

Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de platino soportado en TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 y Al_2O_3

HUGO ALFONSO ROJAS SARMIENTO¹

GLORIA BORDA GUERRA¹

JULIE JOSEANE MURCIA MESA¹

WILLIAM ARLEY SISSA DUEÑAS¹

PATRICIO REYES NUÑEZ²

¹ Grupo de Catálisis (GC-UPTC), Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Resumen

En este trabajo, se estudió la hidrogenación de furfural sobre catalizadores de platino depositado sobre diferentes soportes (TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 y Al_2O_3). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch; el seguimiento de la reacción se realizó a cabo en un cromatógrafo de gases Varián 3400 y los productos de reacción se analizaron usando el sistema Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas (GC Varian 3800 – MS Saturn 2000).

Los catalizadores Pt/TiO_2 (HTR), Pt/SiO_2 (HTR y LTR) y $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ (HTR y LTR) fueron altamente selectivos hacia el 2-furanmetanol (Alcohol Furfurílico); sin embargo, los catalizadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (HTR y LTR) y Pt/TiO_2 (LTR) mostraron también una selectividad importante hacia el 2-furaldehído dietilacetal como producto de reacción secundario. Este comportamiento puede explicarse por la acidez del soporte (g-alumina) en el caso del catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y también por el etanol usado como solvente en la reacción. Se obtuvo una alta conversión en el catalizador Pt/TiO_2 HTR; de igual manera, se observó un mejor comportamiento en los catalizadores reducidos a alta temperatura (HTR). No obstante en los catalizadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ se observó un comportamiento diferente pues los resultados mostraron una mejor conversión, actividad y TOF (Turn over frequency) para el catalizador reducido a baja temperatura (LTR), debido a que la reacción es gobernada por la acidez del soporte y no por la reducción del metal.

Abstract

In this work the furfural hydrogenation was studied on platinum catalysts deposited on different supports (TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 and Al_2O_3). The reactions were carried out in a reactor Batch type, the reaction were followed in a gas chromatograph Varian 3400 and the reaction products were analyzed using the system Gas Chromatography - Spectrometry of Masses (GC Varian 3800 - MS Saturn 2000). The Pt/TiO_2 (HTR), Pt/SiO_2 (HTR and LTR) and $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ (HTR and LTR) catalysts were highly selective towards 2-furanmetanol (Furfurílico Alcohol), nevertheless the $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ catalysts (HTR and LTR) and Pt/TiO_2 (LTR) showed also an important selectivity towards the dietilacetal 2-furaldehído. It is a secondary product of the reaction. This behavior can also explain by the acidity of the support (g alumina) in the case of the $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ catalyst and by the ethanol used as solvent in the reaction. A high conversion in the Pt/TiO_2 HTR catalyst was obtained, the same behaviour was observed in the catalysts reduced to high temperature (HTR). Nevertheless in the $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ catalysts was observed a different behaviour because the results showed one better conversion, activity and TOF (Turn over frequency) for the catalyst reduced to low temperature (LTR), it can be explained because the reaction is governed by the acidity of the support and not by the reduction of the metal.

Palabras claves: Catálisis, Furfural, Hidrogenación, Platino.

Key words: Catalysis, Furfural, Hydrogenation, Platinum.

1. Introducción

El furfural (2-furancalbaldehído) 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, el 2-metilfurano y el tetrahidrofurano. Empero, 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].

Los productos de hidrogenación de furfural tienen diversos usos en la industria, por ejemplo, el 2-metilfurano es un intermediario importante en prácticas industriales de química fina usado para la síntesis de pesticidas a partir de crisantemo, intermediario en la obtención

de perfumes y de cadenas laterales cloradas usadas como intermediario en la obtención de productos farmacéuticos [3]. El tetrahidrofurano 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) [4].

Por su parte, el alcohol furfurílico (2-furanmetanol), es uno de los productos de reacción más importantes, éste tiene diversas aplicaciones en la industria química, por ejemplo es un intermediario químico imprescindible en la síntesis de lisina y vitamina C, así como también en la producción de lubricantes, agentes dispersantes y plastificantes [1-4]. El alcohol furfurílico es usado, además, en la producción de resinas para elaborar fibras sintéticas, para homogenizar arenas de fundición usadas en la producción de moldes de metal colado y morteros resistentes a la corrosión; así mismo, este alcohol es utilizado para el laminado de resinas

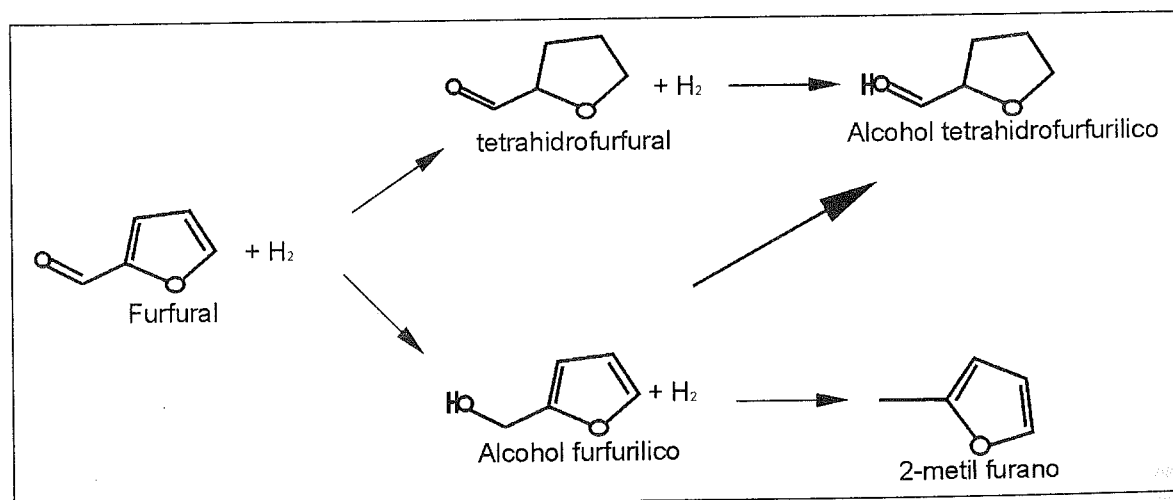


Figura 1. Esquema de reacción para la hidrogenación de furfural.

para equipos con fibra de vidrio [3]. Se emplea como diluyente no reactivo para resinas epóxicas, modificador de fenoles y resinas de urea, en solventes, en la producción de tetrahydrofurfuril alcohol; para la producción de resinas líquidas para tuberías de sanitarios, en la química farmacéutica y en otras síntesis químicas [3,4].

La obtención convencional del alcohol furfurílico se realiza por reducción del furfural. Esta reacción se hace en fase líquida sobre cromita de cobre (Cu-Cr) como catalizador, presiones y temperaturas altas, y sucede con actividad moderada hacia el alcohol furfurílico siendo el método de obtención más empleado. El gran inconveniente de la cromita de cobre, es su toxicidad, y el impacto ambiental causa contaminación ambiental [4].

Por lo anterior, diseñar catalizadores convenientes y con gran actividad para la hidrogenación del furfural y además, que no contengan cromo, es una tarea desafiante. En la literatura al respecto, se reporta la hidrogenación de furfural sobre diversos catalizadores heterogéneos altamente selectivos [2]. Catalizadores como cobre soportado en carbono; níquel Raney; aleaciones amorfas de níquel; óxidos mixtos cobre-zinc dopados con Al, Mn y hierro; los complejos homogéneos de Rh, Ru y Pt han sido reconocidos como catalizadores activos para la síntesis de alcohol furfurílico [2].

El platino ha sido utilizado como catalizador para la hidrogenación de furfural desde 1923. Comúnmente, se usa un óxido como soporte del platino (también otros metales nobles) que catalizan la reacción de hidrogenación de furfural y activan las reacciones consecutivas 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.

En este trabajo, se estudió la hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Pt soportado en TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 y Al_2O_3 . El platino fue usado teniendo en cuenta las propiedades químicas que lo hacen favorable para reacciones de hidrogenación. Actualmente, se encuentran diversos trabajos de investigación acerca de este tema [2,3,4]. Usando diferentes catalizadores, sin embargo, es escasa la información que se reporta acerca de la hidrogenación del furfural sobre catalizadores Pt/ Nb_2O_5 .

2. Materiales y métodos

El presente trabajo se desarrolla dentro de una de las líneas de investigación del Grupo de Catálisis de la UPTC (Catálisis por metales), las actividades experimentales se realizan en las instalaciones de los laboratorios con que cuenta el grupo de investigación actualmente, y los análisis de caracterización de los catalizadores se realizan con el apoyo del laboratorio de catálisis de la Universidad de Concepción-Chile. La metodología para el desarrollo del trabajo, se divide en las siguientes fases:

2.1. 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, α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y óxido de niobio (Nb_2O_5) Merck 99%. Cada uno de los soportes se impregnó con 1% de Platino, utilizando como precursor metálico ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Panreac 99%, en solución acuosa. 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. Cada uno de los catalizadores se sometió a reducción

en atmósfera de hidrógeno a alta (HTR 773 K) y baja temperatura (LTR 473 K), previo a su utilización en las reacciones de hidrogenación y/o en los análisis de caracterización.

2.2. Caracterización de los catalizadores:

Para la caracterización de los catalizadores se usaron técnicas de análisis como Adsorción de Nitrógeno a 77 K para determinar el área superficial del catalizador y Quimisorción de hidrógeno a 298 K para determinar el número de sitios activos, para lo cual se usó un equipo Micromeritics ASAP 2010. DRX (Difracción de Rayos X). Para determinar las fases presentes en los catalizadores se usó un equipo X-Pert Pro-Panalytical provisto de un tubo de radiación Cu K α .

2.3. 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 0.482 MPa, y un tiempo de reacción de 5 horas. Para las reacciones se usó una solución de furfural 98% Merck 0.1M en heptano/etanol 50:50. El seguimiento de la 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), un detector de ionización de flama (FID), usando He como gas de arrastre. Para identificar los productos de reacción se usó el sistema GC-MS (Gas Chromatography- Mass Spectrometry), en un equipo Saturn 2000 (GC - MS).

3. Resultados y discusión

En la tabla 1, se resumen los valores de superficie específica y razón H/Pt, obtenidos por adsorción de nitrógeno, quimisorción de hidrogeno. Puede observarse que las superficies específicas de los catalizadores para un soporte dado, son muy similares y próximas al valor de la superficie del óxido usado como soporte, indicativo de que la introducción del componente metálico, prácticamente, no

afecta la porosidad de éste. También se observa que las temperaturas de reducción usadas (HTR y LTR) no afectan las superficies específicas de los catalizadores.

Tabla 1. Superficie Específica (S_{BET}) y Razón H/Pt para los catalizadores de Pt soportado

Catalizador	S_{BET} , m^2g^{-1}	H/Pt
Pt/TiO ₂ LTR	55	0,25
Pt/TiO ₂ HTR	54	0,16
Pt/SiO ₂ LTR	282	0,18
Pt/SiO ₂ HTR	278	0,20
Pt/Al ₂ O ₃ LTR	192	0,76
Pt/Al ₂ O ₃ HTR	189	0,85
Pt/Nb ₂ O ₅ HTR	8.4	0,020
Pt/Nb ₂ O ₅ LTR	8.4	0,010

La razón H/Pt es indicativa de la dispersión solo en sistemas en que no hay reducción parcial del soporte; es decir Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂. En el primer caso, la razón es elevada, indicativo de una alta distribución del metal, y cambia solo ligeramente al variar la temperatura de reducción. En efecto, la razón H/Pt aumenta de 0.76 a 0.85 cuando la temperatura de reducción aumenta de 473 K a 773 K. Este hecho no está asociado con la redistribución del metal, sino a un aumento de la temperatura de reducción. La fuerte interacción del precursor con los sitios superficiales de la alúmina impide que la reducción del precursor pueda completarse a 473 K, requiriéndose temperaturas superiores. Para los catalizadores Pt/SiO₂ la razón H/Pt es menor comparada con los demás catalizadores, lo que se explica considerando que la impregnación se hizo en medio ácido y que el punto isoeléctrico del soporte es 1-2, por lo que la interacción con el precursor no es tan favorecida como en el caso de la alúmina y, en consecuencia es previsible que la dispersión metálica sea menor. Para los otros catalizadores de Pt soportado en TiO₂, Nb₂O₅ y Al₂O₃, la situación es diferente y el cambio de en la razón H/Pt

no puede atribuirse a cambios en dispersión, sino, principalmente, a la decoración del cristal metálico por especies del soporte parcialmente reducido, del tipo TiO_x , para el caso de la titania. Estas especies tienen alguna movilidad y pueden migrar desde la interfase metal soporte, produciendo un cubrimiento parcial de la partícula metálica, lo que hace disminuir la capacidad de quimisorber hidrógeno y, consecuentemente, la razón H/Pt disminuye.

Los estudios por Difracción de Rayos X, mostraron, esencialmente, las líneas del soporte en el caso de soportes cristalinos como la niobia y la titania. En estos, 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° [17] para catalizadores soportados en niobia y sílice, figura 2.

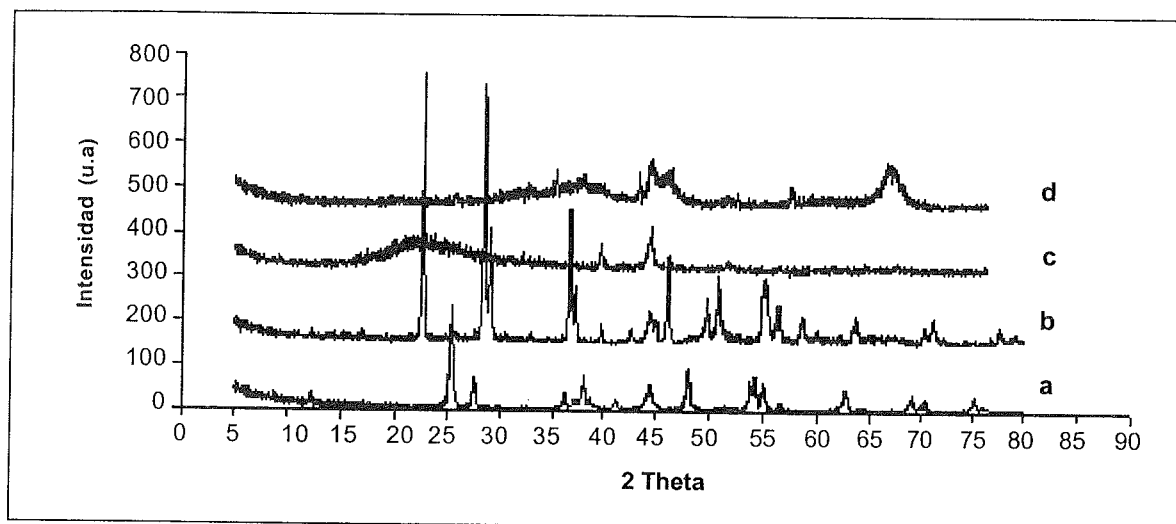


Figura 2. DRX para catalizadores de Pt soportado reducidos a alta temperatura (HTR). a. Pt/TiO_2 ; b. $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$; c. Pt/SiO_2 ; d. $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.

La tabla 2, resume los resultados de conversión, selectividad, TOF (Turn Over Frequency) y actividad inicial para los catalizadores estudiados a una hora de reacción.

Tabla 2. Conversión, Actividad Inicial, TOF (s^{-1}) y Selectividad a 1 hora de reacción.

Catalizador	Conversión, %	Act. In. $\mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$	TOF, s^{-1}	Selectividad, %	
				Alcohol Furfurílico	Acetal
Pt/TiO_2 HTR	25,7	1,0	0,12	100	0
Pt/TiO_2 LTR	19,0	0,7	0,05	42	58
$\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ HTR	10,2	0,4	0,37	100	0
$\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ 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
$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ HTR	16,1	0,6	0,01	85	15
$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ LTR	24,2	0,9	0,02	67	33

Se observa que los catalizadores reducidos a alta temperatura (HTR) presentan mayor nivel de conversión con excepción del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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^{2+} 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.

Los catalizadores con mayor conversión son los soportados en TiO_2 , con valores de 25.8% y 19.1% para los catalizadores HTR y LTR respectivamente; seguido del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ donde se observan valores de conversión cercanos al del catalizador Pt/TiO_2 ; por otra parte, los catalizadores que exhiben menor conversión son los de Pt/SiO_2 . En ellos está ausente el efecto SMSI y tienen una escasa acidez superficial. En las figuras 3 y 4, se observa, claramente, los resultados antes expuestos.

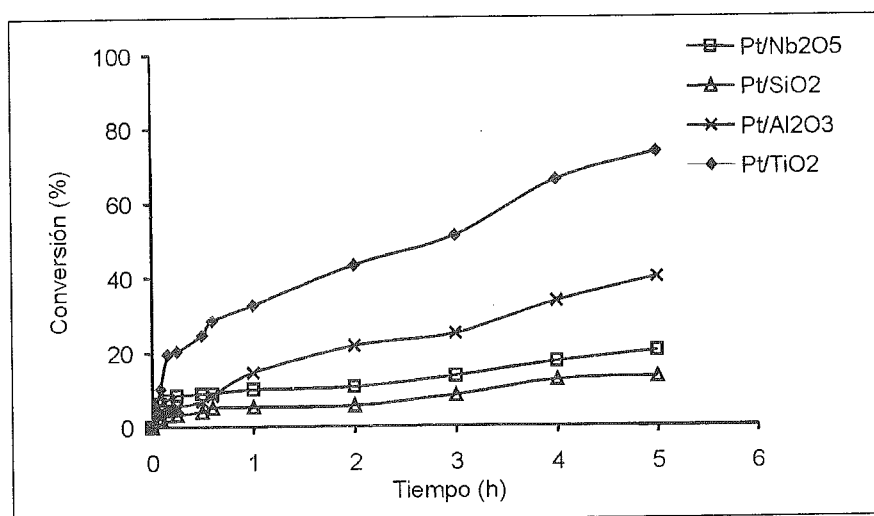


Figura 3. Figura de la conversión a medida que transcurre el tiempo de reacción para los catalizadores reducidos a altas temperaturas (HTR).

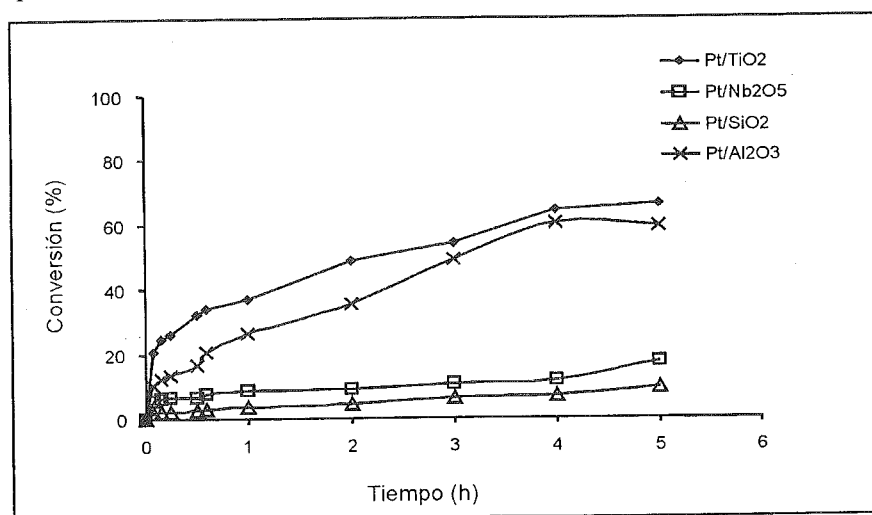


Figura 5. Figura de la conversión a medida que transcurre el tiempo de reacción para los catalizadores reducidos a bajas temperaturas (LTR).

En la tabla 1, se observa que los catalizadores Pt/TiO₂ (HTR y LTR) y Pt/SiO₂ (HTR) presentaron mayores valores TOF, lo que indica que a temperaturas altas se transforman mayor cantidad de moléculas por sitio activo, en especial para los catalizadores Pt/TiO₂ HTR 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 (HTR y LTR) y Pt/TiO₂ (LTR), se observó la producción de 2-furaldehído dietilacetal, para el catalizador Pt/Al₂O₃ reducido a alta temperatura se notó una selectividad del 85% para el alcohol furfurílico, y el catalizador LTR mostró un 67% de selectividad hacia el producto de interés; para el catalizador Pt/TiO₂ (LTR) los valores fueron 58% hacia el acetal y 42% hacia el alcohol furfurílico.

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, se ve favorecida por una catálisis ácida proveniente de la alúmina.

4. Conclusiones

1. El catalizador Pt/TiO₂ HTR presentó un alto nivel de conversión, actividad inicial favorable y selectividad del 100% hacia el producto de interés.
2. El catalizador Pt/SiO₂ mostró los resultados de actividad catalítica –menos importantes–.
3. El catalizador Pt/Nb₂O₅ presenta un comportamiento catalítico con valores de conversión, actividad y selectividad cercanos al catalizador Pt/TiO₂ HTR, debido, principalmente, al efecto SMSI que se presenta en estos dos catalizadores.
4. El catalizador Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ LTR presenta una baja selectividad hacia el alcohol furfurílico, debido a la formación de productos de hidrogenación secundarios (acetales).

Bibliografía

- [1] R.S. Rao, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions *Catal. Lett.* 60 (1999) 51-57.
- [2] J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mkolajska, *Appl. Catal. Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol A: Gen.* 233 (2002) 171-182.
- [3] H.Y. Zheng, Y.L. Zhua, B.T. Teng, Z.Qi. Bai, C.H. Zhang, H.W. Xiang, Y.W.Li. *J.Mol. Catal. Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran A: Chem.* 246 (2006) 18-23.
- [4] B.M. Nagaraja, V. S. Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar. *Catal. Com.* 4 (2003) A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol 287-293.
- [5] H. Li, S. Zhang, H. Luo. *Mat. Lett. Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol* 58 (2004) 2741-2746.
- [6] A.J. den Hartog, V. Ponec, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 54 (1990) 173.
- [7] H. Li, H. Luoa, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 203 Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts (2003) 267-275.
- [8] X.Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao. *Appl. Catl. A: Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts. General* 233 (2002)13-20.
- [9] De Thomas, US Patent No. 4, 153, 578, 1979.
- [10] D.V. Socol'skii, M.S. Erzhanova, N.I. Popov, V.I. Kondratenko, SU 481302, 1975.
- [11] L.D. Plyusnin, T.B. Beisekov, M.S. Erzhanova, B.D.Daurenbeko, *Khim. Prom.* (1988) 672.
- [12] L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi, K. Iwatani. Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modi@ed by impregnation of salts of heteropolyacids *Appl. Catal. A: General* 171 (1998). 122-117.
- [13] G.C. Bond, R. Yahya, *J. Mol. Catal.* 69 (1991) 75.
- [14] 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 *Catal. Com.* 6 (2005) 633-637.
- [15] T.B.L.W. Marinelli, J.H. Fleeming, V. Ponec. *Surf. Sci. Catal.* 78 (1993) 195.
- [16] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998).84.
- [17] P.Reyes, H.Rojas, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. A:General.* 248 (2003) 59-68.
- [18] G. Borda, H. Rojas, J. Murcia, J. L. G. Fierro, P. Reyes, M. Oportus. React. Kin Hydrogenation of Citral on Ir/SiO₂ catalysts. Effect of the Addition of Nb₂O₅ on surface and catalytic properties. *Catal. Lett. En revision.*