

HIDROGENACIÓN POR TRANSFERENCIA DE FURFURAL A ALCOHOL FURFURILICO BAJO IRRADIACIÓN POR MICROONDAS USANDO OXIDOS MIXTOS

Eliana Nope^{1*}, Gabriel Sathicq¹, José J. Martínez², Gustavo P. Romanelli¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” CINDECA – Facultad Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, La Plata 1900, Argentina

²Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja 1500, Colombia

*eliana.nope@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: OXIDOS MIXTOS, HIDROTALCITAS, MICROONDAS, TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO, FURFURAL

RESUMEN

La búsqueda de procesos que mejoren la obtención de derivados de los furanos, como los alcoholes furánicos, ha despertado un gran interés en la actualidad, especialmente la ruta de hidrogenación por transferencia, de furfural. En este trabajo, se emplearon óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas para obtener alcohol furfurílico a partir de furfural bajo irradiación por microondas. Estos materiales se caracterizaron mediante DRX, isotermas de adsorción-desorción de N₂, espectroscopia infrarroja y TPD-CO₂. Los resultados de caracterización confirmaron el colapso de la estructura laminar de las hidrotalcitas con el proceso de calcinación, dando paso a la formación de óxidos mixtos que presentan alta área superficial con sitios básicos fuertes. La reacción se estudió usando los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas de Co²⁺ y Ni²⁺ y posteriormente se optimizó usando diferentes alcoholes como fuentes donantes de hidrógeno, así como, distintas temperaturas y concentraciones iniciales de furfural. Los resultados muestran que la obtención de alcohol furfurílico depende en gran medida del tipo de catión divalente, principalmente debido a la mayor basicidad y al donante utilizado en la reacción. El óxido mixto que contiene Co²⁺ mostró una conversión completa de furfural y mayores rendimientos a alcohol furfurílico (>95%) en tiempos cortos de reacción (~1h).

Introducción

El furfural es un bloque de construcción renovable derivado de la biomasa, su hidrogenación permite obtener alcohol furfurílico, considerado como un producto de alto valor agregado. Los

catalizadores metálicos han mostrado una buena actividad en la hidrogenación del grupo carbonilo utilizando H₂ presurizado o hidrogenación por transferencia catalítica (HTC) [1]. La HTC de furfural es una alternativa para reemplazar el H₂ presurizado porque los donantes de H₂ están disponibles, son económicos y fáciles de manejar. Los rendimientos hacia el alcohol furfurílico dependen en gran medida del donante de hidrógeno empleado y se ha demostrado que los óxidos dobles laminares (ODL) son altamente selectivos en la hidrogenación de furfural [2]. Los ODL derivados de las hidrotalcita han mostrado rendimientos hacia el alcohol furfurílico superiores al 70 % después de 6 h a 150 °C usando 2-propanol. Por lo tanto, en este trabajo se estudiaron óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas ternarias en el HTC de furfural usando irradiación de microondas como fuente de calentamiento para generar un proceso altamente selectivo hacia el alcohol furfurílico en tiempos cortos de reacción.

Experimental

Síntesis de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas: los óxidos mixtos se obtuvieron como resultado del proceso de calcinación de las hidrotalcitas ternarias a 500 °C. Las hidrotalcitas se sintetizaron utilizando nitratos de Me²⁺ = Mg, Co, Ni, y Me³⁺ = Al, siguiendo el método de coprecipitación. Primero se realizó una hidrólisis a 120 °C por 16 h, el pH se ajustó a 10 con una solución 2M de NaOH y Na₂CO₃. El precipitado obtenido se lavó y secó a 80 °C. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 500 °C durante 2 h.

Caracterización: los patrones de DRX se registraron en un equipo PANalytical X'Pert Pro. Isothermas de fisiorción de N₂ se midieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Nicolet iS50. Los análisis de TPD-CO₂ se realizaron en un Micromeritics Autochem II 2920.

Actividad catalítica: los ODL obtenidos se evaluaron en la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico utilizando 2-propanol como donante de H₂ y calentamiento por microondas en un reactor Anton Par 400 (T.max 200 °C, P. max 30 bares). Parámetros como temperatura y donante de H₂, fueron evaluados con el fin de optimizar las condiciones de reacción.

Resultados y discusión

La descomposición de los materiales tipo hidrotalcita, por procesos de calcinación, lleva a la formación de óxidos mixtos o mezcla de óxidos mixtos, que presentan otras propiedades básicas y altas áreas superficiales. En este trabajo las hidrotalcitas fueron calcinadas a 500 °C, y los patrones de DRX muestran la formación de fases cristalinas correspondientes a óxidos mixtos con reflexiones características a la fase cristalina periclusa (MgO). El cambio estructural que

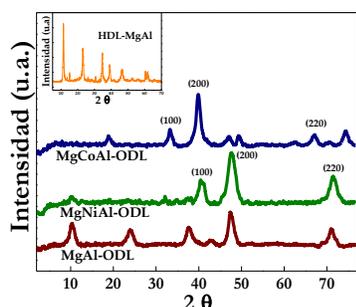


Figura 1. Patrones de DRX para los óxidos mixtos

presentan estos materiales durante la calcinación, ocurre debido al colapso de la estructura laminar [3]. Por otra parte, se puede observar que MgAl-ODL presenta reflexiones a ángulos bajos 2θ correspondientes a los planos (003) y (006) característicos de la fase hidrotalcita, indicando una descomposición parcial de la estructura laminar. Para los materiales MgNiAl-ODL y MgCoAl-ODL se observa el colapso total de la estructura laminar, llevando a la formación de óxidos mixtos. Como se observó en los análisis de DRX, la estructura laminar de los materiales tipo hidrotalcita,

colapsa con el proceso de calcinación, en donde la pérdida de los aniones carbonatos y de los grupos hidroxilo presentes en el espacio interlaminar, dan paso a la formación de óxidos mixtos que presentan altas áreas superficiales con respecto a la hidrotalcitas sin calcinar, todos los materiales presentan S_{BET} superiores a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El análisis de TPD- CO_2 confirma que la formación de óxidos mixtos a partir de materiales tipo hidrotalcita, cambia el carácter básico de estos materiales, llevando a la formación de sitios básicos fuertes que se pueden relacionar con sitios básicos tipo Lewis, debido a la baja coordinación de los átomos de oxígeno [4].

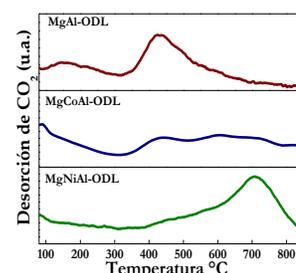


Figura 2. Perfiles de TPD- CO_2 para los óxidos mixtos

La HTC de furfural se estudió con los óxidos mixtos sintetizados utilizando inicialmente 2-

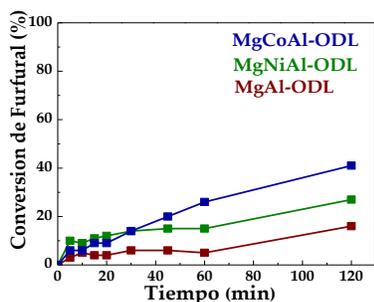


Figura 3. Efecto del catalizador en la HTC de furfural.

propanol como donante de hidrógeno bajo irradiación de microondas a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 mg del ODL. El orden de conversión fue $\text{MgCoAl-ODL} > \text{MgNiAl-ODL} > \text{MgAl-ODL}$ (Figura 3). Resultados similares fueron observados por Ramos et al. [3], con óxidos mixtos en donde $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró mejor conversión y rendimiento al alcohol furfurílico, que $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. Estos mismos autores argumentaron que la alta selectividad al alcohol furfurílico está relacionada con las propiedades catalíticas del par ácido-base de los óxidos mixtos y una gran cantidad de sitios

ácidos de Brönsted conduce a la formación de subproductos [5]. Con nuestros materiales, solo se observó la formación del producto de condensación aldólica entre furfural y acetona (liberada por la descomposición del 2-propanol), probablemente debido a la mayor basicidad tipo Lewis de estos materiales, según lo determinado en el análisis de TPD- CO_2 . El efecto de la masa de catalizador mostro que 80 mg son suficiente para conducir la reacción usando MgCoAl-ODL. El efecto de la temperatura de reacción usando 80 mg de MgCoAl-ODL se muestra en la Figura 4.

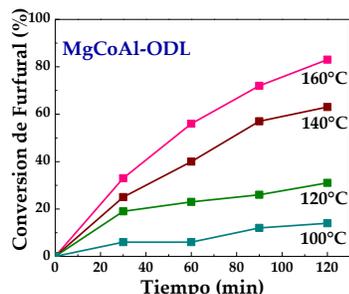


Figura 4. Efecto de la temperatura en la HTC de furfural

Se puede observar que no hay un cambio en la selectividad al alcohol furfurílico y no se identificaron otros subproductos de reacción. Se estudiaron distintos solventes con 80 mg de MgCoAl-ODL a 160 °C. Los resultados que se muestran en la Figura 5, indican que se alcanza una mejor conversión con alcoholes secundarios que con alcoholes primarios, porque en los alcoholes secundarios la eliminación del β -H es más favorable que en los alcoholes primarios [6]. Por otra parte, el ácido fórmico desactiva el catalizador por que actúa como un agente que pasiva los sitios básicos del ODL. La reacción con etanol y metanol se estudió a diferentes temperaturas, debido a la alta presión que toma el sistema de reacción a 160 °C con estos solventes, por lo que etanol se estudió a 140 °C y metanol a 120 °C y se compararon con 2-propanol a estas temperaturas. Los resultados muestran una baja conversión de furfural. Estos resultados están relacionados con la capacidad de la fuente donadora de hidrógeno en el HTC de furfural, ya que depende en gran medida del potencial de reducción, por lo que, a menor potencial de reducción de los alcoholes, mayor capacidad de reducción [7], por lo tanto 2-propanol resulta como el mejor donante de hidrógeno bajo calentamiento por microondas usando óxidos mixtos derivados de las hidrotalcitas.

Se puede observar que no hay un cambio en la selectividad al alcohol furfurílico y no se identificaron otros subproductos de reacción. Se estudiaron distintos solventes con 80 mg de MgCoAl-ODL a 160 °C. Los resultados que se muestran en la Figura 5, indican que se alcanza una mejor conversión con alcoholes secundarios que con alcoholes primarios, porque en los alcoholes secundarios la eliminación del β -H es más favorable que en los alcoholes primarios [6]. Por otra parte, el ácido fórmico desactiva el catalizador por que actúa como un agente que pasiva los sitios básicos del ODL. La reacción con etanol y metanol se estudió a diferentes temperaturas, debido a la alta presión que toma el sistema de reacción a 160 °C con estos solventes, por lo que etanol se estudió a 140 °C y metanol a 120 °C y se compararon con 2-propanol a estas temperaturas. Los resultados muestran una baja conversión de furfural. Estos resultados están relacionados con la capacidad de la fuente donadora de hidrógeno en el HTC de furfural, ya que depende en gran medida del potencial de reducción, por lo que, a menor potencial de reducción de los alcoholes, mayor capacidad de reducción [7], por lo tanto 2-propanol resulta como el mejor donante de hidrógeno bajo calentamiento por microondas usando óxidos mixtos derivados de las hidrotalcitas.

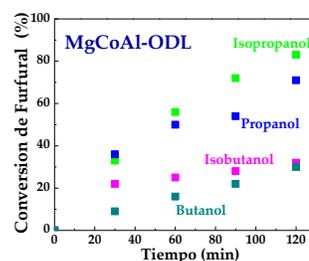


Figura 5. Efecto del donador de H₂ en la HTC de furfural

Conclusiones

Se estudiaron óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas ternarias en la reacción HTC de furfural a alcohol furfurílico utilizando 2-propanol como fuente de H₂, bajo calentamiento por microondas. Se obtuvieron conversiones completas y mayores rendimientos a alcohol furfurílico usando MgCoAl-LDO. Dependiendo del donante de hidrógeno, la selectividad cambia; así, el ácido fórmico inhibe la reacción, mientras que el 2-propanol mostró los mejores resultados para producir alcohol furfurílico.

Referencias

- [1] X. Gao, S. Tian, Y. Jin, X. Wan, C. Zhou, R. Chen, Y. Dai, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8, (2020) 12722-12730.
- [2] R. Ramos, A.F. Peixoto, M.F.R. Pereira, D. Kubička, C. Freire, *ChemCatChem*, 12, (2020) 1467-1475
- [3] R.A.R. Ferreira, C.N. Ávila-Neto, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Inter. J. Hydrogen Eng.*, 44 (2019) 24471-24484.
- [4] R.A.B. Lima-Corrêa, C.S. Castro, A.S. Damasceno. *Renewable Energy*, 146 (2020) 1984-1990.
- [5] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* 119, (2015) 26540-26546.
- [6] A.S. Nagpure, P. Gogoi, N. Lucas, S.V. Chilukuri, *Sustain. Energy Fuels*. 4, (2020) 3654-3667.
- [7] J. Zhang, K. Dong, W. Luo, H. Guan, *ACS Omega*. 3, (2018), 6206-6216.