, comparado con Pt/SiO₂ y Pt/Al₂O₃, se esperaría menor actividad, pero este catalizador es más activo debido a que el tratamiento de reducción ocasiona que se cree un número de sitios de Pt más activos cuando esta soportado en materiales parcialmente reducibles (TiO₂). Aunque los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂ tienen una superficie específica superior, la reacción para el primer catalizador se encuentra gobernada por sitios ácidos y para el segundo la no existencia del efecto SMSI, hace que este catalizador tenga menor capacidad hidrogenante y por tanto una actividad menor. Para el caso del catalizador Pt/Nb₂O₅, la superficie específica es muy baja comparada con los demás catalizadores, dado que la niobia presenta una porosidad muy baja; sin embargo el efecto SMSI también le permite a este catalizador ofrecer una actividad catalítica favorable.

La tabla 2, resume los resultados de conversión y selectividad a un tiempo de reacción de 1h y la actividad inicial y el TOF (Turn Over Frequency) para los catalizadores estudiados.

Se observa que los catalizadores reducidos a alta temperatura (HTR) presentan mayor nivel de conversión con excepción del catalizador Pt/Al₂O₃ HTR que mostró

una conversión menor que su contraparte LTR. Esto se explica en función de dos efectos: una reducción incompleta del metal a baja temperatura de reacción, lo que permite la existencia simultánea de especies Pt^0 y $Pt^{\delta+}$ y de la acidez originada en el catalizador, pues la alúmina retiene fuertemente iones cloruro (Cl) provenientes del H_2PtCl_6 , los cuales no son eliminados en las etapas de calcinación y reducción. Por lo tanto, en estos catalizadores, la competencia con las reacciones laterales catalizadas por sitios ácidos afecta significativamente la actividad.

Catalizador	Conv. %	Act. In. ($\mu\text{mol/s.g cat}$)	TOF (s^{-1})	Selectividad %	
				Alcohol Furfurílico	Otros
Pt/TiO ₂ HTR	25.7	1.0	0.12	100	0
Pt/TiO ₂ LTR	19.0	0.7	0.05	100	0
Pt/Nb ₂ O ₅ HTR	10.2	0.4	0.37	100	0
Pt/Nb ₂ O ₅ LTR	9.5	0.2	0.38	100	0
Pt/SiO ₂ HTR	5.1	0.07	0.007	100	0
Pt/SiO ₂ LTR	3.4	0.05	0.005	100	0
Pt/Al ₂ O ₃ HTR	16.1	0.6	0.01	85	15
Pt/Al ₂ O ₃ LTR	24.2	0.9	0.02	67	33

Tabla 2. Conversión, actividad inicial, TOF (s^{-1}) y selectividad a 1 hora de reacción.

Los catalizadores con mayor conversión son los soportados en TiO₂, con valores de 25.8% y 19.1% para los catalizadores HTR y LTR respectivamente; seguido del catalizador Pt/Al₂O₃ donde se observan valores de conversión cercanos al catalizador Pt/TiO₂; por otra parte los catalizadores que exhiben menor conversión son los de Pt/SiO₂. En ellos está ausente el efecto SMSI y tienen una escasa acidez superficial.

En los catalizadores Pt/TiO₂ y Pt/SiO₂ HTR se observaron mayores valores TOF, lo que indica que a temperaturas altas se transforman mayor cantidad de moléculas por sitio activo, en especial para el catalizador Pt/TiO₂ favorecido por el efecto SMSI. Entre los catalizadores Pt/Nb₂O₅ HTR y LTR, no se evidencia una diferencia muy notable en los valores TOF, sin embargo se esperaría un mayor valor en el catalizador HTR, como consecuencia del efecto SMSI, aunque comparado con los demás catalizadores analizados, los catalizadores soportados en niobia, tienen sitios mucho más activos. El catalizador Pt/Al₂O₃ HTR, presenta un valor TOF, menor al catalizador LTR, lo que sugiere una fuerte influencia de la acidez del soporte.

En el catalizador Pt/Al₂O₃ se observó la producción de 2-furaldehído dietilacetal, para el catalizador reducido a alta temperatura se observó una selectividad del 85%

para el alcohol furfurílico y el catalizador LTR mostró un 67% de selectividad hacia el producto de interés.

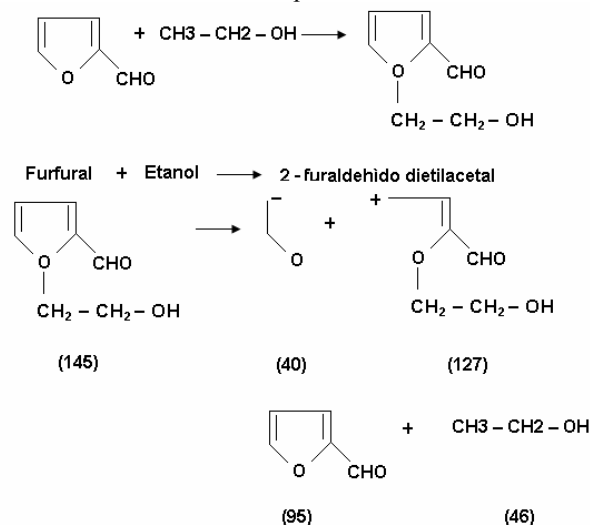


Figura 3. Formación del 2-furaldehído dietilacetal, producto secundario de la hidrogenación del furfural sobre catalizadores Pt/Al₂O₃ HTR y LTR

La formación del acetal se deriva de la presencia de un alcohol, el etanol, que se encuentra en la solución de furfural, donde se usó como solvente mezclado con heptano en relación 1:1, dadas las características favorables que presentó esta mezcla para la disolución del furfural, que no resulta fácilmente soluble. Adicionalmente la formación del 2-furaldehído dietilacetal (Figura 3), se ve favorecida por una catálisis ácida proveniente de la alúmina.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Todos los catalizadores analizados en este trabajo presentan una alta selectividad hacia el alcohol furfurílico para la reacción de hidrogenación del furfural. El catalizador Pt/TiO₂ presentó un alto nivel de conversión, actividad inicial favorable y selectividad del 100% hacia el producto de interés. El catalizador Pt/SiO₂ mostró los resultados de actividad catalítica menos importantes. El catalizador Pt/Nb₂O₅ presenta un comportamiento catalítico con valores de conversión, actividad y selectividad cercanos al catalizador Pt/TiO₂, debido principalmente al efecto SMSI que se presenta en estos dos catalizadores. El catalizador Pt/Al₂O₃, presenta una baja selectividad hacia el alcohol furfurílico, debido a la formación de productos de hidrogenación secundarios (acetales), este comportamiento se explica debido a la alta acidez del soporte que se ve favorecida por la adsorción de iones cloruro provenientes del precursor metálico.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.S. Rao, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Furfural hydrogenation over carbon-supported copper, *Catal. Lett.* Vol.60, pp. 51–57, 1999.
- [2] J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska, Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Applied Catalysis A: General*. Vol. 233, pp.171–182. 2002.
- [3] H. Zheng, Y. Zhua, B. Teng, Z. Bai, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.246, p.p 18–23, 2006.
- [4] B Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Communications* Vol.4. pp. 287–293, 2003.
- [5] H. Li, S. Zhang, H. Luo, A Ce-promoted Ni–B amorphous alloy catalyst (Ni–Ce–B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol, *Materials Letters* Vol. 58, pp.2741–2746, 2004.
- [6] L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi, K. Iwatani, Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids, *Applied Catalysis A: General* Vol. 171, pp. 117-122, 1998.
- [7] J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang, Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu–Ca/SiO₂ catalyst, *Catalysis Communications* Vol.6, pp. 633–637, 2005.
- [8] [Online].Available:<http://www.geo.arizona.edu/xtal/group/links.htm>. Card Number 3719.