

VALORIZACIÓN DE FURFURAL HACIA PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO CON ARCILLAS PILAREADAS CON ZrO_2 O Al_2O_3

Salima Es Sih¹, Juan Antonio Cecilia¹, Cristina García-Sancho¹, Francisco Franco-Duro¹, Ramón Moreno-Tost¹, Pedro Maireles-Torres¹

¹ *Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Málaga 29071, España*

e-mail del autor principal : jacecilia@uma.es

El agotamiento de los combustibles fósiles ha dado lugar a la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía y productos químicos. De las potenciales fuentes, la biomasa lignocelulósica se ha perfilado como una alternativa interesante por su alta disponibilidad y bajo coste. Centrándonos en la fracción hemicelulosa, la hidrólisis de esta fracción da lugar a sus respectivos monómeros, principalmente xilanos, que pueden deshidratarse con el uso de catalizadores ácidos, obteniéndose furfural.

El furfural se considera un producto muy valioso ya que se pueden obtenerse una amplia gama de productos valiosos a partir de diferentes reacciones. En el caso de las reacciones de hidrogenación, el furfural se puede hidrogenar para formar alcohol furfúrico utilizando un catalizador de Lewis. Este compuesto muestra un gran interés ya que se utiliza en el campo de los polímeros. Sin embargo, la coexistencia de acidez de tipo Lewis y Brønsted puede dar lugar a una serie de reacciones en cadena donde se obtengan diversos productos de interés comercial entre los que podemos destacar los levulinatos de alquilo o la γ -valerolactona.

En el presente estudio, se seleccionaron dos esmectitas (montmorillonita y saponita) para incorporar polioxocaciones de Al y Zr para formar arcillas pilareadas, donde dichos pilares son de Al_2O_3 o ZrO_2 . Estos materiales se han caracterizado por difracción de rayos X, adsorción-desorción termoprogramada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o espectroscopía de infrarrojos o desorción termoprogramada de amoníaco.

Los datos más representativos de caracterización muestran como las especies de Al_2O_3 y ZrO_2 se insertan entre las láminas de montmorillonita y saponita. Esto causa una delaminación de la estructura laminar de estas esmécticas dando lugar a unas estructuras más desordenadas. La formación de los pilares junto a la delaminación causa que los materiales obtenidos tengan una superficie más alta que las arcillas de partida. A su vez, la incorporación de pilares de Al_2O_3 y ZrO_2 también causa un aumento de la acidez total. En el caso de los materiales con ZrO_2 se observó una mayor proporción de centros de acidez tipo Brønsted que en el caso de los catalizadores con pilares de Al_2O_3 .

Los estudios catalíticos a diferentes temperaturas de reacción mostraron que a baja temperatura se obtiene principalmente alcohol furfúrico y isopropil furfural eter, mientras que a temperatura más alta empieza a observarse levulinato de isopropilo y en algún caso γ -valerolactona. La comparación entre los diversos catalizadores mostró como las arcillas pilareadas con ZrO_2 presentaban una actividad catalítica y se observa una mayor proporción de levulinato de isopropilo y γ -valerolactona. Esto indica que la presencia de los pilares proporciona una mayor actividad catalítica. Al comparar entre las montmorillonita y saponita, los pilares de ZrO_2 parecen ser más activos en la saponita. Esto probablemente se debe a que la saponita es más rica en Mg en su capa octaédrica y los catalizadores básicos también promueven la reacción de transferencia catalítica de hidrógeno (Figura 1).

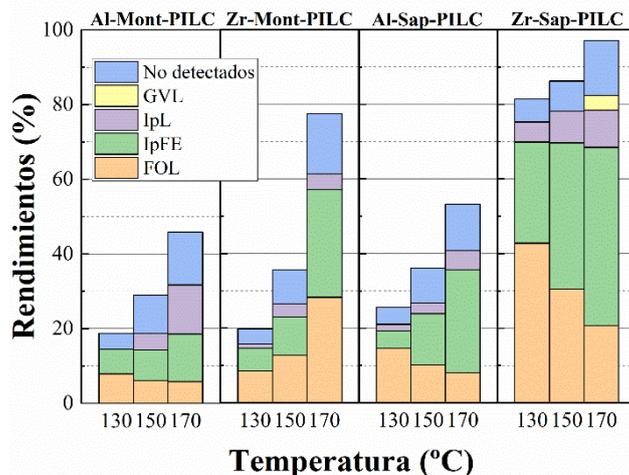


Figura 1. Valorización de furfural en productos de alto valor añadido. Condiciones de reacción: 130-170 °C, 6 h, relación molar i-pOH/furfural = 50, relación en peso furfural/catalizador 1.

El estudio de la cinética de estos catalizadores a 170 °C muestra como la conversión aumenta a medida que se incrementa el tiempo de reacción siendo el catalizador más activo Zr-Sap-PILC, el cual alcanza una conversión casi total tras 6 horas de reacción. En cambio, el catalizador que presenta menos actividad es Al-Mont-PILC. De aquí, se puede deducir que los pilares de ZrO₂ y el uso de saponita son las más adecuadas para alcanzar altos valores de conversión. Con relación al patrón de selectividades, el alcohol furfurílico se forma a tiempos cortos de reacción, tras ello se observa una caída de este y la formación de i-propil furfuril eter, el cual también decae para obtenerse levulinato de isopropilo. Esto implica que tienen lugar una serie de reacciones consecutivas, tal y como se ha indicado en otros estudios anteriores en bibliografía.

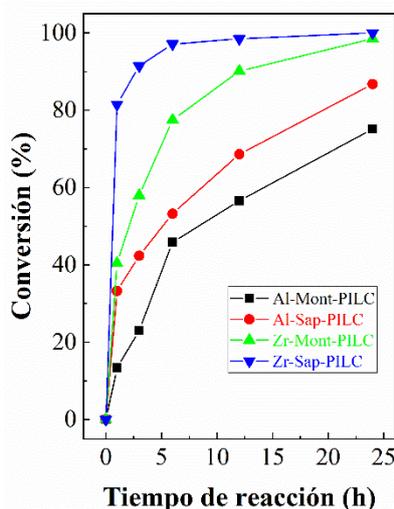


Figura 2. Conversión de furfural en productos de alto valor añadido. Condiciones de reacción: 170 °C, relación molar i-pOH/furfural = 50, relación en peso furfural/catalizador 1.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los fondos FEDER (UMA20-FEDERJA-044 y UMA20-FEDERJA88) y al Ministerio de Ciencias e Innovación (PID2021-122736OB-C42) por su financiación.