



Hidrogenación de furfural sobre catalizadores a base de heteropolimolibdatos tipo Anderson soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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: heteropolimolibdatos, furfural, hidrogenación, alcohol furfurílico, furano.

Resumen

En este trabajo se han preparado catalizadores heterogéneos a base de heteropolimolibdatos tipo Anderson $[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_x]^{n-}$ con $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ y Rh(III) , soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La caracterización de la fase pura y soportada se llevó a cabo utilizando diferentes técnicas como DRX, Microscopía-SEM-EDS, Espectroscopía Vibracional Raman Microprobe y Reducción a Temperatura Programada (TPR). Este último estudio permitió analizar la interacción heteropolianión-soporte, mostrando un efecto sinérgico entre el M y Mo a través del cual la reducibilidad del Mo se vio promovida por la presencia de M.

Los catalizadores MMo_6 fueron activos en la hidrogenación en fase líquida de furfural, siendo el sistema a base de Rh el más activo. Los principales productos obtenidos fueron alcohol furfurílico y furano, provenientes de la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ 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 catalysts based on Anderson heteropolyanion $[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_x]^{n-}$ with $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ y Rh(III) , supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 M and Mo through which M promoted Mo reducibility.

The catalysts based on MMo_6 were actives in the liquid phase hydrogenation of furfural. Rh-based system was the most active. Main products obtained were furfuryl 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.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Los heteropoli/ácidos/oxometalatos 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 heteropoliocompuestos debido a sus características estructurales y a sus propiedades ácidas y de oxidación-reducción [1]. Recientemente se ha reportado que catalizadores a base de hexamolibdatos de metales de transición sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conduciendo a un sistema catalítico con una superficie ordenada y un depósito uniforme de metal 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 catalizadores bimetálicos $[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_x]^{n-}$ con $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)} \text{ y } \text{Rh(III)}$, soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para ser evaluados en la hidrogenación selectiva de furfural a alcohol furfurílico.

Experimental

Preparación y caracterización del precursor.

La preparación de las fases tipo Anderson $[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_x]^{n-}$ con $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)} \text{ y } \text{Rh(III)}$ se realizó por reacción en solución acuosa de heptamolibdato de amonio con $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para la fase de Ni(II), con $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para la fase de Cu(II) y con $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para la fase de Rh(III), en proporciones estequiométricas según la técnica antes descrita [4].

Estas fases fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Philips PW 1714 (radiación Cu K α y filtro de Ni), espectroscopía 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, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ “Esferalite”. Esta muestra se caracterizó por DRX y se determinaron sus características texturales por adsorción/desorción de N_2 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Esferalite. Para ello se prepararon tres soluciones acuosas de heteropolimolibdato de concentración adecuadas como para obtener 6 % de Mo y 1% Ni, Cu y Rh respectivamente en el catalizador final. Estos sistemas son denominados NiMo_6 , CuMo_6 y RhMo_6 .

Caracterización de los catalizadores.

Los contenidos de Ni(II), Cu(II), Rh(III) 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 Fotoelectrónica 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 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 los sólidos cristalinos obtenidos

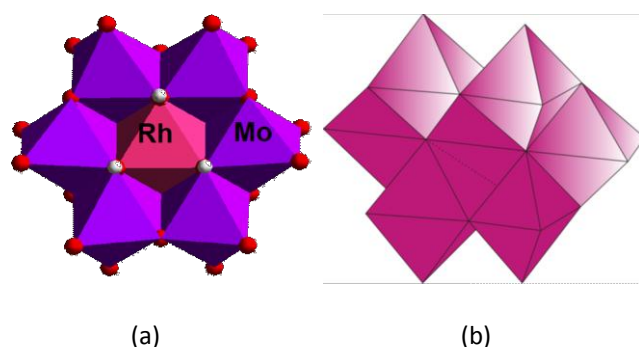


Figura 1. Representación de las estructuras (a) tipo Anderson correspondiente al heteropolianión planar Rh(III) hexamolibdato $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ y (b) al isopolianión heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$.

mostraron propiedades morfológicas y de composición típicas de fases Anderson estudiadas ampliamente en nuestro laboratorio como CoMo₆, CrMo₆, AlMo₆, etc. Asimismo, el diagrama de polvos por rayos X demostró que las fases obtenidas son cristalográficamente isomorfas a las fases conteniendo un metal (II) o (III) como heteroátomo [4,5]. A modo de ejemplo en la figura 1 (a) se muestra la estructura 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 octaédros Mo(VI)O₆. En la Figura 1 (b) se muestra, a efectos compartivos, la estructura del isopolianión heptamolibdato formado por 7 octaédros Mo(VI)O₆ en una configuración no planar.

Una vez preparados los catalizadores, por impregnación en equilibrio de la fase MMo₆, los mismos fueron caracterizados 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 los catalizadores contienen 1% p/p de M y 6% p/p de Mo.

Los espectros XPS para la fase pura RhMo₆, que resultó ser la más activa para la reacción estudiada en el presente trabajo, muestran señales Rh3d_{5/2} a 310,8 eV, que corresponde a Rh(III), y Mo3d_{5/2} a 233,0 eV correspondiente a Mo(VI).

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.

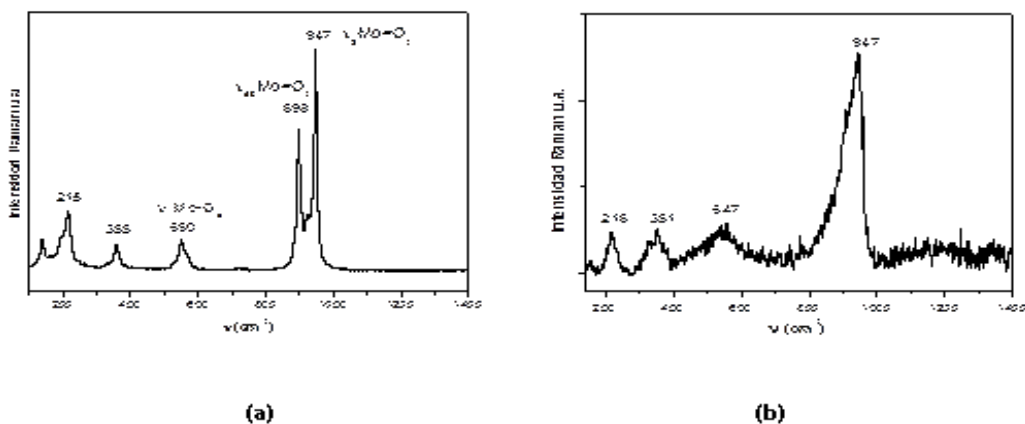


Figura 2. Espectro Raman Microprobe de: (a) $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$; (b) RhMo_6 .

En la figura 2 se muestra el espectro Raman Microprobe de la fase más activa (a) y del catalizador RhMo_6 . 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 MoO_2 , 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 RhMo_6 -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: $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(IV)} \rightarrow \text{Mo(0)}$. El mismo efecto sinérgico también se pudo verificar en las fases soportadas en alúmina para todos los catalizadores

estudiados de acuerdo a trabajos previos [6,7]. En la figura 3 se muestran comparativamente los diagramas de TPR de la sal de amonio de la fase pura $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ y del catalizador RhMo_6 . Los diagramas de TPR muestran la alta reducibilidad de RhMo_6 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 H_2 afectando la estabilidad del Mo(VI) , cuya reducción comienza a menor temperatura. Esto se manifiesta con un alto consumo de H_2 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

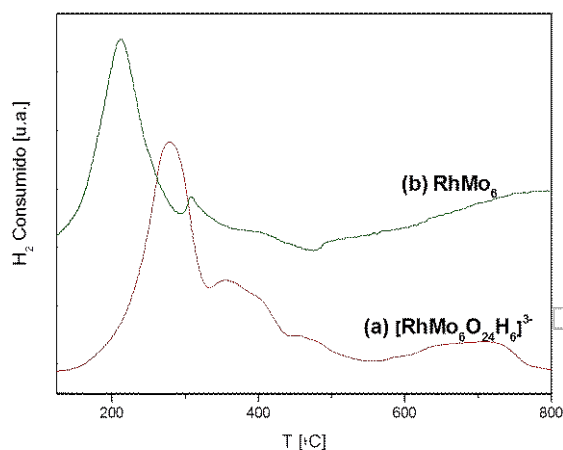


Figura 3: Diagramas de TPR de (a) fase pura $[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ y (b) catalizador RhMo_6 .

encontrado en otros sistemas RhMo soportados [8]. Las caracterizaciones por DRX y SEM-EDS de la muestra pura tratada a la temperatura del pico principal, hacen evidente la presencia simultánea de Rh^o y fases de Mo reducido como Mo^o y MoO₂ [5, 6].

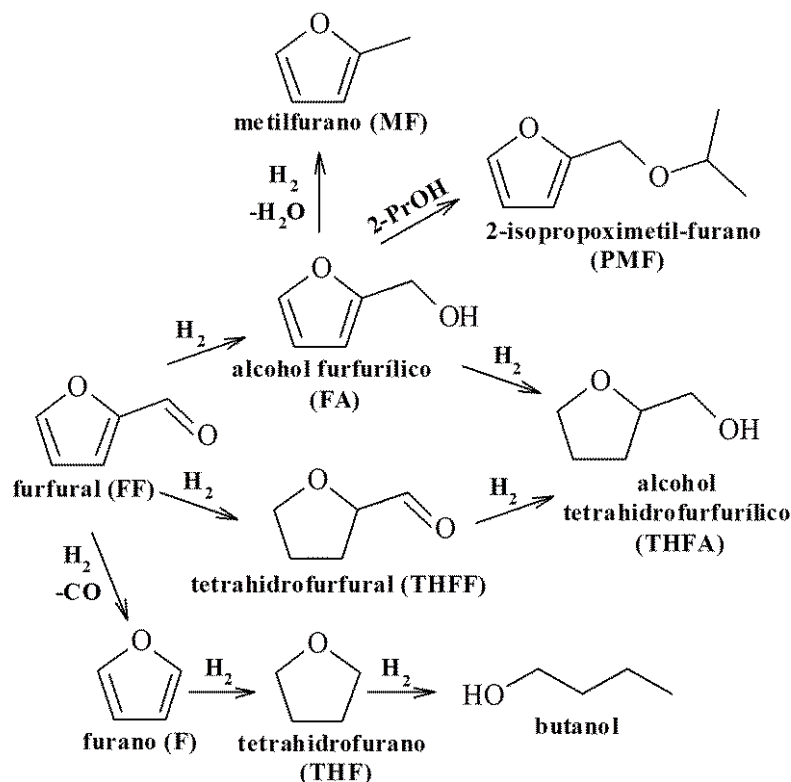


Figura 4. Posibles productos provenientes de la hidrogenación de furfural.

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 las conversiones mostradas en la tabla 1. Como es de esperar, el catalizador más activo fue RhMo₆, por la bien conocida capacidad hidrogenante de los metales nobles. En cuanto a la selectividad, con todos los sistemas los productos obtenidos fueron alcohol furfurílico y furano, provenientes de la hidrogenación de C=O y la decarbonilación, respectivamente. Como ya ha sido reportado en un trabajo previo, la presencia de Mo favorecería el modo de adsorción que conduce a la hidrogenación del grupo C=O, disminuyendo la reacción de decarbonilación y aumentando la selectividad a alcohol furfurílico [9].

En la tabla 1 puede observarse que el sistema más selectivo a alcohol furfurílico es CuMo₆. Asimismo, el catalizador NiMo₆ es el que produce la mayor cantidad de furano. Estos resultados pueden explicarse a través de los modos de adsorción de la molécula de furfural sobre la superficie metálica. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía a partir de cálculos DFT y estudios de espectroscopia IR, se encontró que la adsorción preferencial de furfural sobre Cu es del modo η¹(O). En este modo de adsorción la molécula interactúa con el metal a través de los pares libres del O del grupo C=O, con el anillo alejado de la superficie, siendo responsable de una mayor selectividad a alcohol furfurílico. Para los metales del grupo VIII (Ni, Pd y Pt), dependiendo de la temperatura,



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

puede observarse una alta selectividad a alcohol furfurílico, pero también una mayor tendencia a la reacción de decarbonilación con producción de furano [10]

Tabla 1. Selectividad a productos a 20% de conversión. Conversión alcanzada luego de 7 h de reacción (X_{7h}).

Catalizador	$S_{FA}\%$	$S_{THFA}\%$	$S_{THFF}\%$	$S_F\%$	$S_{MF}\%$	$S_{PMF}\%$	$S_{THF}\%$	$X_{7h}\%$
RhMo ₆	70	<1	n.d	26	<1	2	1	49
CuMo ₆	78	1	n.d	21	n.d	<1	n.d	18
NiMo ₆	63	1	n.d	36	<1	n.d	n.d	22

n.d no determinado

Conclusiones

Ha sido posible preparar y caracterizar catalizadores a base de hexamolibdatos de estructura Anderson soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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 tanto la actividad como la selectividad. Los mejores resultados de actividad fueron obtenidos con el sistema RhMo₆, alcanzando una conversión de aproximadamente 50% luego de 7 horas de reacción. En cuanto a los productos de reacción, todos los catalizadores fueron selectivos a alcohol furfurílico, siendo CuMo₆ quien presentó la mayor selectividad (78%). La presencia de 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] C.I. Cabello, I.L. Botto, F. Cabrerizo, M.G. González, H. J. Thomas, Ads. & Tech., 18 (7) (2000) 591-608.
- [7] I.L. Botto, C.I. Cabello, G. Minelli, M. Occhiuzzi, Mat. Chem and Phys. 39 (1994) 21-28.
- [8] P.Reyes, C. Rodriguez, G. Pechi, J.L. Fierro; Catal. Letters 69 (2000) 27-32.
- [9] G.R. Bertolini, C.I. Cabello, M.L. Casella, V. Vetere. XIX Congreso Argentino de Catálisis- VIII Congreso de Catálisis del Mercosur 2015. Versión electronica.
- [10] S.Sitthisa, W. An, D.E. Resasco; J. Catal. 284 (2011) 90-101.