



Catalizador a base de Rh(III)-hexamolibdato soportado sobre γ -Al₂O₃. Su aplicación en la hidrogenación selectiva de furfural.

Guillermo R. Bertolini¹, Carmen I. Cabello^{1,2}, Mónica L. Casella¹, Virginia Vetere^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"-CINDECA (CONICET-CCT- La Plata-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, calle 47 n° 257, 1900, La Plata, Argentina. veter@quimica.unlp.edu.ar

²Investigador CICPBA y Facultad de Ingeniería UNLP.

Palabras Claves: Rh(III)-hexamolibdato, furfural, hidrogenación, alcohol furfurílico.

Resumen

En este trabajo se ha preparado un catalizador heterogéneo a base de Rh(III)-hexamolibdato (RhMo₆), soportados sobre γ -Al₂O₃. La caracterización de la fase pura y soportada se llevó a cabo utilizando técnicas diferentes técnicas como DRX, Microscopía-SEM-EDS, Espectroscopia Vibracional Raman Microprobe y Reducción a Temperatura Programada (TPR). Este último estudio permitió analizar la interacción heteropolianión-soporte, mostrando un efecto sinérgico entre el Rh y Mo a través del cual la reducibilidad del Mo se vió promovida por la presencia del metal noble.

El catalizador a base de RhMo₆ fue activo en la hidrogenación en fase líquida de furfural. Los principales productos obtenidos fueron alcohol furfurílico y furano, provenientes de la hidrogenación del enlace C=O y la decarbonilación de la molécula de furfural, respectivamente. La presencia de Mo aumenta significativamente la selectividad al compuesto buscado (alcohol furfurílico), disminuyendo la cantidad de furano obtenida producto de la decarbonilación.

Abstract

In this work heterogeneous catalyst based on Rh(III)-hexamolibdato (RhMo₆), supported on γ -Al₂O₃, were prepared. The characterization of pure and supported systems was carried out using several techniques including XRD, SEM-EDS microscopy, Raman microprobe, X-ray photoelectron spectroscopies and temperature programmed reduction (TPR). This study showed a synergetic effect between Rh and Mo through which Rh promoted Mo reducibility.

The catalyst based on RhMo₆ was actives in the liquid phase hydrogenation of furfural. Main products obtained were fufuryl alcohol and furan. These products derived from hydrogenation of carbonyl group and the decarbonylation of furfural molecule. The presence of Mo increases the selectivity to desired product (furfuryl alcohol), decreasing the furan quantity by decarbonylation reaction.

Introducción

Los heteropolicompuestos (polioxometalatos) son sustancias apropiadas como materiales de partida para el desarrollo de catalizadores heterogéneos. En la actualidad existen varios procesos industriales que utilizan catalizadores a base de polioxometalatos debido a sus características estructurales y a sus propiedades ácidas y de oxidación-reducción [1]. Recientemente se ha reportado que catalizadores a

base de Rh(III)-hexamolibdato soportados sobre γ -Al₂O₃ pueden ser aplicados en reacciones de hidrogenación selectivas [2]. Estos estudios muestran que la estructura planar de los heteropolioxoaniones, sus propiedades redox y su solubilidad son factores importantes en la interacción heteropolianion- γ -Al₂O₃, conduciendo a un sistema catalítico con una superficie ordenada y un depósito uniforme de Rh y Mo, que puede favorecer la actividad y selectividad en reacciones de hidrogenación.

En el presente trabajo se ha estudiado la hidrogenación selectiva de furfural en fase líquida. El furfural y sus derivados son productos obtenidos de la biomasa por deshidratación térmica de azúcares. Debido a su alta reactividad, estos compuestos pueden considerarse “bloques” de construcción para la producción de otros de mayor valor agregado. Una reacción de interés industrial es la obtención de alcohol furfurílico por hidrogenación catalítica de furfural. Este producto es utilizado en la obtención de polímeros, agroquímicos y en química fina [3].

El objetivo principal del presente trabajo es la síntesis y caracterización de un catalizador bimetalico RhMo₆, soportados sobre γ -Al₂O₃, para ser utilizados en la hidrogenación selectiva de furfural a alcohol furfurílico.

Experimental

Preparación y caracterización del precursor.

La síntesis del precursor (NH₄)₃[RhMo₆O₂₄H₆].3H₂O, en adelante RhMo₆, se realizó a partir de la reacción en solución acuosa de heptamolibdato de amonio y RhCl₃.6H₂O en proporciones estequiométricas según la técnica descrita en la referencia [4]. Esta fase fue caracterizada por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractor Philips PW 1714 (radiación Cu K α y filtro de Ni), espectroscopía vibracional FTIR y Raman Microprobe (Equipo LabRaman “J. Yvon” línea de excitación a 532 nm, Laser de Nd:YAG).

Selección y caracterización del soporte.

Como soporte se seleccionó un sólido de origen comercial, γ -Al₂O₃ Esferalite (E). Esta muestra se caracterizó por DRX y se determinaron sus características texturales por el método BET multipunto, empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020 ($S_{\text{BET}} = 226 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{poro}} = 0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación en equilibrio, a exceso de volumen de poros, sobre el soporte γ -Al₂O₃ Esferalite. Para ello se preparó una solución acuosa de heteropolimolibdato de concentración adecuadas como para obtener 6 % de Mo en el catalizador final. Este sistema se denomina RhMo₆ (E). Se preparó además un catalizador monometálico a base de Rh, sobre el mismo soporte, al que denominaremos Rh (E). En ambos casos los sistemas contienen aproximadamente 1% Rh.

Caracterización de los catalizadores.

Los contenidos de Rh y Mo de las soluciones iniciales y finales fueron determinados por Absorción Atómica (AA) y luego se calculó la concentración de los metales adsorbidos por un balance de masas. Se hicieron medidas complementarias utilizando varias técnicas espectroscópicas de superficie: Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS); Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis semicuantitativo EDS (Microscopio Philips SEM 505 con sistema de energía dispersiva para microanálisis por Rayos X, EDAX 9100) y Raman Microprobe para corroborar la composición y la preservación de la estructura Anderson soportada en alúmina [5]. A partir de ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se analizó la interacción precursor-soporte (Quantachrome, Quantasorb Jr., 10 % de H₂ y 90% de N₂, 20 cm³/min, desde temperatura ambiente hasta 850°C).

Test Catalítico.

La hidrogenación de furfural se realizó en un reactor batch, a 120°C y 10 atm. En cada ensayo se usó 0,20 g de catalizador (previamente reducido en flujo de H₂ a 350°C durante 2h), 1 mL de furfural y 50 mL de 2-propanol como solvente. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa (GC Varian CP-3800 equipado con una columna capilar CP wax 52 CB, 30 m, d.i. 0,53 mm y un

detector FID). Los productos de reacción fueron identificados utilizando un GC/MS Shimadzu QP5050 con una columna capilar SUPELCO SPBTM-5 (30 m, 0,25 mm d.i.), a través del análisis de micromuestras tomadas en el tiempo.

Resultados y discusión

Los ensayos por Microscopía SEM-EDS realizados sobre el precursor mostraron similitud con otras fases Anderson estudiadas ampliamente en nuestro laboratorio como CoMo_6 , CrMo_6 , AlMo_6 , etc. Asimismo, el diagrama de polvos por rayos X demostró que la fase de Rh es isomorfa a las fases conteniendo un metal (III) como heteroátomo [4,5]. En la figura 1 (a) se muestra la estructura

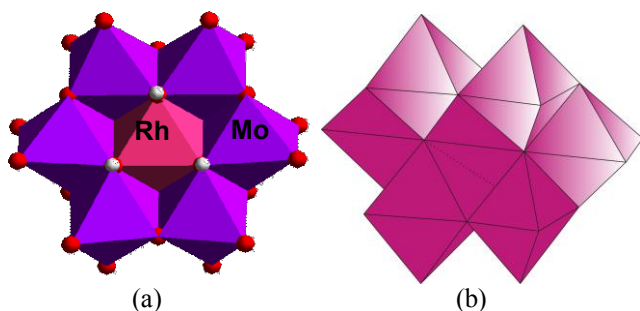


Figura 1. Representación de las estructuras (a) tipo Anderson correspondiente al heteropolianión planar Rh(III) hexamolibdato $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ y (b) al isopolianión heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$.

poliédrica del Rh(III) hexamolibdato de fórmula $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$. Su configuración es planar de simetría D_{3d} , constituido por Rh(III) como heteroátomo en el centro de un octaedro cuyos vértices son grupos (OH) que se comparten con seis octaedros Mo(VI)O_6 . En la Figura 1 (b) se muestra, a efectos compartivos, la estructura del isopolianión heptamolibdato formado por 7 octaedros Mo(VI)O_6 en una configuración no planar.

Una vez preparado el catalizador, por impregnación en equilibrio de la fase RhMo_6 , el mismo fue caracterizado por diversos métodos fisicoquímicos como Microscopía SEM-EDS, Raman Microprobe, XPS, y análisis químicos por absorción atómica (AA).

Los ensayos de AA permitieron determinar que el catalizador contienen 1% de Rh y 6% de Mo para RhMo_6 (E).

Los espectros XPS para la fase pura RhMo_6 muestran señales $\text{Rh}3d_{5/2}$ a 310,8 eV, que corresponde a Rh(III), y $\text{Mo}3d_{5/2}$ a 233,0 eV correspondiente a Mo(VI). Para el sistemas RhMo_6 (E) se observan las mismas señales: $\text{Rh}3d_{5/2}$ a 309,2 eV y $\text{Mo}3d_{5/2}$ a 232,4 eV características de Rh(III) y Mo(VI), respectivamente.

La espectroscopia vibracional es una técnica particularmente útil para la identificación de las estructuras Anderson ya que los modos vibracionales de sus enlaces típicos, como puentes Mo-O-X; Mo-O-Mo y enlaces terminales Mo=O, resultan fácilmente asignables tanto por FTIR como Raman.

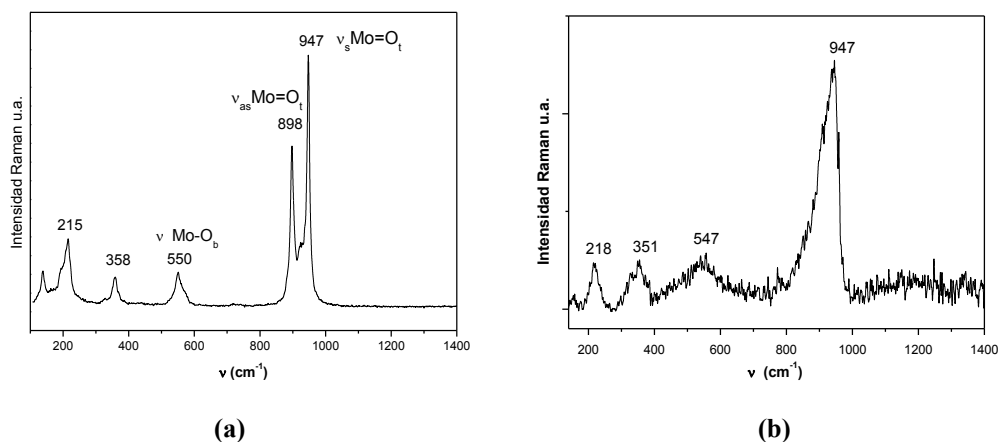


Figura 2. Espectro Raman Microprobe de: (a) $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$; (b) RhMo_6 (E).

En la figura 2 se muestra el espectro Raman Microprobe de la fase en estudio (a) y del catalizador

RhMo₆ (E). Esta técnica permite caracterizar las fases de Anderson soportadas en alúmina mostrando la preservación de la estructura. En la figura 2 (b) se observa que la línea principal del modo de estiramiento simétrico MoO₂, sufre un ensanchamiento debido a la interacción con el soporte.

El ensayo por TPR se reveló como un interesante método para estudiar la interacción heteropolianión RhMo₆-soporte y la influencia que ejerce el heteroátomo Rh en la reducibilidad del Mo. Para la fase sin soportar, este tratamiento involucra un efecto sinérgico que genera la superposición de las dos etapas de reducción del Mo: Mo(VI)→Mo(IV)→Mo(0). El mismo efecto sinérgico también se pudo verificar en las fases soportadas en alúmina. En la figura 3 se muestran comparativamente los diagramas de TPR de la fase pura RhMo₆ y del catalizador RhMo₆ (E). Los resultados TPR muestran la alta reducibilidad de RhMo₆ que se puede asociar al potencial de reducción del heteroátomo ($E^{\circ}_{\text{Rh(III)-Rh(0)}} = 0,44 \text{ V}$), que promueve la activación del H₂ afectando la estabilidad del Mo(VI),

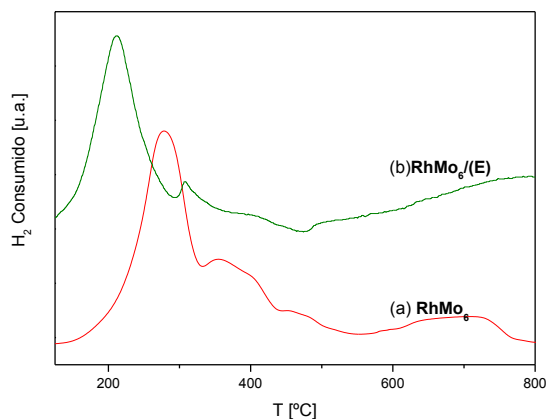


Figura 3: Diagramas de TPR de la fase pura RhMo₆ y del catalizador: RhMo₆ (E).

cuya reducción comienza a menor temperatura. Esto se manifiesta con un alto consumo de H₂ mostrado por las curvas centradas a 285°C en la fase pura y alrededor de 210°C en la soportada. Este comportamiento de las fases bimetalicas, es análogo al encontrado en otros sistemas RhMo soportados [6]. Las caracterizaciones por DRX y SEM-EDS de muestra pura tratada a la temperatura del pico principal, hacen evidente la presencia simultánea de Rh⁰ y fases de Mo reducido como Mo⁰ y MoO₂ [5].

Este comportamiento de las fases bimetalicas, es análogo al encontrado en otros sistemas RhMo soportados [6]. Las caracterizaciones por DRX y SEM-EDS de muestra pura tratada a la temperatura del pico principal, hacen evidente la presencia simultánea de Rh⁰ y fases de Mo reducido como Mo⁰ y MoO₂ [5].

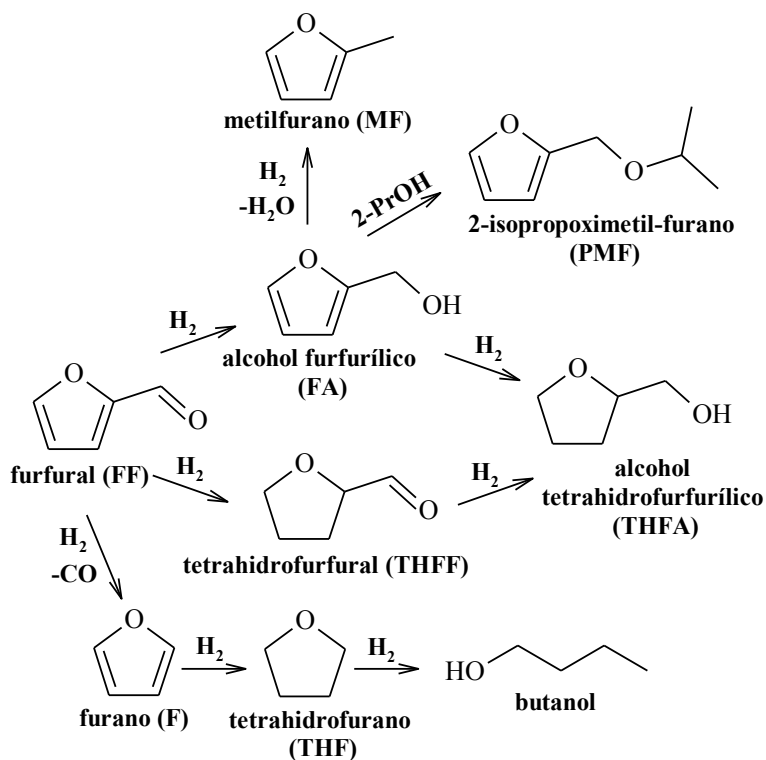


Figura 4. Posibles productos de hidrogenación de furfural.

Los catalizadores sintetizados fueron empleados en la hidrogenación en fase líquida de furfural (FF), cuyos posibles productos de reacción se muestran en la figura 4. Todos los sistemas utilizados fueron activos en la hidrogenación de furfural, obteniéndose luego de 7 h de reacción una conversión de 32 y 34 % para Rh (E) y RhMo₆ (E), respectivamente (tabla 1).

Tabla 1. Selectividad a productos a 30% de conversión. Conversión alcanzada luego de 7 h de reacción (X_{7h}).

Catalizador	S _{FA} %	S _{THFA} %	S _{THFF} %	S _F %	S _{MF} %	S _{PMF} %	S _{THF} %	X _{7h} %
Rh (E)	55	3	1	33	1	5	2	32
RhMo ₆ (E)	74	<1	<1	21	<1	2	2	34

En la tabla 1 se reporta la selectividad a productos para 30% de conversión. Como puede observarse, los principales productos de hidrogenación obtenidos son alcohol furfurílico (FA) y furano (F). El alcohol furfurílico proviene de la hidrogenación del grupo C=O y el furano es el producto de la decarbonilación de la molécula de furfural. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía el modo de adsorción de la molécula de furfural sobre una superficie metálica que conduce a la formación de alcohol furfurílico es del tipo $\eta^1(O)$. En este tipo de adsorción la molécula de furfural interactúa con la el metal a través de un par de electrones libres sobre el oxígeno, quedando el anillo alejado de la superficie. Por otro lado, un modo de adsorción del tipo $\eta^2(C-O)$, donde tanto el C como el O interactúan con la superficie metálica, puede conducir a la reacción de decarbonilación y formación de furano [7]. Como puede verse en la tabla 1 cuando se utilizan el catalizador RhMo₆ aumenta considerablemente la selectividad a alcohol furfurílico a expensas de una disminución en la cantidad de furano formada. La presencia de Mo potencia la adsorción de la molécula de furfural a través del modo $\eta^1(O)$, favoreciendo la hidrogenación de C=O y dificultando la decarbonilación. Estos resultados van en el mismo sentido que los encontrados con otros sistemas bimetalicos [8].

Conclusiones

Ha sido posible preparar y caracterizar un catalizador a base de Rh(III)-hexamolibdato de estructura Anderson soportado sobre $\gamma-Al_2O_3$. Los ensayos TPR revelan que el Rh(III) induce la reducibilidad del Mo(VI) a bajas temperaturas en los catalizadores preparados. Este efecto sinérgico coincide con el observado para la fase pura.

Todos los catalizadores sintetizados fueron activos en la hidrogenación en fase líquida de furfural, obteniéndose como productos principales alcohol furfurílico y furano. La presencia de Mo afecta considerablemente la selectividad. Así, con el sistema RhMo₆ (E), se ha alcanzado una selectividad a alcohol furfurílico de 75 %. El Mo favorecería el modo de adsorción que conduce a la hidrogenación del grupo C=O, disminuyendo la reacción de decarbonilación y aumentando la selectividad al producto buscado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos X633(UNLP), I172(UNLP) y Subsidios Institucionales CIC PBA, Argentina.

Referencias

- [1] M. Misono, Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides Perovskite and Heteropoly Catalysts, Chapter 4 – Catalysis of Heteropoly Compounds (Polyoxometalates), M. Misono (Ed.), Elsevier B.V., Stud. Surf. Sci. Catal. 176 (2013) 97-155.
- [2] G. R. Bertolini, C. I. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, I. Pettiti, and G. Ferraris; J. Mol. Catal. A: Chem. 366 (2013) 109–115.
- [3] R.V. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken, A. Dalai; Appl. Catal. A: Gen. 454 (2013) 127-136.
- [4] C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas; Appl. Catal. A 197 (2000) 79-86.

- [5] C. I. Cabello, I. L. Botto, M. Muñoz, H. Thomas; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 565-573.
- [6] P. Reyes, C. Rodriguez, G. Pechi, J.L. Fierro; *Catal. Letters* 69 (2000) 27-32.
- [7] S. Sitthisa, W. An, D.E. Resasco; *J. Catal.* 284 (2011) 90-101.
- [8] E. Serrano, A.B. Merlo, J.F Bengoa, S.G. Marchetti, V. Vetere, en XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín (2014).