



Facultad de Ciencias

Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y
Mineralogía

Desarrollo de catalizadores metálicos
libres de cromo para la hidrogenación
selectiva de furfural en fase gas

Programa de doctorado:
Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología

Tesis Doctoral

Carmen Pilar Jiménez Gómez

Directores:

Pedro J. Maireles Torres
Juan A. Cecilia Buenestado

Málaga, 2018



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Facultad de Ciencias

**Departamento de Química Inorgánica,
Cristalografía y Mineralogía**

*“Desarrollo de catalizadores metálicos libres de cromo para la
hidrogenación selectiva de furfural en fase gas”*

TESIS DOCTORAL

Carmen Pilar Jiménez Gómez


MÁLAGA, 2018





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Carmen Pilar Jiménez Gómez

 <http://orcid.org/0000-0001-6474-4357>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



**DESARROLLO DE CATALIZADORES METÁLICOS
LIBRES DE CROMO PARA LA HIDROGENACIÓN
SELECTIVA DE FURFURAL EN FASE GAS**

MEMORIA presentada por la Ingeniera Química D^a Carmen Pilar Jiménez
Gómez para aspirar al grado de Doctora en Ciencias, Sección de Químicas, con
la mención de “**Doctorado internacional**”



Fdo.: Carmen Pilar Jiménez Gómez

Los directores,



Fdo.:

Dr. Pedro Jesús Maireles Torres
Catedrático de Química Inorgánica



Fdo.:

Dr. Juan Antonio Cecilia Buenestado
Investigador Postdoctoral



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

D. PEDRO J. MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica y D. JUAN ANTONIO CECILIA BUENESTADO, Investigador Doctor de Química Inorgánica, ambos pertenecientes al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga,

Informan,

Que la presente memoria realizada por D^a Carmen Pilar Jiménez Gómez, titulada: “Desarrollo de catalizadores metálicos libres de cromo para la hidrogenación selectiva de furfural en fase gas”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctora.

Málaga a 30 de julio de 2018



Fdo.:

Dr. Pedro Jesús Maireles Torres
Catedrático de Química Inorgánica



Fdo.:

Dr. Juan Antonio Cecilia Buenestado
Investigador Postdoctoral



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

D. PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica y Director del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Informa,

Que la presente memoria realizada por D^a Carmen Pilar Jiménez Gómez, titulada: “Desarrollo de catalizadores metálicos libres de cromo para la hidrogenación selectiva de furfural en fase gas”, ha sido realizada bajo mi dirección y la del Investigador Doctor D. Juan Antonio Cecilia Buenestado, en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral de la interesada, cuya presentación autorizo en Málaga a 30 de julio de 2018.



Fdo.: D. Pedro Jesús Maireles Torres



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AGRADECIMIENTOS

Una tesis doctoral es un trabajo que no sólo es fruto del esfuerzo personal del doctorando, sino que necesita de la ayuda de muchas personas, tanto en lo profesional como en lo personal. Ha sido un placer para mí haber realizado la Tesis Doctoral en este departamento, donde quiero destacar el buen ambiente de trabajo que tanto ha facilitado este último tramo de la titulación. Muchas personas me han ayudado en este camino y quisiera mostrar mi agradecimiento a todas ellas. ¡Gracias a todos!

En primer lugar, quiero dar las gracias al Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos de investigación CTQ2012-38204-C03-01 y -02, y CTQ2015-64226-C03-03-R), la Junta de Andalucía (RMN-1565) y los fondos FEDER, por la financiación, sin la que no habría sido posible realizar este trabajo.

A D. Pedro Jesús Maireles Torres y D. Juan Antonio Cecilia Buenestado directores de la presente Tesis Doctoral, por haberme guiado durante la realización de la misma, ofreciéndome sus conocimientos, orientación y disponibilidad en todo momento; sin ellos, no podría estar hoy escribiendo estas palabras, por lo que les expreso mi más sincero agradecimiento.

Me gustaría agradecer a D. Pedro Jesús Maireles Torres tanto el haberme introducido en este grupo de investigación como la disponibilidad y amabilidad que siempre me ha ofrecido. Gracias por confiar en mí para realizar este trabajo, por enseñarme tantas cosas y orientarme cada vez que lo he necesitado. Eres un ejemplo a seguir como profesor, director y, por su puesto, como persona, donde destaca tu gran humildad. A D. Juan A. Cecilia Buenestado quisiera agradecerte todo lo que me has enseñado a lo largo de

estos años, toda la ayuda que me has brindado cada vez que lo he necesitado, ha sido un placer trabajar codo a codo contigo, eres un gran profesional y una gran persona, solo tengo palabras de agradecimiento para ti. De igual forma, a D. Ramón Moreno Tost, que, aunque no sea mi director en esta tesis doctoral, ha colaborado en la presente investigación demostrando cada día sus amplios conocimientos relacionados con esta temática, además nos ha ayudado cada vez que lo hemos necesitado.

Quisiera agradecer también al resto de profesores del departamento toda su colaboración y amabilidad. En particular, dar las gracias a D. Jose Santamaría González por su buen humor y amabilidad que siempre me ha mostrado, también quiero agradecerle la ayuda que me ofrecido cada vez que se la he pedido, gracias por transmitir tan bien todos tus conocimientos. A mi gran familia de catálisis, (Cristina, Elena, Virginia, Ana, Inma, Isa, Raquel, Dani y Tony), en especial, a Juan, por su colaboración, apoyo y gran dedicación.

La vida te pone en el camino a personas que son maravillosas, entre las que se encuentran mis compañeras de batalla, las que siempre están dispuestas a escucharte, comprenderte e incluso tenderte su mano para ayudarte. Cristina, ya sabes que para ti solo tengo palabras de agradecimientos, me has ayudado cada vez que te he necesitado, no solo a nivel laboral, sino también personal, incluso me atrevería a decir que este último sobrepasa al trabajo de laboratorio, ya que en ti he encontrado una amiga que siempre esta dispuesta a todo, ya sea para lo malo o para lo bueno, cada día le agradezco a la vida por hacernos coincidir “en el mismo sitio y a la misma hora”. Elena, gracias por nuestras charlas, por escucharme siempre que lo he necesitado, por darme tan bueno consejos y, sobre todo, gracias por tu ayuda incondicional siempre que te la he pedido. Hace un año llegó una persona muy especial para mí al laboratorio de

catálisis, Virginia, gracias por todo lo que me has demostrado en este último año, por acompañarme en todo momento, por ofrecerme tu ayuda cada día, por tus ganas de aprender y, por supuesto, por ser tan leal y sincera, he tenido la suerte de conocerte y me gustaría que nuestra amistad perdurara para siempre. A Ana Arango, por tus visitas, que han pasado de un extremo al otro, me alegro mucho ese giro que le has dado a la vida, ahora eres un volcán en erupción de energía positiva. A Inma, nuestro pandita, que, aunque no trabajamos juntas, le quiero agradecer todos los momentos vividos junto a ella, que no son pocos. A Isa, que, a pesar de llevar poco tiempo en catálisis, siempre me ha demostrado su bondad. A Dani, gracias por tu nobleza y sobre todo por tu paciencia, por aguantarnos todos los días, que, aunque no te quejas, somos conscientes de que a veces se nos va de las manos. A Raquel y Tony, esa pareja que apareció sin esperarlo, gracias por ser tan simpáticos y sacarnos una sonrisa.

Al resto de compañeros del departamento por los buenos ratos que pasamos y por ayudarme cuando lo he necesitado: Jesús, Jose, Mercedes... Por supuesto a Sandra, gracias por ser tan cariñosa y tan “bien hecha”. Y María José no me olvido de ti, gracias por invertir parte de tu tiempo en ofrecerme tu ayuda. Asimismo, quiero dar las gracias a todos los compañeros que me ayudaron durante las estancias, en especial a Chiara y Alessia.

A mi familia: mi madre, esa mujer que se desvive por todos nosotros, luchadora como la que más y trabajadora a más no poder, gracias MAMA por todo lo que me aportas, eres una mujer maravillosa, no me imagino una vida sin ti; a mi padre, gracias por tu ayuda incondicional, por estar ahí aunque no lo demuestres cada día; a tita Ana, esa mujer que siempre esta para ayudarnos en

todo lo que necesitamos; y a mis hermanas, por vuestra confianza y porque sois parte de lo que soy. ¡Os quiero mucho!

A Raúl, porque esto es un poco tuyo también; gracias por soportarme en la última etapa de este camino, por sobrellevar tan bien mis altos y mis bajos, gracias por apoyarme en todo momento y por sacarme una sonrisa cada vez que lo he necesitado, ya que es tu especialidad. Gracias por cruzarte en mi camino, (nunca mejor dicho, “tanta gente ahí fuera y coincidir aquel día”), le doy gracias al destino, porque personas como tú no se encuentran todos los días. Gracias por tu cariño, apoyo, compañía, comprensión y tantas otras cosas que me has brindado desde que te conocí. Gracias por cuidarme como lo haces, eres el pilar de mi vida.

**A todos los protagonistas de mi historia, que me
acompañaran hasta la última página de mi vida**

“Trabaja duro en silencio, que el éxito sea tu ruido”

Frank Ocean



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ÍNDICE

0. SUMMARY	1
1. INTRODUCCIÓN	21
1.1 Situación energética	23
1.2 La biomasa como fuente de energía renovable	25
1.3 Concepto de biorrefinería	28
1.4 La plataforma de azúcares	32
1.5 El furfural	38
1.6 Hidrogenación del furfural	43
1.6.1 Reacciones de hidrogenación en fase líquida	48
1.6.2 Reacciones de hidrogenación en fase gas	56
1.6.2.1 <i>Catalizadores con menor capacidad hidrogenante</i>	56
1.6.2.2 <i>Catalizadores con mayor capacidad hidrogenante</i>	62
1.7 Hidrogenación por transferencia catalítica	66
Bibliografía	69
2. OBJETIVOS	79
3. MATERIALES Y MÉTODOS	83
3.1 Reactivos comerciales empleados	85
3.2 Preparación de catalizadores a base de cobre	87
3.2.1 Cobre soportado en arcillas	87
3.2.2 Cobre soportado en óxidos mixtos	91
3.2.3 Cobre soportado en sílice mesoporosa	93
3.3 Preparación de catalizadores a base de níquel	96
3.3.1 Níquel soportado en MgO	96
3.3.2 Fosfuros de níquel soportado en sílice	96
3.4 Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores	98
3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	98
3.4.2 Análisis químico de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN)	99
3.4.3 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	100
3.4.4 Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	101
3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	102
3.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	103
3.4.7 Reducción térmica programada de hidrógeno (TPR-H ₂)	104
3.4.8 Superficie metálica catalizadores	105
3.4.9 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	106

3.5 Reacción catalítica para la hidrogenación del furfural	107
Bibliografía	109
BLOQUE I: Catalizadores basados en cobre	111
4.1 Cu-Arcillas	113
4.1.1 Difracción de rayos X	116
4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión	119
4.1.3 Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	119
4.1.4 Reducción térmica programada de hidrógeno	122
4.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	124
4.1.6 Actividad catalítica	126
4.2 Efecto de la carga de cobre y de la adición de promotores (CeO₂ y ZnO) en catalizadores de Cu soportados en kerolita	129
4.2.1 Reducción térmica programada de hidrógeno	130
4.2.2 Adsorción-desorción de N ₂ a -169 °C	131
4.2.3 Difracción de rayos-X	134
4.2.4 Valoración con N ₂ O	136
4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión	137
4.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	138
4.2.7 Resultados catalíticos	141
4.2.7.1 <i>Influencia de la carga de Cu</i>	141
4.2.7.2 <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	144
4.2.7.3 <i>Efecto de la incorporación de promotores</i>	145
4.2.7.4 <i>Caracterización de los catalizadores usados</i>	148
4.2.8 Conclusiones	153
Bibliografía	154
5. Cu-ÓXIDOS METÁLICOS	157
5.1 Cu/ZnO	159
5.1.1 Difracción de rayos X	160
5.1.2 Reducción térmica programada de hidrógeno	163
5.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	164
5.1.4 Adsorción-desorción de N ₂ a -169 °C	167
5.1.5 Valoración con N ₂ O	167
5.1.6 Actividad catalítica	168
5.1.6.1 <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	169
5.1.6.2 <i>Influencia de la temperatura de reducción</i>	170
5.1.6.3 <i>Influencia de la carga de Cu</i>	171
5.1.7 Conclusiones	180
5.2 Cu/CeO₂	180
5.2.1 Reducción térmica programada de hidrógeno	181
5.2.2 Difracción de rayos X	184

5.2.3	Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	186
5.2.4	Superficie metálica de los catalizadores	188
5.2.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	189
5.2.6	Actividad catalítica	192
5.2.6.1	<i>Influencia de la relación molar Cu/Ce</i>	192
5.2.6.2	<i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	198
5.2.6.3	<i>Influencia del flujo de hidrógeno</i>	201
5.2.6.4	<i>Influencia del porcentaje de furfural alimentado</i>	203
5.2.7	Conclusiones	205
	Bibliografía	206
6.1	Cu-SÍLICE MESOPOROSA	209
6.1.1	Difracción de rayos X	211
6.1.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM)	214
6.1.3	Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	215
6.1.4	Reducción térmica programada de hidrógeno	219
6.1.5	Valoración con N ₂ O	221
6.1.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	222
6.1.7	Actividad catalítica	224
6.1.7.1	<i>Influencia de la carga de Cu</i>	225
6.1.7.2	<i>Influencia del método de síntesis, soporte y t^a de reducción</i>	228
6.1.7.3	<i>Influencia de la superficie metálica</i>	230
6.1.7.4	<i>Caracterización físico-química de los catalizadores usados</i>	232
6.1.7.5	<i>Optimización de la temperatura de reacción</i>	237
6.1.7.6	<i>Influencia del porcentaje de FUR alimentado</i>	239
6.1.7.7	<i>Influencia del flujo de hidrógeno</i>	240
6.1.7.8	<i>Estudio de la estabilidad del catalizador</i>	241
6.1.8	Conclusiones	244
	Bibliografía	246
7.1	CATALIZADORES COMERCIALES	249
7.1.1	Fluorescencia de rayos X	251
7.1.2	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	252
7.1.3	Difracción de rayos X	254
7.1.4	Reducción térmica programada de H ₂	256
7.1.5	Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	257
7.1.6	Desorción térmica programada de NH ₃	259
7.1.7	Desorción térmica programada de CO ₂	260
7.1.8	Valoración con N ₂ O	261
7.1.9	Actividad catalítica	262
7.1.9.1	<i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	262

7.1.9.2	<i>Influencia del tiempo de contacto</i>	267
7.1.9.3	<i>Estabilidad del catalizador tras 24 h de reacción</i>	269
7.1.9.4	<i>DRX después de reacción</i>	270
7.1.9.5	<i>XPS de los catalizadores usados</i>	272
7.1.10	Conclusiones	274
	Bibliografía	276
	BLOQUE II: Catalizadores basados en níquel	279
	8.1 Ni/MgO	281
8.1.1	Reducción térmica programada de hidrógeno	283
8.1.2	Difracción de rayos X	284
8.1.3	Microscopía electrónica de transmisión	285
8.1.4	Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	286
8.1.5	Desorción térmica programada de CO ₂	288
8.1.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	289
8.1.7	Actividad catalítica	292
8.1.7.1	<i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	294
8.1.7.2	<i>Influencia de la alimentación de alcohol furfurílico</i>	295
8.1.7.3	<i>Influencia del tiempo de contacto</i>	297
8.1.7.4	<i>Caracterización de los catalizadores usados</i>	298
8.1.7.5	<i>Estudio de la desactivación a lo largo del tiempo</i>	300
8.1.8	Conclusiones	301
	Bibliografía	302
	9.1 FOSFUROS DE Ni SOPORTADOS EN SÍLICE	305
9.1.1	Difracción de rayos X	307
9.1.2	Quimisorción de CO	309
9.1.3	Adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	310
9.1.4	Desorción térmica programada de amoníaco	312
9.1.5	Microscopía electrónica de transmisión	314
9.1.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	315
9.1.7	Actividad catalítica	319
9.1.7.1	<i>Influencia del contenido de níquel</i>	319
9.1.7.2	<i>Influencia del contenido de fósforo</i>	321
9.1.7.3	<i>Estudio por DRX después de reacción</i>	325
9.1.7.4	<i>Estudio por XPS después de reacción</i>	327
9.1.7.5	<i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	331
9.1.7.6	<i>Influencia del tiempo de contacto</i>	332
9.1.8	Conclusiones	333
	Bibliografía	335
	10. CONCLUSIONES	339

ANEXOS	345
Lista de siglas	347
Índice de figuras	349
Índice de tablas	359
Publicaciones asociadas a la Tesis Doctoral	363



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

0. SUMMARY



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

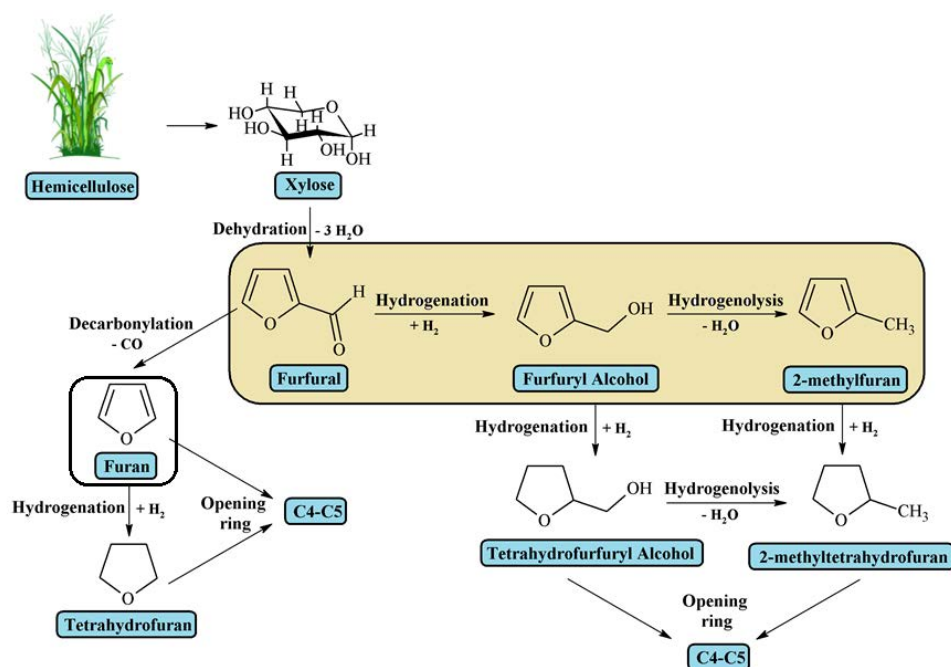
In the last century, the industrial development together with the increase of the world population have caused the depletion of fossil energy resources. This fact has led to the search and development of alternative energy sources, such as solar, nuclear, hydroelectric, waves, geothermal, eolic, tidal, hydrogen gas or biomass. Among them, biomass is a promising alternative to obtain energy and the unique option to the traditional fossil resources to obtain biofuels and chemicals.

Considering the high potential of biomass, its valorisation must involve integrated thermo-physical and thermo-chemical processes, where the raw biomass is converted into valuable products, emerging the biorefinery concept. A biorefinery is analogous to the current petroleum-based refinery, but integrating biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, heat and value-added chemicals. Biorefineries can be classified according to platforms, which are intermediates between feedstock and final products. The main platforms are the following: biogas, syngas, hydrogen, C6 sugars, C5 sugars, lignin, pyrolysis, oil, organic juice, electricity, and heat. The present PhD Thesis is aimed at the development of metal catalysts for obtaining different value-added products within the C5 sugar platform.

Lignocellulosic biomass is one of the most sustainable feedstock to replace fossil resources, since it does not interfere with the food chain. Lignocellulose is composed by cellulose, hemicellulose, lignin and other extractable components. As regards the hemicellulose fraction, its hydrolysis mainly leads to pentosans, whose subsequent dehydration can give rise to furfural. Nowadays, furfural is considered as one of the most outstanding building block molecules, because of its large spectrum of industrial applications and versatility as platform molecule for the synthesis of many

chemicals. In this regard, the hydrogenation of carbonyl group and furan ring present in its chemical structure can yield a great variety of products.

The hydrogenation of furfural can be carried out in liquid or gas phase, although, in the present study, gas phase has been chosen because it requires a much lower hydrogen pressure. Among the hydrogenation products, furfuryl alcohol (FOL) is the most important chemical derived from FUR, accounting for approximately 65% of the furfural produced worldwide, due to its important applications in the chemical industry. Besides FOL, other high value-added chemicals obtained from FUR are: 2-methylfuran (MF), tetrahydrofurfuryl alcohol, 2-methyl tetrahydrofuran (MTHF), furan, and even the opening of the ring leads to the formation of butanes or pentanes.



Scheme 1. Conversion of furfural to value-added chemicals.

Traditionally, the furfural industry has used copper chromite as catalyst to produce furfuryl alcohol. However, chromium species are highly toxic, corrosive and pose environmental concerns. Therefore, it is necessary the development of new metal catalysts for furfural hydrogenation. The main drawback in the gas-phase hydrogenation of furfural is related to the selection of a suitable catalyst, exhibiting a high activity, stability and selectivity toward the target product. In this sense, a catalyst with a high hydrogenating activity, as Ni or Pd, can favor the furan ring opening, but the change of active phase (for instance, Cu), or the addition of promoters, can decrease the hydrogenation capacity and preserve the ring structure, leading to the hydrogenation of the carbonyl group of FUR, in such a way that mostly furfuryl alcohol and 2-methylfuran could be formed by hydrogenation and hydrogenolysis, respectively, which after reduction leads to large metal particles, with a lower amount of available active sites. This can be enhanced by supporting the active phase over high surface area solids, or by the synthesis of porous active metal oxides. Thus, the dispersion of metal species seems to be a key factor for resisting deactivation and allowing them to become an alternative to the traditional copper chromite catalyst.

In consequence, the main objective of this PhD Thesis is the development of new families of metal catalysts, which are active, stable and selective in the gas-phase hydrogenation of furfural. For attaining this goal, it has been undertaken the synthesis and physico-chemical characterization of different metal-based catalysts, and the evaluation of their catalytic performance in the hydrogenation of furfural in gas-phase to obtain high value-added chemicals, mainly furfuryl alcohol, 2-methylfuran and furan. In addition, the physico-chemical characterization of fresh and used catalysts will allow establishing structure-activity-stability relationships, which will help to

optimize not only the catalyst properties, but also experimental conditions to attain the maximum yield in the desired product. Bearing this in mind, fresh and used catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption at -196 °C, transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), N₂O titration, temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR) and differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TG).

The gas-phase hydrogenation of furfural was performed in a fixed-bed tubular quartz reactor with pelletized catalysts. Prior to the catalytic test, catalysts were reduced *in situ* under a H₂ flow, while a solution of a furfural in cyclopentylmethyl ether was continuously injected into the reactor by using a HPLC pump. Finally, the reaction products were analysed by gas chromatography, with a Flame Ionization Detector and a CP-Wax 52 CB capillary column. In all cases, it was previously verified that the solvent, cyclopentylmethyl ether, is stable under the experimental conditions used in the catalytic tests.

Catalysts with low hydrogenating capacity

Copper supported on clays minerals

The goal was the synthesis of catalysts based on copper (15 and 30 wt.%) supported on three different clay minerals (bentonite, sepiolite and kerolite). The clay-based systems, from an economic point of view, are sustainable on an industrial scale due to the abundance and reduced cost of the clay mineral. Catalysts were prepared by a precipitation-deposition method, and, after calcination and reduction, they were evaluated in the gas-phase hydrogenation of furfural. This family of catalysts shows spherical metal Cu

particles with variable size, mainly located on the surface of clays. The H₂-TPR study confirmed the complete reduction of CuO to Cu(0) at 350°C.

The best catalytic performance was obtained for the catalyst supported on kerolite, with a 15 wt.% Cu, which allowed a furfural conversion of 90%, after 5 h, at 210°C. The hydrogenation products were mainly FOL and MF, reaching FOL and MF yields of 30 % and 52%, respectively. Catalysts supported on sepiolite and bentonite suffered from a progressive deactivation with the time-on-stream (TOS), while catalysts supported on kerolite were more stable. The good catalytic behaviour of catalysts supported on kerolite can be attributed to their textural properties, which lead to a higher proportion of surface Cu species, as inferred from XPS data. Kerolite was an appropriate support for Cu nanoparticles, since it exhibits low acidity, which diminishes the FUR-active phase interaction, minimizing the formation of carbonaceous deposits. In addition, the textural properties of kerolite revealed a disordered structure, also favouring the dispersion of Cu species.

In order to correlate the catalytic activity with the amount of active sites, different loadings of copper (5-30 wt.%) were incorporated on kerolite. The FUR conversion increases directly with the temperature reaching the maximum FUR conversion for a 15 wt.% Cu. In addition, it is noteworthy how the catalysts with a higher Cu content (20-30 wt.% Cu) tend to suffer a decrease of MF yield along the TOS, which is accompanied by a progressive increase in the FOL yield.

On the other hand, with the aim of modifying the electronic density of copper species, the incorporation of different promoters, such as ZnO and CeO₂, was made (Cu/Zn(Ce) molar ratio of 1). This caused an increase in the metallic surface area due to the formation of smaller Cu nanoparticles on the

catalyst surface, thus giving rise to an improvement of FUR conversion. However, catalyst deactivation was observed, with a FUR conversion of 65% at 210°C after 5 h TOS, while the non-promoted catalyst with 15 wt.% Cu maintained a FUR conversion close to 90%. This fact can be attributed to the modification of the electronic density of Cu⁰ species interacting with ZnO or CeO₂. Thus, the electronic perturbation together with the decrease of the amount of acid sites could minimize the hydrogenolysis reaction, leading to a high selectivity toward FOL, with a yield of 60%, whereas the MF yield is lower than 5% after 5 h TOS.

Therefore, the modification of the electronic density, as well as the increase of the available Cu⁰ active sites did not increase the FUR conversion, but varied the selectivity pattern, improving the selectivity towards FOL.

Copper supported on metal oxides

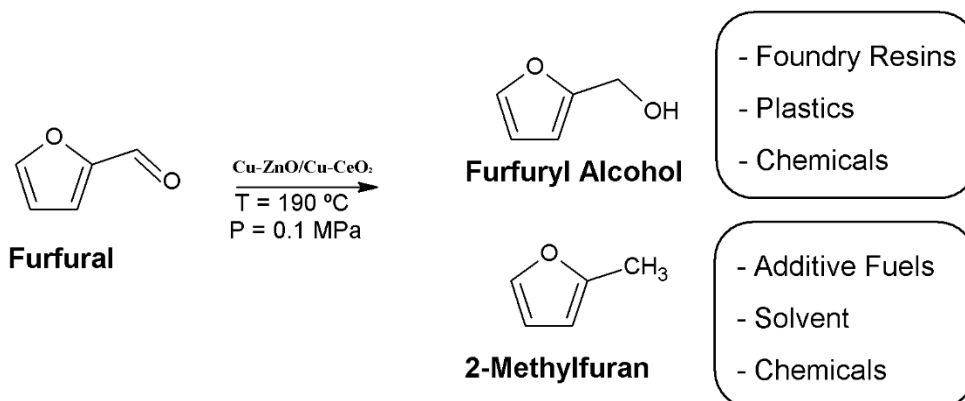
Next, the research was aimed at the preparation of metal catalysts based on Cu supported on ZnO and CeO₂ for the gas-phase hydrogenation of furfural. As was indicated previously, the use of an amphoteric oxide, like ZnO, could modify the electronic density and the dispersion of metallic copper, thus affecting the catalytic activity. On the other hand, the presence of CeO₂ could enhance the mobility of oxygen species, which would favour the reducibility of copper oxide to Cu⁰ at lower temperature, which is a key factor to obtain small Cu⁰ particles, since the sintering is minimized.

Catalysts were prepared by a co-precipitation method by using different Cu:Zn and Cu:Ce molar ratios. This methodology has allowed the formation of mixture of both metallic oxides, after their thermal decomposition, and then metal copper was obtained by reduction with hydrogen. The textural study of these materials, performed by adsorption-desorption of N₂ at -196 °C, revealed

that porosity can be associated to interparticle voids. The structure and morphology of catalysts were determined from XRD and TEM data. As expected, Cu(0) particle sizes increased with the copper content (from 6.4 to 43.2 nm for CuZnO-x and until 40 nm for CuCeO₂-x catalysts).

After reduction of CuZnO-x and CuCeO₂-x catalysts at 300 °C and 220°C, respectively, the gas-phase hydrogenation of furfural was performed at 190°C, extending the reaction time for a period of 5 hours. In all cases, hydrogenation products were mainly FOL and MF. The study of the influence of the copper loading on the catalytic performance for CuZnO-x catalysts pointed out that furfural conversion was higher for lower Cu loadings, achieving a furfural conversion of 90% with the CuZnO-0.2 catalyst, with a FOL yield close 80% after 5 h TOS, at 190 °C. Moreover, this catalyst maintains its catalytic activity even after 24 h of TOS, with a conversion of 60% and a FOL selectivity of 98%. This behaviour can be correlated with the smallest metal particle size present in the catalyst with the lowest copper loading, which minimizes deactivation by sintering due to the strong metal-support interaction.

However, the best catalytic results for catalysts supported on CeO₂ were obtained for the highest Cu/Ce molar ratio (CuCeO₂-6), with a conversion of 83% and a FOL yield of 67% after 5 h of TOS, at 190 °C. This behaviour can be explained by the dispersion of Cu(0) particles on the small crystals of CeO₂, which also prevents catalyst deactivation.



Scheme 2. Main applications of chemicals obtained in gas-phase hydrogenation of furfural over Cu-ZnO and Cu-CeO₂ catalysts.

Copper supported on mesoporous silica

The aim of this research was to evaluate the influence of the nature of support, as well as the methodology of copper incorporation, on the catalytic performance. In this regard, catalysts were prepared by complexing Cu²⁺ cations with the amino groups of dodecylamine molecules, which were used as structure directing agent of a siliceous framework. Once the solid was withdrawn from the reaction medium, and organic molecules were removed by calcination, and copper doped mesoporous silica (MS) structures with different copper loadings (xCu-MS, where x= 2.5-20 wt.%) were obtained.

Moreover, two other supported copper catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation of a mesoporous silica (10Cu-MS-P) and a commercial silica (Cab-O-Sil, 10Cu-SiO₂) for comparing their physico-chemical and catalytic properties with those of xCu-MS catalysts.

The size of metal copper crystallites, as determined from XRD data by applying the Williamson-Hall equation, increased from 8.2 nm for 10Cu-MS catalyst until a maximum value of 16.6 nm for the 20Cu-MS catalyst. However,

larger particle sizes were observed in the catalysts with the copper incorporated by impregnation (35-40 nm). The pore size distributions, estimated by DFT method, were narrower for the MS support, and the incorporation of copper led to a broad distribution of pore sizes.

The H₂-TPR profiles showed that the reduction of Cu²⁺ to Cu⁰ was accomplished at 300°C, which was chosen as the reduction temperature for xCu-MS catalysts. The influence of the reaction temperature in the gas-phase hydrogenation of furfural revealed that the highest FUR conversion was attained at 210°C. Moreover, the FUR conversion improved as the copper content increased from 2.5 to 10 wt.%, but, for higher copper amounts, FUR conversion lowered. The 10Cu-MS catalyst maintained a FUR conversion close to 100% after 5 hours the reaction, but it suffers a mild deactivation with TOS. Concerning the selectivity pattern, the only detected products were again FOL and MF, but the 10Cu-MS catalyst attained a MF yield of 90% after 5 h of TOS, at 210°C.

Finally, the incorporation of copper by complexation led to catalysts more resistant against deactivation in comparison with the catalyst prepared by impregnation. As regards the MF yield, while the 10Cu-MS catalyst maintained a value of 90% after 5 h of TOS, at 210°C, the catalyst obtained by impregnation (10Cu-MS-P) decreased its yield up to 30%, under similar experimental conditions, being FOL the main product. This behaviour can be justified by the smaller size of the metal particles and, therefore, a more suitable dispersion of active sites in the 10Cu-MS catalyst, which give rise to more stable metal catalysts.

Commercial copper-based catalysts

In all catalytic studies devoted to the preparation and testing of new catalytic systems, the comparison with benchmark catalysts, mainly commercial ones, able to catalyse the same catalytic process is recommended, and even it could be mandatory. In this regard, it must be taken into account that the cost of the catalyst preparation is a key parameter for the synthesis of catalysts, since some phases are synthesized from expensive precursors, which raises the price and diminishes the competitiveness of the process for large scale implementation. Considering that Cu based catalysts previously described are highly selective to FOL and MF, the goal of this section was the evaluation of two commercial chromium-free catalysts (HiFUEL® R120 used for methanol reforming and HiFUEL® W220 for water gas shift), as alternative to the traditional copper chromite (CuCr_2O_4 CuO) employed in industrial hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

Special attention has been paid to the optimization of the catalytic parameters to reach the highest FUR conversion, minimizing the catalytic deactivation by the sintering of copper species, the oxidation of the active phase or the formation of carbonaceous deposits.

Commercial catalysts were characterized by XRF, XRD and XPS techniques. XRF data revealed that copper chromite, as expected, is mainly composed by CuO (52.45%) y Cr_2O_3 (42.14%), whereas the R120 catalyst showed CuO (48.44 %), ZnO (28.89 %) y Al_2O_3 (18.23 %), and W220 is formed by CuO (62.49 %), ZnO (24.18 %), Al_2O_3 (7.68 %) and MgO (1.23 %). XPS data gave the highest surface copper content for copper chromite (13.4%), while R120 and W220 displayed similar values: 8.5% and 7.6%, respectively. The textural study indicated that copper chromite is the catalyst

with the lowest S_{BET} , only $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while R120 and W220 possess higher S_{BET} values (93 and $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively). The Cu^0 crystallite sizes, determined by the Williamson-Hall equation, for the three commercial catalysts, after reduction, were 20 nm (copper chromite), 12.5 nm (R120) and 9.3 nm (W220).

For the catalytic study, an equimolar amount of catalysts ($30 \mu\text{mol}$ of active sites g^{-1}), as determined by N_2O titration, were pelletized and sieved between $325\text{-}400 \text{ nm}$, and then mixed with silicon carbide (SiC) to obtain a bed of 1.5 cm of height. The catalytic data showed that copper chromite suffered from a progressive deactivation, reaching a FUR conversion of only 29% after 24 of TOS, at 190°C . However, the Cr-free commercial catalysts are more resistant to deactivation, maintaining conversion values of 93% and 79% for R120 and W220 catalysts, respectively, after 24 h . With regard to the yield, it can be observed that both FOL and MF yields, over the copper chromite catalyst, gradually decreased along the TOS, attaining a FOL yield of 13% and a MF yield of 9% , after 24 h of TOS. However, under similar experimental conditions, the Cr-free catalysts showed a higher stability, maintaining a FOL yield of 70% for both catalysts.

Catalysts with high hydrogenating capacity

Nickel supported on magnesium oxide

Another alternative for attaining a high selectivity towards a particular high value-added product lies in the modification of the hydrogenating character of the active phase. In this sense, metal catalysts based on Ni incorporated to a MgO structure were prepared by the co-precipitation method, varying the Ni/Mg molar ratio in the synthesis step.

Concerning the physico-chemical characterization, XRD data did not evidence the presence of diffraction signals associated to Ni(0), and consequently the formation of very small or amorphous Ni crystallites can be concluded. Only diffraction signals corresponding to cubic MgO and/or NiO-MgO solid solution were detected. The morphology, determined from TEM micrographs, showed the formation of disordered lamellar structures ascribed to MgO and/or NiO-MgO solid solution, in all the catalysts, and very small metal particles, with sizes lower than 10 nm. According to the IUPAC classification, all Ni-based catalysts displayed Type IV isotherms, typical of mesoporous materials. The t -plot data indicated the lack of microporosity, so the surface area of Ni-MgO- x catalysts could be associated to N₂ filling of the cavities formed between adjacent layered particles. The amount and strength of basic sites of Ni-MgO- x catalysts were evaluated from their CO₂-TPD profiles. The catalysts with low Ni contents had a high concentration of basic sites, but of a lower strength, while an increase in the Ni content gave rise to stronger basic sites.

The catalytic tests were performed at 190 °C, and it was observed that an increase of the nickel content produced an improvement of the catalytic activity, increasing the furfural conversion from 62% for Ni-MgO-0.10 catalyst to 96% Ni-MgO-0.25 catalysts, after 1 h of TOS. The increase in FUR conversion was directly related to the amount of available Ni(0) sites. Thus, the catalyst with the lowest amount of metal sites (Ni-MgO-0.10) was more susceptible to deactivation. With regard to the selectivity, furfuryl alcohol and furan were the only products obtained, although furan was the main product in all cases. In fact, the catalyst with the highest Ni content (Ni-MgO-0.25) displayed a total selectivity towards furan, reaching a yield of 88% after 5 h of TOS. The deactivation was more important for catalysts with lower nickel

content, which could be explained by the stronger interaction between furfural, or furfuryl alcohol molecules, with metal sites, so it is possible the formation of carbonaceous deposits on the catalyst surface. In addition, a decrease in the contact time decreased furfural conversion and simultaneously enhanced FOL formation. Finally, the catalytic test carried out for 24 h showed up that catalysts gradually deactivated throughout the reaction, obtaining a conversion value of 65% after 24 h, with a higher selectivity to furan. However, the regeneration of the catalyst, by calcination and subsequent reduction, almost recovered the initial conversion values, but the selectivity pattern was shifted toward the formation of furfuryl alcohol, besides furan.

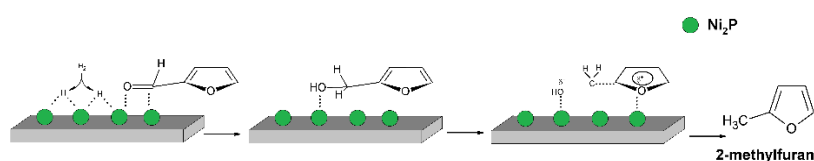
Supported nickel phosphide catalysts

The aim of this chapter was the synthesis of nickel phosphide-based catalysts to be evaluated in the gas-phase hydrogenation of furfural. Firstly, the nickel phosphide loading was optimized, comparing their catalytic performance with that of a supported nickel catalyst and copper chromite. Then, the influence of the initial P/Ni molar ratio was also studied, since it has been previously reported that phosphorous content is a key factor in the catalytic behaviour of this family of catalysts.

Nickel phosphide supported on a commercial silica catalysts have been synthesized by incipient wetness impregnation, with a metallic Ni loading ranging between 5 and 20 wt.% and initial P/Ni molar ratio of 0-3. Catalyst precursors were reduced and characterized by X-ray diffraction, CO chemisorption, NH₃-TPD, N₂ adsorption-desorption at -196 °C and X-ray photoelectron spectroscopy, among other techniques, and then tested in gas-phase furfural hydrogenation. According to the IUPAC classification, the silica support and catalysts displayed Type II isotherms, typical of non porous or

macroporous solids. The incorporation of nickel and phosphorus on the support decreased the S_{BET} values from 195 to $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ due to the pore filling with Ni_2P species, as can be deduced from the corresponding pore size distributions.

Almost full furfural conversion and a 2-methylfuran yield of 73% can be achieved with a Ni_2P -based catalyst with a nickel content of 15 wt.%, at 190°C after 5 h of TOS. The furfural reaction took place via hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol; however, this product was only observed in the case of nickel-based catalysts. In this sense, the high selectivity towards 2-methylfuran can be attributed to both the high hydrogenating capacity of metallic sites leading to furfuryl alcohol and the presence of reduced phosphorus species that favoured the hydrogenolysis process. Nonetheless, XPS data reported higher carbon content on the catalyst surface, by the presence of molecules involved in furfural hydrogenation organic, strongly interacting with the support, being the reason of the catalytic deactivation along the TOS.



Schema 3. Mechanisms of furfural hydrogenation/hydrogenolysis to 2-methylfuran over nickel-based catalysts.

Among all possible reaction products of furfural hydrogenation, 2-methylfuran could be one of the most desirable product, besides furfuryl alcohol, due to its interesting properties as fuel additive, as well as a model

molecule in bio-oil upgrading. Taking into account these results, nickel phosphide could be considered as an active phase with a high potential to obtain high value-added chemicals from lignocellulosic biomass.

Conclusions

Different copper and nickel based catalysts have been synthesized and characterized by techniques such as H₂-TPR, X-ray fluorescence, ATD-TG, CHN elemental analysis, titration with N₂O, XRD, N₂ sorption at -196°C, TEM, XPS, CO₂-TPD and NH₃-TPD. The main objective of this PhD work has been the synthesis of chromium-free metal catalysts, stable and selective to high value-added chemicals. In general, the influence of the support nature on the hydrogenation activity has been elucidated by preparing copper/nickel incorporated to different inorganic oxides. In this study, the support can affect the dispersion of metal species, and the metal loading has been optimized for reaching the most suitable catalytic performance. Moreover, different methodologies have been used to incorporate the active phase into the support: co-precipitation of active phase and support precursors, impregnation and complexing metal cations in the synthesis step.

The conclusions for each family of catalysts can be summarized as follows:

- Copper supported on clay mineral catalysts (sepiolite, bentonite and kerolite) have been active in gas-phase hydrogenation of furfural, giving rise to furfuryl alcohol and 2-methylfuran. The catalytic activity is related to the textural properties, attaining a MF yield of 50% and FOL yield of 30%, by using a 15 wt.% Cu supported on kerolite, at 210 °C, after 5 h of reaction. However, the addition of a promoter, like CeO₂, decreased the conversion values until 65%, but the selectivity pattern was modified, increasing the yield of furfuryl alcohol along the TOS, due to the deactivation of the hydrogenolysis sites.

- Catalysts with Cu:metal (ZnO or CeO₂) molar ratio between 0.2 and 6.0 were synthesized by the co-precipitation method. They exhibited a high dispersion of the active phase, as can be inferred from their high metal surface area. All catalysts have shown an excellent catalytic behavior and high stability due to the strong metal-support interaction, which modified the electronic density of the active copper sites, reaching a furfural conversion close of 90 % with the best catalysts (Cu/Zn= 0.2 y Cu/Ce= 6,) after 5 h TOS at 190 °C. FOL and MF were the only products detected, being FOL the main product obtained over the catalyst with a Cu/Zn molar ratio of 0.2, with a FOL yield close 80% after 5 h TOS. However, in the case of the Cu/Ce= 6 catalyst, MF was the main product at short reaction times, but its yield decreased from 45 % (1 h) to 15 % (5 h), while FOL yield increased concomitantly (from 35% (1 h) to 65% (5 h)), which can be explained by the formation of carbonaceous deposits on the highly hydrogenating sites.
- A series of copper-based catalysts supported on a mesoporous silica was prepared by complexing Cu²⁺ cations with the amino groups of dodecylamine molecules. The study of the influence of the copper loading revealed that the highest FUR conversion was reached with the 10Cu-MS catalyst (10 wt.% Cu), with a value close to 100 % after 5 h TOS, at 210 °C, but suffered a mild deactivation with TOS. Concerning the selectivity pattern, the only products detected were again FOL and MF. The best selectivity toward MF was attained with the 10Cu-MF catalyst with a MF yield of 90% after 5 h.
- Different commercial chromium-free catalysts (HiFUEL® R120 and HiFUEL® W220) have been evaluated in furfural hydrogenation and

compared with copper chromite, employed in industry for furfural hydrogenation. An amount of 30 μmol of active sites ($\text{Cu}(0)$) g^{-1} was used in all cases. Commercial Cr-free catalysts have demonstrated to be active in this reaction, attaining a 70% of FOL yield after 24 h of TOS. However, in the case of copper chromite, both FOL and MF yields decreased gradually along the TOS, obtaining FOL and MF yields of 13 and 9%, respectively.

- Nickel incorporated to MgO catalysts have been prepared by the coprecipitation method, with different Ni/Mg molar ratios. The highest FUR conversion (98%), after 5 h at 190 °C, was attained with a Ni/Mg molar ratio of 0.25. The main product obtained was furan, with a yield of 88%. Finally, the study of stability has demonstrated that catalysts were gradually deactivated throughout the reaction, obtaining a conversion value of 65%, after 24 h TOS.
- Finally, a series of nickel phosphide-based catalysts, supported on a commercial silica, with different Ni loadings, has been prepared by incipient wetness impregnation. The incorporation of phosphorus species into the catalytic system caused a decrease in the metallic character of the Ni species, which weakened the interaction between the metallic sites and furfural, intermediates and products. The nickel phosphide-based catalyst with a 15 wt.% Ni showed the highest furfural conversion (88%) and MF yield (73%) at 190 °C after 5 hours. On the other hand, the nickel-based catalyst displayed a similar FUR conversion (90%), but the selectivity pattern changed to obtain furan with a yield of 50% after 5 h of TOS.

1. INTRODUCCIÓN



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1.1 Situación energética

En los últimos siglos, el crecimiento de la población mundial unido a un gran desarrollo industrial y tecnológico han causado un incremento exponencial del consumo de combustibles de origen fósil (petróleo, gas natural y carbón) [1, 2]. Las fracciones de gasolina y diésel obtenidas del petróleo se utilizan principalmente en el sector del transporte, mientras que el gas natural se emplea como combustible y como materia prima en la industria petroquímica [3]. A pesar de que estas materias primas fósiles tienen una gran variedad de usos y aplicaciones, también presentan una serie de limitaciones, ya que las reservas de combustibles fósiles están disminuyendo de forma rápida, lo cual conducirá a su agotamiento a medio plazo. Además, sus yacimientos principales se localizan en lugares puntuales del planeta, por lo que están controlados por un número limitado de países, lo cual conduce a veces a conflictos políticos y económicos. Desde el punto de vista medio ambiental, su combustión genera emisiones nocivas a la atmósfera que agravan problemas ambientales como el efecto invernadero y la lluvia ácida. Por ello, existe la necesidad de desarrollar fuentes de energía alternativas y más sostenibles, que presenten un menor impacto medioambiental y que puedan satisfacer la demanda energética y de productos químicos de la sociedad actual, y asegurar la de generaciones futuras [4].

Teniendo en cuenta estos problemas sociales y ambientales, las instituciones y organismos internacionales están adoptando medidas para la búsqueda y desarrollo de fuentes de energía respetuosas con el medio ambiente, que puedan reemplazar de forma progresiva a estos combustibles fósiles. A nivel europeo, la Comisión Europea ha establecido como objetivo el conocido “*paquete 20/20/20*” que compromete a los países pertenecientes a la

Capítulo 1

Unión Europea a obtener un 20 % de su energía a partir de fuentes renovables, reducir un 20% las emisiones de gases que generan el efecto invernadero con relación al año 1990 y reducir un 20% el consumo energético a partir de una mejora de la eficiencia energética para el año 2020 [5].

A nivel mundial, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, celebrada en París (2016) ha establecido medidas para la reducción de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) a través de la mitigación, adaptación y resiliencia de los ecosistemas a efectos del calentamiento global. Su aplicación entraría en vigor en el año 2020 (Figura 1.1), cuando finaliza la vigencia del Protocolo de Kioto (1997) [6, 7].



Figura 1.1. Las 10 claves más importantes del acuerdo de París (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente)

Para alcanzar estos ambiciosos objetivos, en las últimas décadas se han desarrollado fuentes de energías alternativas, entre las que se pueden destacar al hidrógeno como vector energético, la energía solar, eólica, hidroeléctrica, mareomotriz, geotérmica o biomásica, para reducir la dependencia del petróleo como principal recurso energético. De todas estas energías renovables, la biomasa es la única fuente de carbono sostenible en la naturaleza para la producción de energía y la obtención de combustibles y productos químicos. El gran potencial que muestra la biomasa ha captado el interés de la comunidad científica, la cual ha comenzado a desarrollar procesos bioquímicos y catalíticos que permitan valorizar de la biomasa, mediante su transformación, selectiva y sostenible, en productos químicos y biocombustibles.

1.2 La biomasa como fuente de energía renovable

La biomasa es una fuente de energía que puede transformarse en combustibles, los cuales en la mayoría de los casos pueden llegar a satisfacer las mismas necesidades que los combustibles fósiles, con rendimientos elevados y una elevada automatización. La Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables, define la biomasa como “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales” [8]. La procedencia de la biomasa usada como materia prima suele ser de cuatro sectores principales: agricultura, forestal, industrial y acuicultura (*Figura 1.2*). Actualmente, la mayor parte de la energía procedente de la biomasa se produce a partir de la madera y sus residuos (64%) [9].

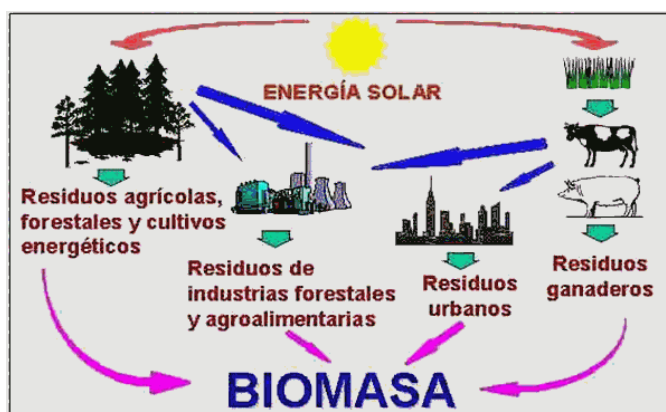


Figura 1.2. Diferentes fuentes de obtención de biomasa

La biomasa se trata de una fuente de materia y energía renovable, resultante de la capacidad de algunos seres vivos de transformar el dióxido de carbono y el agua en materia orgánica por un proceso denominado fotosíntesis, mediante la transformación de la energía solar en energía química (*Figura 1.2*). Dentro del término biomasa, también se pueden incluir los residuos urbanos o subproductos de determinadas industrias, como papeleras o alimentación. En todos los casos, la materia orgánica obtenida tiene un elevado contenido energético, así que se puede utilizar para obtener otros productos mediante procesos químicos, o para obtener de ella energía. Un aspecto muy importante a tener en cuenta son las emisiones de CO₂ asociadas a la biomasa, ya que el CO₂ emitido en su combustión puede volver a ser capturado posteriormente de la atmósfera y transformado por la fotosíntesis en materia orgánica, así que el balance de CO₂ es casi nulo.

Las principales formas de aprovechamiento energético de la biomasa se exponen en la *Figura 1.3* [10], y consisten en una serie de procesos entre los que se pueden citar:

- **Procesos de extracción:** se separa la biomasa de elevado poder calorífico del resto, para su aprovechamiento directo o casi-directo (p.ej., obtención de aceites vegetales para la producción de biodiésel).
- **Procesos biológicos o bioquímicos:** la biomasa se transforma en productos energéticos y materias primas por medio de microorganismos (p.ej., bioetanol obtenido por fermentación).
- **Procesos termoquímicos:** consisten en la descomposición térmica de la biomasa. Existen tres tipos de procesos diferentes: combustión total, gasificación y pirólisis.

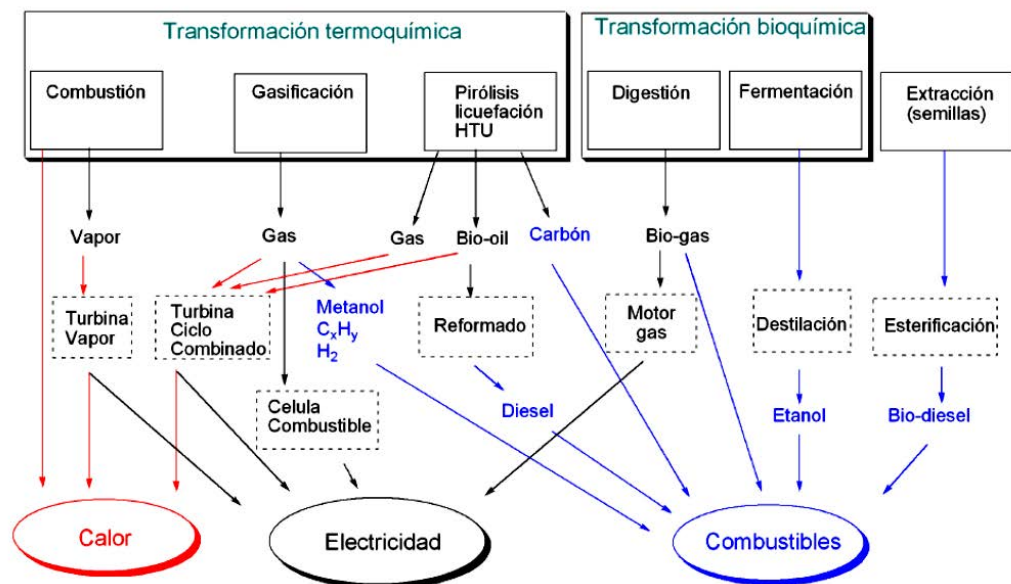


Figura 1.3. Diferentes formas de aprovechamiento energético de la biomasa

[11]

A diferencia del crudo de petróleo, la composición de la biomasa es bastante heterogénea, variando en función de su procedencia, incluso de la época del año [12]. Por lo tanto, se requieren tratamientos para disponer de

materias primas más homogéneas, cuyo posterior tratamiento y procesamiento puede originar un amplio espectro de productos. El gran potencial que presenta la biomasa para reemplazar al petróleo hace necesario desarrollar instalaciones donde la biomasa sea tratada por diversos procesos, de forma integrada y sostenible, que pueden ser: mecánico-físicos, bioquímicos, químicos, termoquímicos y físico-químico para obtener energía, productos químicos y biocombustibles, surgiendo así el concepto de biorrefinería [13].

1.3 Concepto de biorrefinería

Una *biorrefinería* se encarga de procesar la biomasa combinando procesos físicos, químicos y/o biológicos para obtener productos de alto valor añadido. El creciente interés por la valorización de la biomasa ha conducido a que el concepto de biorrefinería vaya adquiriendo cada vez un mayor protagonismo en el área de las nuevas tecnologías químicas sostenibles. En 2009, la *International Energy Agency* (IEA) propuso una clasificación bastante completa de los tipos de biorrefinería, en función de cuatro variables: plataformas, productos, materias primas y procesos [14]. Por tanto, la definición de biorrefinería es análoga a la de una refinería de petróleo convencional, con la diferencia de que se utiliza biomasa como materia prima en sustitución del petróleo, por lo que el carácter renovable de la biomasa permitiría reducir nuestra dependencia de las fuentes de energías fósiles, al tiempo que permite disminuir las emisiones netas de gases de efecto invernadero.

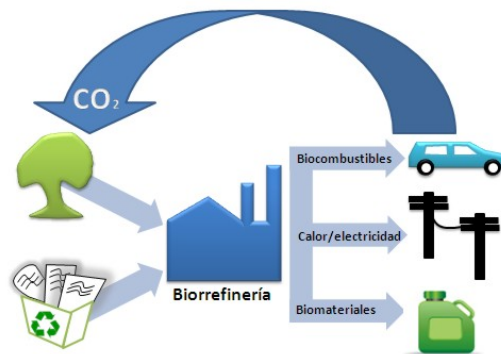


Figura 1.4. Tecnología sostenible de una biorrefinería integrada

La clasificación más común de estas plataformas se realiza en función de los productos químicos intermedios entre la materia prima de la que proviene la biomasa y los productos de valor añadido. Hay algunos casos en la que ciertos productos intermedios pueden servir de nexo entre distintas plataformas, reflejando que una biorrefinería es un proceso muy transversal [15]. Las plataformas más comunes en función de sus productos intermedios se enumeran a continuación:

- **Biogás:** mezcla principalmente de CH_4 y CO_2 , resultante de la digestión anaeróbica.
- **Gas de síntesis:** mezcla de CO y H_2 , obtenida por gasificación.
- **Hidrógeno:** procedente de la reacción de reformado de vapor, water-gas shift, electrolisis de agua y fermentación.
- **Azúcares C6:** como, por ejemplo, glucosa, fructosa y galactosa, producidos por hidrólisis de sacarosa, almidón, celulosa y hemicelulosa.
- **Azúcares C5:** como la xilosa y la arabinosa, procedentes de la hidrólisis de la hemicelulosa.

- **Lignina:** obtenida por procesado de la biomasa lignocelulósica.
- **Líquidos derivados de la pirólisis:** mezcla de moléculas de diferentes tamaños.
- **Aceites:** procedentes de cultivos de semillas oleaginosas, algas y residuos del aceite.
- **Mezcla rica en biocomponentes:** compuestos como carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos orgánicos, hormonas y enzimas, resultantes de la presurización de la biomasa húmeda.
- **Electricidad y calor:** que pueden emplearse para satisfacer las necesidades energéticas de la biorrefinería o venderla a la red eléctrica.

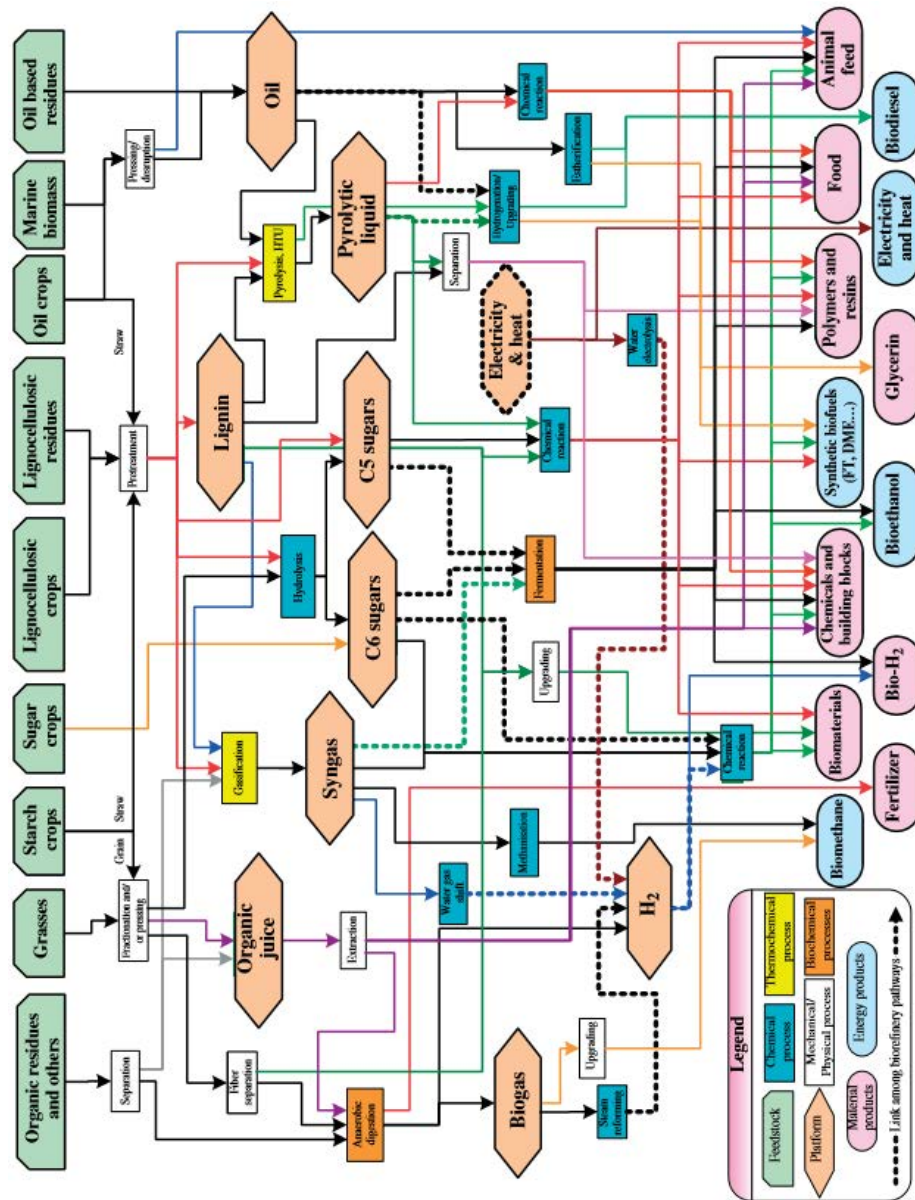


Figura 1.5. Biorrefinerías individuales según la clasificación de Bioenergía (IEA), adaptado de Cherubini y col. [14]

La presente Tesis Doctoral se dirige a la obtención de diversos productos de valor añadido dentro de la plataforma de azúcares. En este sentido, la siguiente sección se enfocará al estudio detallado de este tipo de plataforma.

1.4 La plataforma de azúcares

La biomasa se puede clasificar de varias formas, ya sea por su origen, naturaleza y tipo de combustible deseado o por su composición. De las diversas fuentes de biomasa existentes, la biomasa lignocelulósica es una de las más sostenibles para reemplazar las tradicionales fuentes fósiles y obtener productos de alto interés comercial, ya que la lignocelulosa no interfiere en la cadena de alimentación, y es una materia prima muy abundante y de bajo coste, ampliamente distribuida en la corteza terrestre [16]. Algunas de las principales fuentes de biomasa lignocelulósica son la madera, maderas de crecimiento rápido, los residuos forestales y los residuos de la industria del papel y la paja (*Tabla 1.1*) [17].

Tabla 1.1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos [18]

Material lignocelulósico	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
<i>Madera dura</i>	40-55	24-40	18-25
<i>Madera suave</i>	45-50	25-35	25-35
<i>Cáscara de nuez</i>	25-30	25-30	30-40
<i>Olote de maíz</i>	45	35	15
<i>Desechos de pastos</i>	25-40	35-40	18-30
<i>Papel</i>	85-99	0	0-15

Tabla 2.1. (Continuación) Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos [18]

<i>Paja de trigo</i>	30	50	15
<i>Hojas</i>	15-20	80-85	0
<i>Algodón</i>	80-95	0	0
<i>Papel periódico</i>	40-55	25-40	18-30
<i>Desecho de papel de pulpeos químicos</i>	60-70	10-20	5-10
<i>Desechos sólidos de aguas residuales</i>	8-15	ND*	24-29
<i>Desechos animales (cerdos)</i>	6	28	ND*
<i>Desechos sólidos de ganado</i>	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
<i>Hierba Bermuda</i>	25	35.7	64
<i>Pastos de crecimiento rápido</i>	45	31.4	12

*ND-No disponible

La ***lignocelulosa*** es el componente mayoritario de las células vegetales y está constituida por hemicelulosa, celulosa y lignina (*Figura 1.6*).

De forma general, la ***celulosa*** supone el 40-50% de la biomasa lignocelulósica, siendo un homopolímero formado por unidades β -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces β -glucosídicos, que pueden ser deconstruidos en monómeros de glucosa, y posee una conformación plana extendida de doble hélice. La celulosa se encuentra en la pared celular primaria,

lo que le confiere a la estructura una alta cristalinidad y rigidez, que dificulta su hidrólisis debido a su estructura completamente hidrofóbica. Sin embargo, puede aislarse de la matriz de hemicelulosa y lignina mediante hidrólisis ácida para obtener glucosa [19]. La celulosa se usa para la producción del papel desde la antigüedad, pero sus usos han cambiado sustancialmente; actualmente, se usa en la generación de biomateriales compuestos, materiales novedosos y para la producción de bioetanol [20].

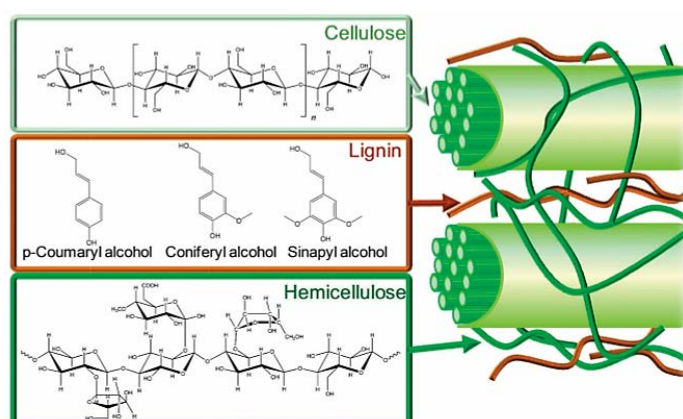


Figura 1.6. Componente de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina

La *hemicelulosa* (23-32%) es el segundo componente estructural más abundante de la lignocelulosa y, a diferencia de la celulosa, no es un compuesto químicamente homogéneo, sino que es un polímero heterogéneo ramificado, compuesto por 5 tipos de azúcares monómeros: hexosas (glucosa, galactosa y manosa) y pentosas (xilosa y arabinosa), correspondiendo el mayor porcentaje a la xilosa [21]. Su extracción e hidrólisis es mucho más sencilla en comparación con la celulosa cristalina, y además genera elevados rendimientos en azúcares.

La ***lignina*** (15-25%) es un polímero complejo formado por la oligomerización de estructuras fenólicas muy ramificadas y heterogéneas, lo que le proporciona una gran rigidez y solidez. La lignina, que se encarga de envolver y sellar las fibras de celulosa y hemicelulosa, es muy inerte químicamente, proporcionando al material una alta resistencia a los ataques químicos y/o biológicos.

Como la biomasa lignocelulósica presenta una estructura tan compleja, se requieren diversos tratamientos físico-químicos para romper el recubrimiento de lignina alrededor de la celulosa y hemicelulosa, para así facilitar el aprovechamiento de los azúcares contenidos en la lignocelulosa [22].

La biomasa lignocelulósica se procesa principalmente por dos rutas [22]: la ruta termoquímica que permite procesar la lignocelulosa directamente a altas temperaturas y/o presiones sin necesidad de ningún tipo de tratamiento previo (pirólisis, gasificación, combustión o licuefacción), y la ruta de fraccionamiento por hidrólisis, que separa y procesa los azúcares y la lignina a partir de rutas químicas o biológicas. Por lo general, la hidrólisis de la biomasa resulta más compleja y cara que la conversión termoquímica [23].

Teniendo en cuenta los datos recogidos en la *Tabla 1.1.*, la mayor proporción de la biomasa lignocelulósica está compuesta por carbohidratos presentes en la celulosa y hemicelulosa (65-85%). Estos carbohidratos pueden ser hidrolizados en sus correspondientes monómeros, obteniéndose de forma mayoritaria xilosa en la hidrólisis de la hemicelulosa y glucosa desde la celulosa. Tras ello, estos monómeros se deshidratan con el empleo de catalizadores ácidos, obteniéndose furfural en el caso de la deshidratación de la xilosa, y 5-hidroximetilfurfural (HMF) y ácido levulínico en el caso de la deshidratación de la glucosa (*Figura 1.7.*). Dentro de la plataforma de azúcares, estas moléculas

orgánicas se califican como “*moléculas plataforma*”, ya que pueden dar lugar a una gran variedad de productos químicos, con aplicaciones en campos muy diversos (Figura 1.8). Así, el 5-hidroximetilfurfural se usa en la síntesis de polímeros con base de imina, así como en la preparación de precursores de fármacos contra el virus de la hepatitis, mientras que el ácido levulínico se usa en la producción de nylon, gomas sintéticas, plásticos y productos farmacéuticos, entre otros [24].

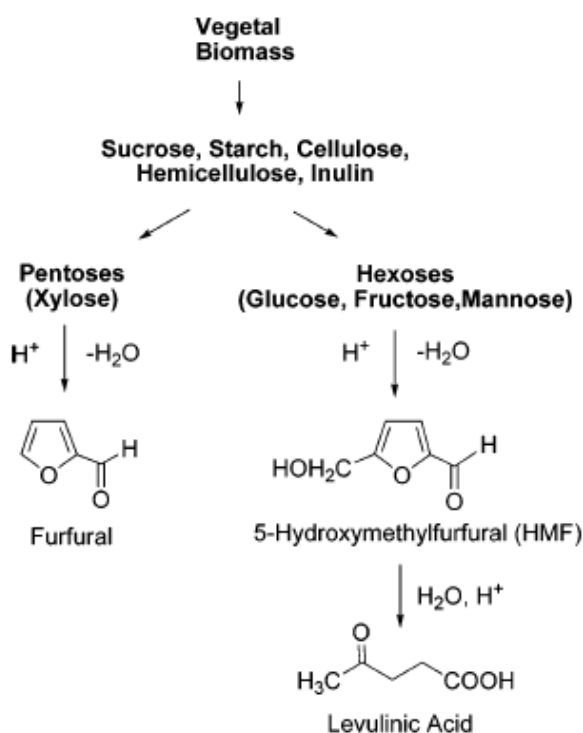


Figura 1.7. Productos obtenidos por la deshidratación de monosacáridos

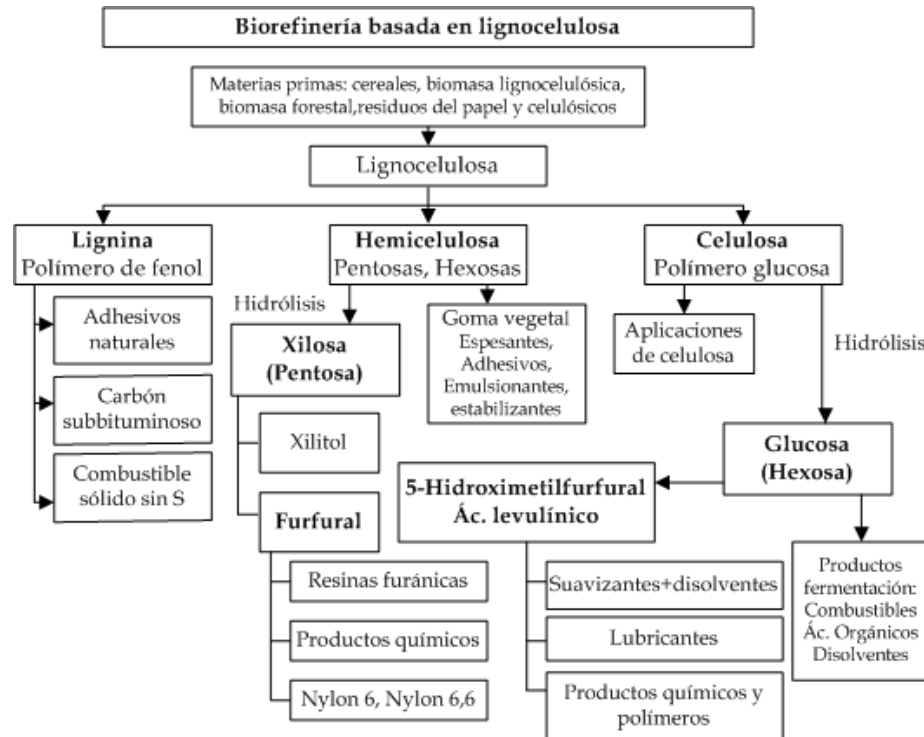


Figura 1.8. Esquema del tratamiento de la lignocelulosa en una biorrefinería

En el caso del furfural obtenido de la hidrólisis y deshidratación de la hemicelulosa también se obtienen una gran variedad de productos con diversas aplicaciones (*Figura 1.9.*), como se indica en la siguiente sección.

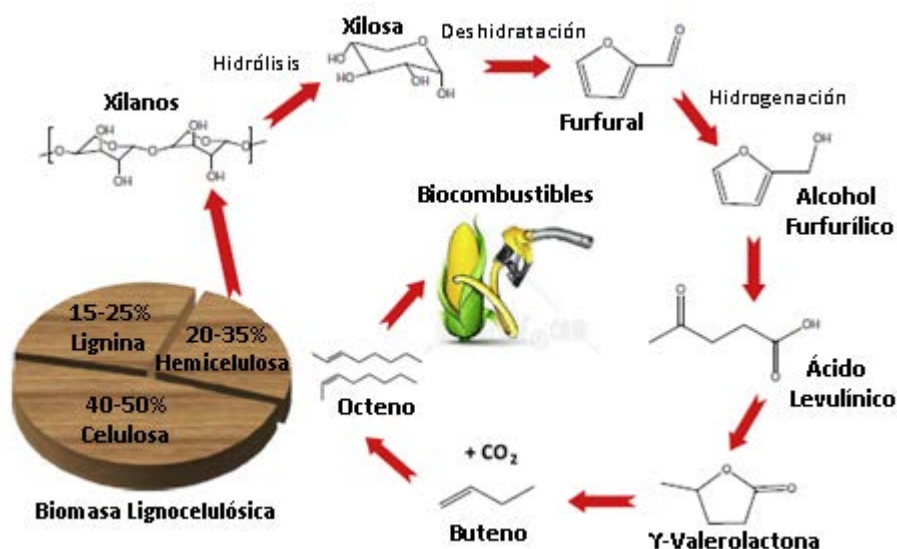


Figura 1.9. Ruta para la conversión de materiales hemicelulósicos a biocombustibles

1.5 El furfural

El furfural es el producto químico más importante, exceptuando al bioetanol, obtenido a partir de biomasa lignocelulósica en la plataforma de azúcares. La mayor producción de FUR se realiza en China, con aproximadamente el 70% de la producción mundial total, seguida de la República Dominicana y Sudáfrica, suponiendo los tres países alrededor del 90%, con 280000 toneladas al año [21, 25].

La molécula de furfural posee un anillo furánico con un grupo aldehído unido al C- α . En estado puro, el furfural presenta una apariencia de líquido aceitoso e incoloro, con un olor especial a almendra amarga y un nivel de toxicidad considerable. En las *Tablas 1.2* y *1.3* se muestran algunas propiedades y aplicaciones del furfural, así como el efecto que produce en la salud.

Tabla 1.2. Propiedades Físico-Químicas de Furfural [26]

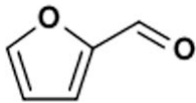
Molécula de Furfural		
Fórmula Química		C ₅ H ₄ O ₂
Propiedades	➤ <i>Físicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Estado de agregación: líquido - Apariencia: Aceite incoloro - Densidad: 1160 kg/m³ (1,16 g/cm³) - Masa molar: 96,09 g/mol - Punto de fusión: -36.5 °C - Punto de ebullición: 161,7 °C - Temperatura crítica: 397 °C - Índice de refracción: 1,5261 (20° C) - Constante dieléctrica : 41,9 (20°C) - Punto de inflamabilidad: 62 °C - Temperatura de autoignición: 315°C - Temperatura crítica: 397 °C - Presión crítica: 5,502 MPa - Solubilidad en agua: 8.3 wt% (25°C) - Viscosidad a 25°C: 1.49 mPa s - Entalpía de formación: -151 kJ/mol
	➤ <i>Químicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Poco soluble en agua - Muy soluble en etanol, éter, benceno, acetona y cloroformo - Soluble en otros disolventes orgánicos - Polimeriza con fenol, acetona, urea y consigo mismo en presencia de ácidos - Es un agente bioactivo
Obtención		<ul style="list-style-type: none"> - El 10 % de los residuos agrícolas puede convertirse en furfural con ácido sulfúrico diluido

Tabla 1.3. Aplicaciones y Efectos en la Salud del Furfural [26]

Aplicaciones	<ul style="list-style-type: none"> - Obtención de alcohol furfurílico - Disolvente en la producción de aceites minerales - Refino de aceites animales y vegetales - Concentración de vitaminas A y E - Eliminación de sustancias formadoras de residuos en los aceites lubricantes - Destilación fraccionada del petróleo - Síntesis de urea y formol - Preparación de productos con actividad biológica - Fabricación de plaguicidas, nylon y otros productos químicos - Materia prima para producir resinas, fibra artificial, goma artificial, aroma artificial, medicina occidental y pesticida
Efectos en la salud	<ul style="list-style-type: none"> - Irritante de vías respiratorias, dérmico y ocular - Quemaduras graves a la piel y ojos - Gas irritante, corrosivo y/o tóxico - Los vapores pueden causar mareo o sofocación

Como se indicó anteriormente, el furfural se obtiene a partir de biomasa residual rica en xilanos, los cuales se hidrolizan en sus monómeros, principalmente xilosa y arabinosa, mediante catálisis ácida. A nivel industrial se usa una disolución acuosa de H_2SO_4 , a una temperatura de 200-250 °C, y presión autógena. En estas condiciones experimentales se lleva a cabo la hidrólisis de la hemicelulosa, y la posterior deshidratación de la xilosa resultante a furfural (*Figura 1.10*). La reacción está controlada cinéticamente por la segunda etapa, considerablemente más lenta que la primera [27].

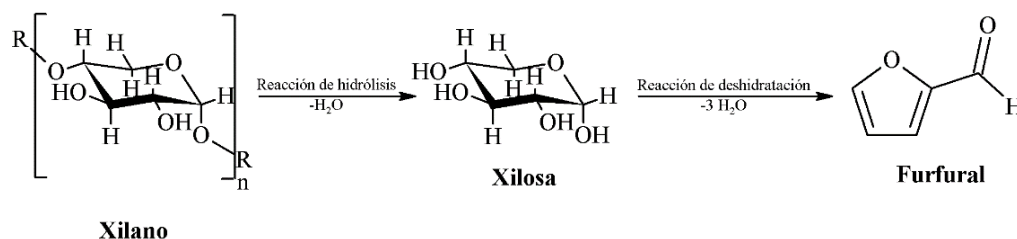


Figura 1.10. Esquema simplificado de la reacción de conversión de pentosas a FUR por catálisis ácida

El primer proceso comercial para la producción de furfural fue desarrollado por la compañía americana *Quaker Oats* en 1922. Este proceso se llevó a cabo en un reactor tipo *batch*, utilizando cáscaras de avena como materia prima y ácido sulfúrico como catalizador, tanto para la etapa de hidrólisis como para la etapa de deshidratación [28]. Otros procesos, como el empleado por la *Petrole-chimie*, usan ácido fosfórico o superfosfato [29]. A día de hoy, la mayor parte del furfural se obtiene en procesos continuos, tales como la tecnología *Huaxia* modificada, empleada en China, o el proceso *Supra Yield*, usado en Australia [21]. Estos tipos de procesos sufren graves inconvenientes, relacionados con el empleo de catalizadores ácidos extremadamente corrosivos y tóxicos, la dificultad de la separación y reciclado, y además el hecho de que se producen reacciones secundarias no deseadas, dando como resultado una pérdida de rendimiento hacia productos de interés debido a largos tiempos de residencia. Por ello, existe un gran interés en el desarrollo de catalizadores sólidos como alternativa a los ácidos minerales líquidos, para llevar a cabo el proceso de forma más sostenible. Entre los catalizadores sólidos utilizados en esta reacción se encuentran heteropoliácidos de wolframio y fósforo [30], nanoláminas de niobatos, titanatos y titanoniobatos exfoliados [31], sílices micro y mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos [32], circonia sulfatada [33], faujasita y mordenita ácidas [34]. En algunos casos, el

Capítulo 1

comportamiento catalítico de estos sólidos es muy parecido al del H_2SO_4 , sin la desventaja asociada a que el ácido sulfúrico es un líquido corrosivo, aunque muchos catalizadores sólidos se desactivan y es imposible reutilizarlos sin tratamiento previo [35].

En la actualidad, el furfural se considera como una importante molécula plataforma “*building block*” comercial, obtenida a partir de la lignocelulosa, utilizada como materia prima para la producción de biocombustibles y productos químicos, tal y como se indica en la *Figura 1.11* y la *Tabla 1.2*. En este sentido, Zeitsch [29] ha recopilado en una publicación la química, tecnología y aplicaciones del furfural y sus sub-productos de reacción, estableciendo más de 80 productos químicos, obtenidos de forma directa o indirecta a partir del furfural [17], de los que algunos de ellos se discutirán a continuación.

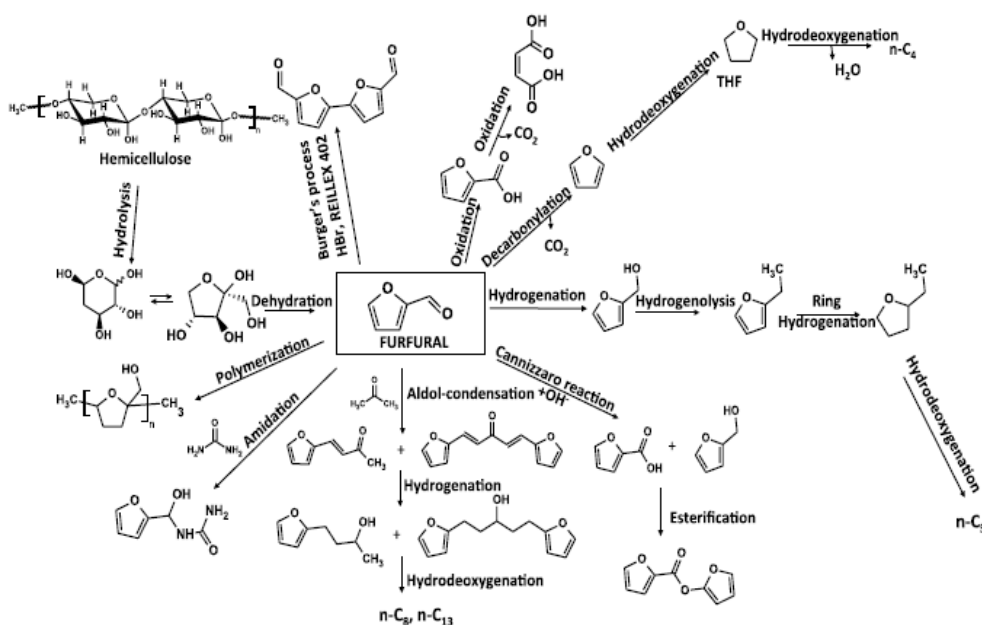


Figura 1.11. Rutas catalíticas para la conversión de furfural

El furfural se utiliza principalmente para la producción de alcohol furfurílico. Además, puede emplearse como intermediario para la síntesis de otros valiosos productos como 2-metilfurano, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, furano, alcanos lineales, ácido furoico o ácido maléico, entre otros, mediante diversos procesos catalíticos que implican reacciones de hidrogenación, oxidación, decarboxilación, descarboxilación, alquilación, eterificación, entre otros. De todos ellos, en la presente Tesis Doctoral nos vamos a centrar en las reacciones de hidrogenación del furfural.

1.6 Hidrogenación del furfural

Tal y como se ha comentado, la presencia de un anillo furánico y un grupo carbonilo hace que el furfural sea susceptible de sufrir reacciones de hidrogenación, conduciendo a una gran variedad de productos (*Figura 1.12*).

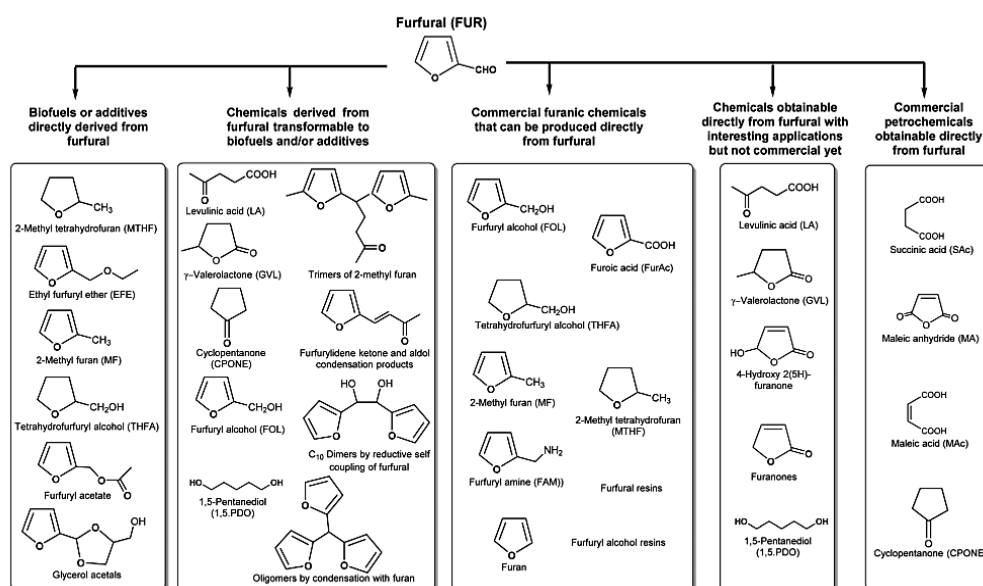


Figura 1.12. Familia de productos químicos, biocombustibles y aditivos para combustibles recogidos por R. Mariscal y col. [36]

La hidrogenación de furfural disuelto en agua origina ciclopentanona con alta selectividad, a temperaturas superiores a 140°C y presiones de hidrógeno mayores de 30 bares. La selectividad se ve afectada por el catalizador empleado y por las condiciones de reacción. Para llevar a cabo esta reacción se emplean catalizadores metálicos heterogéneos que influyen significativamente en la distribución de los productos de reacción. Asimismo, Hronec y col. [37] optimizaron la temperatura de reacción, presión de hidrógeno, tiempo de reacción y tipo de catalizador metálico alcanzando un rendimiento máximo en ciclopentanona del 76%. Por otro lado, Yang y col. [38] estudiaron la conversión de furfural disuelto en agua para obtener ciclopentanona sobre catalizadores bimetalicos de Ni-Cu en atmósfera de hidrógeno, obteniendo el 4-hidroxí-2-ciclopentenona y 2-ciclopentenona, como intermedios para la formación de ciclopentanona (*Figura 1.13*). La ciclopentanona es un producto que se utiliza en la síntesis de fungicidas, productos farmacéuticos, caucho, saborizantes y fragancias.

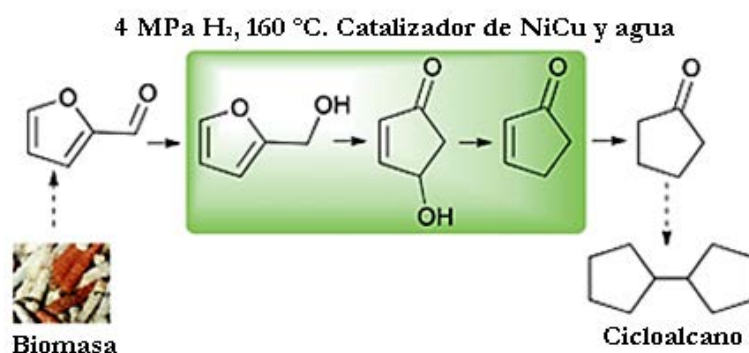


Figura 1.13. Conversión de furfural en ciclopentanona sobre catalizadores bimetalicos de Ni-Cu adoptado por Yang y col. [38]

La mayor parte de la producción de furfural, en torno a un 65%, se emplea para la síntesis de alcohol furfurílico (FOL) mediante un proceso de hidrogenación del grupo carbonilo. Este compuesto tiene un amplio espectro de usos y aplicaciones en la industria química como se muestra en la *Tabla 1.4*, además durante la hidrogenación del furfural se pueden obtener diversos productos a partir del FOL (*Figura 1.14*).

Tabla 1.4. Usos y aplicaciones del FOL

ALCOHOL FURFURÍLICO	
Usos	Aplicaciones
<ul style="list-style-type: none"> - Núcleos y moldes en la fundición de metales - Disolvente reactivo para resinas fenólicas - Reductor de viscosidad para resinas epoxi - Componente químico para la síntesis del THFA 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricación de resinas [39] - Fabricación de poliuretano y poliésteres con fibra de furano - Fabricación de fragancias[40] - Productos farmacéuticos para el tratamiento de úlceras - Producto químico intermedio en la fabricación de lisina, vitamina C, lubricantes, agentes dispersantes y plastificantes [41]

Otros productos químicos relevantes que se pueden obtener del FOL incluyen etil furfuril éter (EFE), ácido levulínico (LA) y γ -valerolactona (GVL); Sin embargo, estos dos últimos productos también se pueden obtener directamente de FUR, como se puede observar en la *Figura 1.14*.

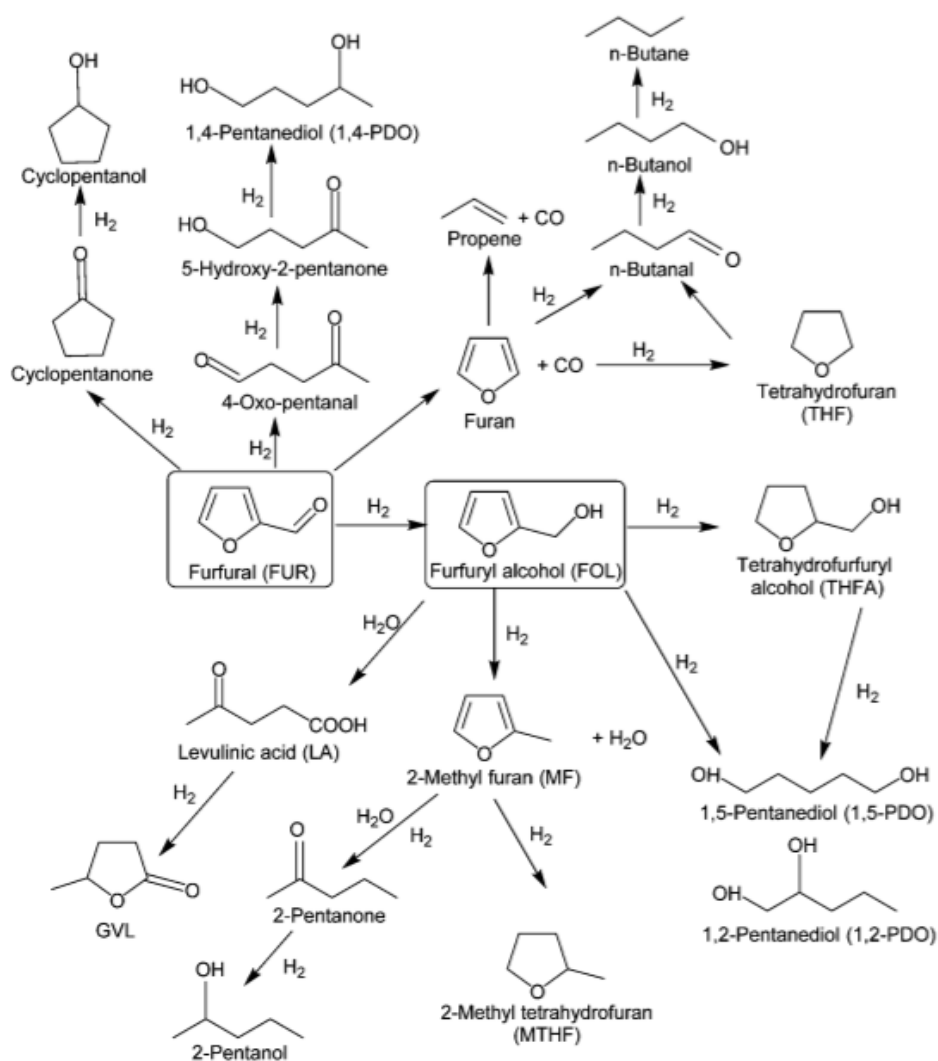


Figura 1. 14. Diversos productos formados durante la hidrogenación de furfural

La hidrogenación de furfural también puede generar otros productos químicos como 2-metilfuran (MF, mediante hidrogenólisis del enlace C-OH), alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA, por hidrogenación del anillo furánico) y 2-metiltetrahydrofurano (MTHF, de la hidrogenación de MF) [42] (Figura 1.14). Otros productos secundarios que pueden obtenerse son furano y THF, pentanoles y ciclopentanol, o diferentes cetonas, como 2-pentanona y

ciclopentanona. Tal y como se indicará en posteriormente en la Memoria, los productos obtenidos dependen de las condiciones de reacción (temperatura, presión, tipo de disolvente) así como del catalizador empleado, el método de preparación, la naturaleza de soporte, la carga metálica o las condiciones de activación.

Estos productos derivados de la hidrogenación del furfural poseen diversos usos en la industria. El 2-metilfurano (MF) y el 2-metiltetrahydrofurano (MTHF) son líquidos incoloros que tienen un gran potencial como disolvente. Sus propiedades químicas, en algunos casos, son comparables a las de otros disolventes ampliamente utilizados (por ejemplo, furano y THF). Recientemente, se han propuesto como componentes altamente prometedores de biocombustible, mezclados con gasolina, ya que algunas de sus propiedades físicas son similares a las del bioetanol y GVL. El MF también se usa a menudo como disolvente y como materia prima para la producción de medicamentos antipalúdicos (cloroquina), metilfurfural, heterociclos de azufre y nitrógeno, y compuestos alifáticos funcionalmente sustituidos [43]. Además, es un intermedio importante en química fina, usado para la síntesis de pesticidas derivados de crisantemo y, un intermedio en la industria farmacéutica y de perfumes. El MTHF se ha usado recientemente como un disolvente especial, principalmente como una alternativa del tetrahydrofurano, pero con mayor punto de ebullición. El MTHF también se puede emplear en la formulación de electrolitos para electrodos de litio secundarios y como componente de combustibles alternativos [44].

El furano se usa principalmente como intermedio en la producción industrial de tetrahydrofurano, aunque también se utiliza en la producción de lacas, como disolvente para resinas y en la síntesis de productos químicos para la agricultura, como estabilizante y en la industria farmacéutica. Además, este

compuesto es útil para sintetizar nitrofuranos, un grupo de fármacos con actividad antibacteriana, antituberculosa e incluso antitumoral. El tetrahidrofurano también se emplea para sintetizar fibras expandibles y elastómeros de poliuretano y como disolvente, ya que es un excelente disolvente para resinas naturales y sintéticas [45].

La hidrogenación del furfural se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase gaseosa, como se describe a continuación.

1.6.1. Reacciones de hidrogenación en fase líquida

La hidrogenación en fase líquida se ha recogido ampliamente en bibliografía. El principal obstáculo que presenta la fase líquida con respecto a la hidrogenación es fase gaseosa se atribuye a que los estudios en fase líquida son procesos en discontinuo y requieren estrictas condiciones de presión de hidrógeno. Este hecho hace que los procesos en fase líquida sean más costosos. Además, las severas condiciones de presión y temperatura de la fase líquida dificultan el control de la reacción, pudiendo conducir a una amplia gama de productos y generándose reacciones secundarias no deseadas, como la apertura del anillo para dar hidrocarburos, lo cual presenta un claro interés comercial, aunque los rendimientos bajan mucho por la formación de coque en la superficie de los catalizadores [36].

Para llevar a cabo la hidrogenación del furfural en fase líquida se requieren catalizadores metálicos (con carácter hidrogenante) que sean capaces de disociar la molécula de H_2 , para luego reducir el grupo carbonilo o el anillo aromático. De estos dos grupos susceptibles de hidrogenarse, la hidrogenación del grupo carbonilo está termodinámicamente favorecida debido a la alta estabilidad del anillo aromático furánico. Por lo tanto, los productos que se

obtienen de forma mayoritaria son compuestos de base furánica, a no ser que se empleen condiciones de presión muy elevadas donde se formarían una gran cantidad de productos con una selectividad relativamente baja, así que serían procesos que carecerían de interés comercial [46].

La hidrogenación en fase líquida de FUR para sintetizar FOL se llevó a cabo por primera vez en 1933 por la compañía *Quaker Oats* [47], con un catalizador Ni/MgO. Sin embargo, los parámetros de reacción debían estar controlados de forma muy precisa para evitar la formación de THFA. La reducción de la cromita de cobre como fase activa también ha sido muy estudiada a nivel industrial con altas presiones de H₂ y temperaturas, produciendo más del 90% de FOL [48]. La selectividad se mejoró incorporando óxidos alcalinotérreos (CaO o BaO), obteniéndose una selectividad de 98% con una presión de H₂ de 10 MPa y una temperatura de 140 °C [49].

En la *Figura 1.15* se muestra un proceso antiguo para fabricar alcohol furfúrico a nivel industrial, donde la hidrogenación en fase líquida de FUR se realiza mezclando cromita de cobre con FUR para formar una suspensión, que se alimenta continuamente en un reactor de burbujas tubulares (5) junto con H₂. La mezcla que sale del reactor fluye a través de un refrigerador (7) donde el exceso de H₂ se reinyecta en la corriente de alimentación del reactor por medio de un compresor (9). La suspensión se despresuriza en el tanque (10) y una bomba (11) lleva la suspensión a una centrífuga (12) de sedimentación de rebose donde la fase líquida y los vapores de cabeza licuados de la columna se rectifican para obtener alcohol furfúrico puro. Se descartan las partículas finas de catalizador y los polímeros de alto punto de ebullición [50].

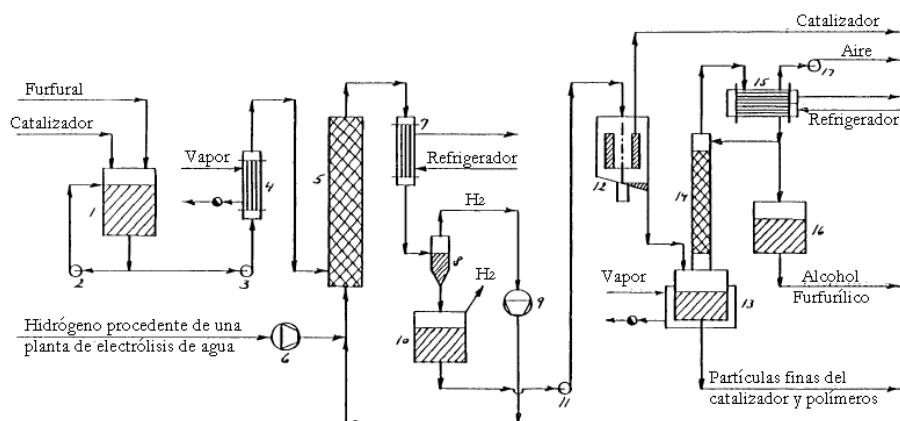


Figura 1.15. Esquema de la hidrogenación en fase líquida de furfural a alcohol furfurílico

El principal inconveniente de los catalizadores actuales basados en cromita de cobre se debe a la presencia de cromo en los mismos, ya que es altamente tóxico. Este hecho ha impulsado el desarrollo de nuevos catalizadores, cuyas fases activas estén exentas de cromo y sean así menos perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

En la *Tabla 1.5* se muestran algunos de los sistemas catalíticos donde se emplean catalizadores para la hidrogenación de furfural (FUR) a alcohol furfurílico (FOL) en fase líquida.

Tabla 1.5. Catalizadores estudiados en fase líquida

Catalizador	Condiciones experimentales	Resultados catalíticos	Ref.
5% Pt/C	disolv.: n-butanol; t: 0.5 h P (H ₂): 80 bar; T: 175 °C	C (FUR)= 99.3 % R (FOL)= 47.9 %	[37]
5% Pt/C	disolv.: n-decanol; t: 0.5 h P (H ₂): 80 bar; T: 175 °C	C (FUR)= 94.5 % R (FOL)= 26.3 %	[37]
Cu-Zn soportado	200 g FUR/100 g H ₂ O Cat/FUR: 0.1 (wt); t: 2.5h P (H ₂): 1.7 MPa; T: 150 °C;	C (FUR)= 95 % R (FOL)= 71 %	[51]
5% Pd/C	6.0 g ácido acético; t: 4 h P (H ₂): 20 bar; T: 150 °C	C (FUR)= 41.2 % R (FOL)= 14.4 %	[52]
5% Pd/Al ₂ (SiO ₃) ₃	6.0 grácido acético; t: 4 h P (H ₂): 20 bar; T: 150 °C	C (FUR)= 56.9 % R (FOL)= 30.0 %	[52]
5% Cu/Al ₂ (SiO ₃) ₃	6.0 g ácido acético; t: 4 h P (H ₂): 20 bar; T: 150 °C	C (FUR)= 26.1 % R (FOL)= 7.80 %	[52]
5% Ni/Al ₂ (SiO ₃) ₃	6.0 grácido acético; t:4 h P (H ₂): 20 bar; T: 150 °C;	C (FUR)= 23.9 % R (FOL)= 6.20 %	[52]
Aleaciones de Ni	100 wt% FUR; cat/FUR: 0.1 P (H ₂): 0.7 MPa; T: 100 °C	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 100 %	[53]
Molibdato amónico /Ni-Raney	175 g FUR; 325 g isopropanol; t= 6 h P (H ₂): 2 MPa; T: 60 °C	C (FUR)= 99.9 % R (FOL)= 98 %	[54]
Óxidos de Cu-AlFe /Ca(OH) ₂	200 g FUR; m _{cat} : 1.3 g; P (H ₂): 11.8 MPa; T: 160 °C; t= 20 min	C (FUR)= 99.8 % R (FOL)= 98 %	[55]
Cu _{3/2} PMo ₁₂ O ₄₀ / Ni-Raney	10 ml FUR / 10 ml etanol m _{cat} : 0.5 g; P (H ₂): 2 MPa; T: 80 °C; t: 1 h	C (FUR)= 98 % R (FOL)= 97 %	[56]
Ni _{74.5} P ₁₂ B _{13.4}	2 ml FUR /170 ml etanol m _{cat} : 0.3 g; P (H ₂): 1.7 MPa; T: 80 °C; t: 15 min	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 80 %	[57-59]
Mo dopado con Co-B amorfo	10 ml FUR /90 ml etanol m _{cat} : 2 g; P (H ₂): 1 Mpa T: 100 °C; t: 3 h	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 100 %	[60]
Ni _{34.1} Fe _{36.0} B _{29.9}	10 ml FUR / 30 ml etanol m _{cat} : 1g; P (H ₂): 1 MPa T: 100 °C; t: 4 h	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 100 %	[61]

Tabla 1.5. (Continuación) Catalizadores estudiados en fase líquida

Ce dopado con Ni-B amorfo	10 ml FUR / 30 ml etanol m_{cat} : 1 g; P (H ₂): 1 MPa; T: 80 °C; t: 3 h	C (FUR)= 96.8 % R (FOL)= 96.8 %	[62]
Aleaciones amorfas de Co-B	10 ml FUR / 30 ml etanol m_{cat} : 1 g; P (H ₂): 1 MPa; T: 110 °C; t: 30 min	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 100 %	[63]
Pt Sn_{0.3}/SiO₂	2 ml FUR / 50 ml 2-propanol; m_{cat} : 0.25 g; t: 4 h P (H ₂): 1 MPa; T: 100 °C	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 96 %	[64]
Ni Sn_{0.2}/SiO₂	2 ml FUR / 50 ml 2-propanol; P (H ₂): 1 MPa; m_{cat} : 0.25 g; T: 100 °C; t: 4 h	C (FUR)= 43 % R (FOL)= 34 %	[65]
Rh Sn_{0.2}/SiO₂	2 ml FUR / 50 ml 2-propanol; P (H ₂): 1 MPa; m_{cat} : 0.25 g; T: 100 °C; t: 4 h	C (FUR)= 14 % R (FOL)= 13 %	[65]
NiMoB/γ-Al₂O₃	10 ml FUR / 40 ml metanol; P (H ₂): 5 MPa; m_{cat} : 2g; T: 80 °C; t: 3 h	C (FUR)= 99 % R (FOL)= 90 %	[66]
Mezcla de óxidos CuNi-MgAl	30 ml FUR / 90 ml etanol m_{cat} : 1 g; P (H ₂): 1 MPa; T: 200 °C; t: 2 h	C (FUR)= 93 % R (FOL)= 83 %	[67]
Pd/SiO₂	0.012 mol FUR/0.03 mol n-octano; m_{cat} : 0.105 g	C (FUR)= 75 % R (FOL)= 53 %	[68]
Complejo Ru (II)	1.21 mmol FUR/10 ml etanol 1.0 mol cat.; P (H ₂): 5.1 MPa; T: 100 °C; t= 2h	C (FUR)= 99 % R (FOL)= 99 %	[69]
Óxido de Cu-Cr	10 g FUR / 5 ml octano m_{cat} : 0.2 g; P (H ₂): 60 bar; T: 200 °C; t: 4 h	C (FUR)= 95 % R (FOL)= 78 %	[70]
Mezcla de óxidos Cu-MgAl	9.9 10 ⁻² M FUR/60 ml 2-propanol; P (H ₂): 10 bar; m_{cat} : 0.2 g; T: 200 °C; t: 4 h	C (FUR)= 63.2 % R (FOL)= 63 %	[71]
Óxidos Cu-Zn-Cr-Zr	12 ml FUR / 80 ml propanol; P (H ₂): 2 MPa ; m_{cat} : 1.5 g; T: 170 °C; t: 3.5 h	C (FUR) = 100 % R (FOL) = 96 %	[72]
Óxidos CuFe	2.1 ml FUR / 5 ml n-octano m_{cat} : 0.2 g; P (H ₂): 60 bar; T: 200 °C; t: 4 h	C (FUR) = 87 % R (FOL) = 84 %	[73]

Tabla 1.5. (Continuación) Catalizadores estudiados en fase líquida

Ru/Zr-MOF	1.2 wt% FUR in H ₂ O; cat/FUR: 0.862; t: 4h P (H ₂): 0.5 MPa; T: 20°C;	C (FUR) = 95 % R (FOL) = 95 %	[74]
Ir-ReO_x/SiO₂	10 wt% FUR in H ₂ O; cat/FUR: 0.1 P (H ₂): 6 MPa; T: 50 °C	C (FUR) = 100 % R (FOL) = 97 %	[75]
Co/SBA-15	10 wt% FUR in Ethanol; cat/FUR: 0.05; t: 1.5 h P (H ₂): 2 MPa; T: 150 °C	C (FUR) = 92 % R (FOL) = 88 %	[76]
Cu-Co/SBA-15	18.6 wt% FUR en propanol cat/FUR: 0.064; t: 4 h P (H ₂): 2 MPa; T: 170 °C	C (FUR) = 99 % R (FOL) = 80 %	[77]
Pt soportado en SiO₂/ZnO/γAl₂O₃/CeO₂	P (H ₂): ambiente; T: 50 °C	C (FUR) = alta S (FOL) = 99 %	[78]
Pd-Cu/MgO	5.7 wt% FUR in H ₂ O; cat/FUR: 0.8; t: 1.3h P (H ₂): 0.6 MPa; T: 110 °C	C (FUR) = 100 % R (FOL) = 99 %	[79]
Cu/Al₂O₃	0.96 wt% FUR in H ₂ O; cat/FUR: 2.08; t: 2h P (H ₂): 2 MPa; T: 90 °C	C (FUR) = 81 % R (FOL) = 81 %	[80]

Los datos mostrados en la tabla anterior indican que la hidrogenación en fase líquida del FUR permite alcanzar altas conversiones y selectividades hacia FOL, en un rango de temperatura 60-200 °C, bajo un amplio rango de presiones de H₂, en función de la capacidad hidrogenante del metal empleado. No obstante, los datos mostrados en la *Tabla 1.4* son difícil de comparar, ya que las condiciones de presión y temperatura son muy variables. Además, el FUR puede ser adicionado puro, o bien diluido con agua, etanol, isopropanol u otro disolvente.

Los metales del grupo VIII (Ni, Pd y Pt) se han estudiado frecuentemente en la hidrogenación del furfural, en fase líquida. En todos ellos

Capítulo 1

se observan altos valores de actividad y selectividad, incluso a bajas temperaturas [81], lo cual minimiza la desactivación de los catalizadores por lixiviado o formación de depósitos carbonosos [37, 53, 79]. El estudio del Pt como fase activa en la reacción de hidrogenación de furfural es bien conocida desde hace tiempo, empleando diversos óxidos metálicos como soportes [82]. Sin embargo, este catalizador tiene una capacidad hidrogenante demasiado elevada, lo que favorece las reacciones secundarias, tales como la hidrogenólisis del enlace C-O, apertura de anillo, y descarbonilación, lo cual causa un descenso de los rendimientos hacia FOL. No obstante, este estudio muestra que el uso de soportes como TiO_2 , ZrO_2 o el dopaje con metales de transición más electropositivos (Sn, Fe, Ga) aumentan la selectividad hacia alcohol furfurílico hasta un 80%.

Los catalizadores a base de níquel, a una temperatura de reacción de 100°C en fase líquida, pueden alcanzar 95 % de selectividad a alcohol furfurílico. Así, se han empleado catalizadores como Ni Raney, y aleaciones de Ni-B, Ni-P, Ni-P-B, Ni-Co-B, Ni-Fe-B, Ni-Ce-B y Ni-Mo-B (*Tabla 1.5*), que son más económicos que los metales nobles, y por lo tanto suponen una alternativa para sustituir al sistema basado en cromita de cobre [57]. Por ejemplo, con el catalizador de níquel Raney, el producto que se obtiene mayoritariamente es el alcohol tetrahydrofurfurílico, pero si se modifica con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ o con sales de heteropoliácidos se alcanza una conversión cercana al 98% y una selectividad hacia el alcohol furfurílico de aproximadamente el 98 %, en fase líquida, con una presión de 2 MPa de hidrógeno. Sin embargo, con los catalizadores de Ni/ SiO_2 a altas temperaturas (230°C) y con un exceso de hidrógeno, solo se observó un 25 % de selectividad a alcohol furfurílico. No obstante, la actividad de los catalizadores de Ni-B se ha logrado mejorar mediante la adición de cerio, el cual con un estado de

oxidación +3 actúa sobre la superficie del Ni y genera sitios ácidos de Lewis con gran afinidad por el oxígeno del grupo carbonilo. El contenido de Ce no debe de ser muy alto (contenido óptimo del 1.28%), de lo contrario muchos sitios activos estarían recubiertas de óxido de cerio [62]

El análisis cinético de la hidrogenación en fase líquida también se ha realizado utilizando catalizadores Pt/C, donde los datos experimentales se ajustan más adecuadamente al modelo Langmuir–Hinshelwood, que implica dos centros de adsorción distintos, uno para el hidrógeno y otro para las moléculas orgánicas (FOL y FUR) [83].

El uso de fases activas con un menor carácter hidrogenante, como el Cu o Co, requiere condiciones de reacción más extremas para obtener altos rendimientos en FOL. Sin embargo, esto hace a estos catalizadores más susceptibles a sufrir desactivación, debido a procesos de sinterización y al lixiviado de las especies de Cu durante el transcurso de la reacción. Estos efectos adversos pueden ser minimizados modificando la metodología de síntesis de los catalizadores de Cu. Así, recientemente, se ha demostrado que la deposición de capas atómicas de alúmina amorfa sobre Cu produce la encapsulación de las partículas de Cu mediante un recubrimiento de alúmina amorfo. Su calcinación a alta temperatura origina una estructura porosa, donde el Cu está fuertemente coordinado a la alúmina impidiendo su lixiviación y sinterización [84].

1.6.2. Hidrogenación de furfural en fase gas

La hidrogenación del furfural en fase gaseosa se llevó a cabo por primera vez en 1929, utilizando un catalizador de Cu soportado en amianto [85], mientras que el uso de la cromita de cobre como precursor catalítico fue patentado en 1937 por DuPont de Nemours [86]. Este catalizador se ha usado hasta nuestros días; sin embargo, el Cr_2O_3 es altamente tóxico y perjudicial para el medio ambiente [73], como ya se ha indicado con anterioridad. Este hecho ha dado lugar a la búsqueda y desarrollo de fases activas y estables exentas de cromo [56].

La compañía *Quaker Oats* sintetizó catalizadores de Cu soportado sobre $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ [87], obteniendo rendimientos en alcohol furfúrico del 99% a 130-170 °C. Desde entonces, muchos sistemas catalíticos basados en Cu y posteriormente basados en otros metales más nobles, como Pd, y Pt, o incluso en Co, Fe y Ni, han sido estudiados como alternativa de los catalizadores basados en cromita de cobre.

A continuación, se va a relacionar la reactividad de los diversos catalizadores empleados en la reacción de hidrogenación de furfural en fase gas con su patrón de selectividad.

1.6.2.1. Catalizadores con menor capacidad hidrogenante

Los catalizadores con bajo poder hidrogenante presentan frecuentemente cobre como fase activa. Estos catalizadores favorecen la reducción del furfural a alcohol furfúrico, siendo éste el producto mayoritario. Las condiciones experimentales y los resultados catalíticos para la mayoría de estos sistemas se recogen en la *Tabla 1.6*.

Tabla 1.6 Catalizadores menos hidrogenantes estudiados en la hidrogenación de furfural en fase gas

Catalizador	Condiciones experimentales	Resultados catalíticos	Ref.
PdCu/Y Zeolita	Flow (H ₂): 30-850 ml/min Flow (FUR): 2-8.5 ml/min m _{cat} : 0.3 g; T: 300 °C	C (FUR) = 58 % R (FOL) = 58 %	[88]
Cu₂Cr₂O₅	Relación molar (H ₂ /FUR): 72 Presión (H ₂): 0.1 MPa T: 140 °C	C(FUR): 17 μmol FUR/g _{cat} S S (FOL) = 70 %	[89]
Cu₂Cr₂O₅	Relación molar (H ₂ /FUR): 25 WHSV: 52 h ⁻¹ T: 200 °C; t: 4 h	C(FUR): 22 μmol FUR /g _{Cat} S S (FOL) = 98 %	[3]
CuCr/TiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 900 WHSV: 1.2 h ⁻¹ T: 140 °C; t: 0.5 h	C (FUR)= 90 % R (FOL)= 79 %	[90]
Cu/Carbón	Relación molar (H ₂ /FUR): 146 Presión (H ₂): 0.1 MPa T: 225 °C; t: 1 h	C(FUR): 1.6 μmol FUR/g _{Cat} S S (FOL) = 68 %	[91]
Pt/TiO₂-V₂O₅-SiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 2 LHSV: 2 g/ g _{cat} h; T: 150 °C	C (FUR)= 87 % R (FOL)= 79 %	[92]
Cu/MgO	Relación molar (H ₂ /FUR): 2.5 WHSV: 4.8 h ⁻¹ T: 180 °C; t: 5 h	C (FUR)= 98 % R (FOL)= 96 %	[93]
CuCa/SiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 5 LHSV: 0.33 ml/ ml _{cat} h m _{cat} :1 g; T: 130 °C; t: 80 h	C (FUR)= 100 % R (FOL)= 99 %	[94]
CoCu/SiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 6 WHSV: 3.1 h ⁻¹ T: 200 °C; t: 12 h	C (FUR)= 65 % R (FOL)= 64 %	[95]
Óxidos de Cu-Ni-Mg-Al	Relación molar (H ₂ /FUR): 10 GHSV: 4000 h ⁻¹ T: 220 °C; t: 36 h	C (FUR)= 80 % R (FOL)= 64 %	[96]
Cu/SiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 5 LHSV: 0.5 h ⁻¹ T: 170 °C; t: 4 h	C (FUR)= 77 % R (FOL)= 71 %	[97]
Cu/SiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 25 WHSV: 2.3 h ⁻¹ T: 290 °C; t: 0.25 h	C (FUR)= 77 % R (FOL)= 71 %	[46]

Tabla 1.6 (Continuación) Catalizadores menos hidrogenantes estudiados en la hidrogenación de furfural en fase gas

Cu/SiO₂	Relación molar (H ₂ /FUR): 17 WHSV: 0.5 h ⁻¹ T: 140 °C; t: 10 h	C (FUR)= 98 % R (FOL)= 73 %	[98]
Cu/ZnO	Relación molar (H ₂ /FUR): 17 WHSV: 0.5 h ⁻¹ T: 220 °C; t: 10 h	C (FUR)= 95 % R (FOL)= 31 %	[98]
Cu/SBA-15	Relación molar (H ₂ /FUR): 12 WHSV: 1.5 h ⁻¹ T: 170 °C; t: 1 h	C (FUR)= 92 % R (FOL)= 85 %	[98, 99]

Tal y como ocurre en la reacción en fase líquida, la comparación de los resultados catalíticos descritos en la bibliografía es complicada, ya que la relación molar H₂/FUR usada en varios estudios oscila entre 2 y 900, la temperatura de reacción entre 130 y 200°C y los tiempos de reacción varían desde 0.25 a 80 horas. A partir de los datos obtenidos en la *Tabla 1.5*, se puede observar que el catalizador CuCa/SiO₂ es el que alcanzó el mejor rendimiento hacia FOL (99%), manteniéndose estable durante 80 h de reacción [94] con una relación molar H₂/FUR de 5, a una temperatura de reacción relativamente baja (130°C). Esta misma reacción en ausencia de Ca requirió una temperatura de reacción más alta (170°C) para obtener un rendimiento de FOL del 97% tras 5 h de reacción con una velocidad espacial similar [97].

Entre todos los catalizadores metálicos estudiados, los catalizadores basados en Cu son los más selectivos hacia alcohol furfurílico, aunque en algunos casos llevan el proceso hasta 2-metilfurano. Estos catalizadores presentan una fase activa altamente dispersa, donde las nanopartículas de cobre metálico interaccionan con los óxidos metálicos, lo que modifica la densidad electrónica de las partículas metálicas, de tal forma que un soporte ligeramente

ácido favorece la hidrogenólisis del alcohol furfurílico a 2-metilfurano [98]. Además, la formación de pequeñas nanopartículas de cobre aumenta el número de centros activos superficiales dando lugar a catalizadores más activos.

Los catalizadores de cobre soportados sobre diferentes tipos de carbono (C amorfo, polvo diamante y grafito) también se han estudiado en fase gas, los cuales se redujeron a temperaturas entre 300°C y 400°C, obteniéndose para el C amorfo la mayor actividad a una temperatura de reacción de 225 °C [91].

Nagaraja y col. [93] prepararon por co-precipitación un catalizador de Cu soportado en MgO, obteniéndose una conversión del 98%, con un rendimiento en FOL del 96% a 180°C, siendo más activo que otros catalizadores basados en cobre soportados en otros óxidos. Por ejemplo, Sithisa y col. emplearon un catalizador de Cu/SiO₂ a una temperatura de 140°C, y lograron una conversión del 98% con una selectividad a FOL del 73%, y también obtuvieron 2-metilfurano, pero en menor proporción [95]. Otros soportes empleados para el cobre han sido ZnO, con valores de conversión y rendimiento a FOL del 95 y 31%, respectivamente, a una temperatura de 220°C; o la sílice mesoporosa tipo SBA-15 que presenta alcanzar valores de conversión y rendimiento a FOL del 92 y 85%, respectivamente, a una temperatura de 170°C. Por tanto, cabe destacar que el soporte juega un papel clave en la actividad catalítica por su interacción con la fase activa, su influencia sobre la dispersión, así como en la estabilidad térmica y mecánica del catalizador.

El método de síntesis es otro parámetro a considerar, ya que puede modificar el tamaño de partícula de la fase activa, provocando cambios en el patrón de selectividades. Huang y col. [90] han preparado un material de Cu-

Cr/TiO₂ usando el método de síntesis por ultrasonidos, logrando valores de conversión de furfural del 90% y un rendimiento a FOL del 79 %. Sin embargo, materiales tal como Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ o Cu/ZnO han sido preparados usando el método de precipitación y presentan valores de selectividad a MF del 89.5; 71.6 y 65.3 %, respectivamente [98]. Existen otros métodos de síntesis, tal como el método sol-gel o el método de impregnación. Así, por ejemplo, Wu y col.[94] han sintetizado materiales de Cu-Ca/SiO₂ por ambos métodos de síntesis, obteniendo una conversión del 100% y una selectividad a FOL del 98.7 % tras 80 h de reacción por el método sol-gel, pero con el catalizador preparado por impregnación el valor de selectividad a FOL cae del 95 % al 66%, tras 25 h de reacción. La diferencia del rendimiento catalítico entre los catalizadores preparados por sol-gel y por impregnación se debe principalmente a la diferente dispersión del cobre metálico sobre la superficie del soporte [94]. Finalmente, cabe destacar que existen catalizadores comerciales basados en cobre y libres de cromo, como el Cu:Zn:Al:Ca:Na (radio atómico de 59:33:6:1:1), que cumplen con las características adecuadas para obtener valores elevados de conversión (99.7 %) y una selectividad a MF del 87%; estos resultados se han obtenido a una temperatura de 250 °C, un radio molar H₂/Furfural = 25 y un LHSV de 0.3 h⁻¹ [42].

El proceso de adsorción de las moléculas de furfural sobre la fase metálica tiene lugar a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, el cual interacciona con los átomos de cobre, tal y como han mostrado estudios de DFT [100]. Así, varios estudios han propuesto que en primer lugar el H₂ se disocia. Tras ello, uno de los átomos de H ataca al átomo de oxígeno del grupo carbonilo para formar un intermedio hidroxialquilo [46, 101], lo cual produce un electrón sin aparear en el C, que se estabiliza mediante deslocalización de la carga en el anillo furánico. Este proceso está favorecido termodinámicamente.

El segundo átomo de H ataca a ese átomo de C cargado deficientemente, siendo el paso que limita la velocidad de reacción de furfural a alcohol furfurílico (Figura 1.16). Las moléculas de alcohol furfurílico adoptan una disposición similar a la que tenía el furfural sobre los sitios de cobre metálico, mediante interacción con el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo, y el anillo de furano es casi paralelo a la superficie. El análisis de DFT ha indicado que el MF se forma por la disociación del FOL en grupos alquilo superficial y OH, que pueden reaccionar con especies H para formar H₂O. Sin embargo, las moléculas de agua pueden interactuar fuertemente con los sitios de Cu⁰, e incluso resultar en su oxidación parcial.

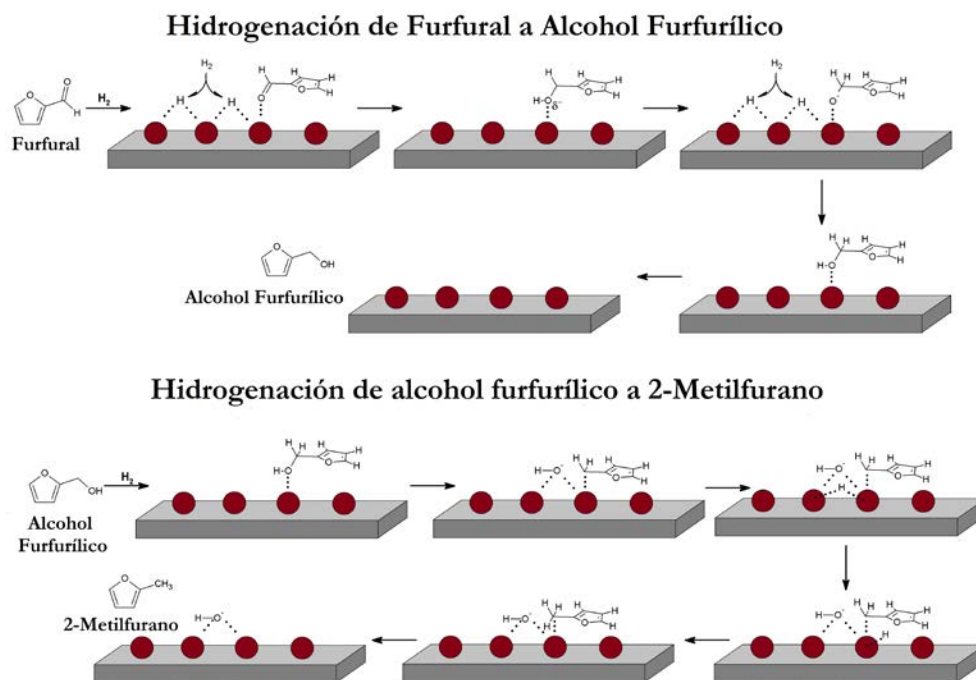


Figura 1.16. Mecanismo de la hidrogenación de FUR para catalizadores de Cu

Otros estudios han señalado que el paso de FUR a FOL es catalizado por centros metálicos de cobre, mientras que el segundo paso (FOL a MF) se produce mediante un proceso de deshidrogenación-desoxigenación, la cual es promovida por sitios ácidos débiles [46]. En esta reacción en dos etapas, el mecanismo para la hidrogenación de FUR a FOL presenta una menor energía de activación [36].

El principal problema que presentan los catalizadores de Cu en fase gaseosa es su desactivación debido a la fuerte adsorción del furfural y también del alcohol furfurílico sobre los centros activos [89]. Esta desactivación puede deberse a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie de la fase activa, el envenenamiento del catalizador por la adsorción del FUR u otros productos de reacción, la oxidación de la fase activa de Cu o la sinterización de las partículas de cobre durante el proceso catalítico [3]. De todas estas opciones, se ha propuesto que tanto FUR como FOL se adsorben fuertemente sobre la superficie de los centros de cobre en catalizadores obtenidos a partir de la cromita de cobre, causando una progresiva pérdida de selectividad hacia FOL a lo largo de la reacción [3, 101].

1.6.2.2. Catalizadores con mayor capacidad hidrogenante

Como se ha indicado anteriormente, la selectividad de los catalizadores en los procesos de reducción de furfural se relaciona con la capacidad de hidrogenación del catalizador. En este sentido, los metales del grupo VIII presentan una mayor capacidad hidrogenante, lo cual favorece la apertura del anillo furánico, pudiendo conducir a la formación de hidrocarburos [102], mientras que los catalizadores que interaccionan fuertemente con el furfural favorecen su decarbonilación, originando furano [40].

En la *Tabla 1.7* se incluye información sobre catalizadores con mayor carácter hidrogenante, estudiados en la hidrogenación de furfural en fase gas.

Tabla 1.7. Catalizadores más hidrogenantes estudiados en fase gas

Catalizador	Condiciones experimentales	Resultados catalíticos	Ref.
Pt/SiO ₂	Relación molar H ₂ /FUR: 5; Flujo FUR: 0.4 ml /h; GHSV: 1300 h ⁻¹ ; T: 200 °C; t: 0.5 h	Actividad: 0.641 μmol FUR/g _{Cat} s S(Furano):92	[103]
Pt/Al ₂ O ₃		Actividad: 0.069 μmol FUR/g _{Cat} s S(Furano):90.60	
Pt/TiO ₂		Actividad: 0.048 μmol FUR/g _{Cat} s S(Furano):79.42	
Pt/Nb ₂ O ₅		Actividad: 0.068 μmol FUR/g _{Cat} s S(Furano):82.93	
Pt-Ta ₂ O ₅		Actividad: 0.061 μmol FUR/g _{Cat} s S(Furano): 93.76 %	
Ni/SiO ₂	Relación molar H ₂ /FUR: 25 WHSV: 10 h ⁻¹ T: 250 °C	C (FUR)= 84 % S (Furano)= 50 %	[104]
Ni/SiO ₂	Relación molar H ₂ /FUR: 25 W/F: 4.8 g _{cat} mol ⁻¹ h T: 230 °C	C (FUR)= 72 % S (Furano)= 43.1 %	[100]

Debido a la alta capacidad hidrogenante que presenta el Ni, si nos referimos a fase gas, la mayoría de los resultados catalíticos conducen a la apertura del anillo furánico o a la decarbonilación, con rendimientos muy bajos. Actualmente, se están buscando alternativas que disminuyan esa capacidad hidrogenante para limitar la apertura del anillo furánico y obtener mayores rendimientos hacia productos de alto valor añadido, tales como 2-

metilfurano, furano o tetrahidrofurano. En la *Tabla 1.6* se puede observar que los catalizadores basados en Ni para la hidrogenación en fase gas son escasos. Sitthisa y col. [104] han estudiado un catalizador de Ni/SiO₂ obteniendo una conversión del 84%, con un rendimiento a FOL del 31%, a Furano del 32% y 14 % en productos C₄, siendo el MF un producto secundario obtenido de la hidrogenólisis del FOL.

Por otro lado, existe la posibilidad de disminuir la densidad electrónica del Ni utilizando como soporte óxidos metálicos mixtos, tales como los óxidos de Mg, Co o Al, con el fin de reducir su capacidad hidrogenante y así dirigir la selectividad hacia la formación de FOL. Marimuthu y col. [105] emplearon catalizadores con una relación molar Mg₁Al₁Ni₂ y llevaron a cabo la reacción a una temperatura de 180°C, obteniendo valores de conversión de FUR del 97.6% y una selectividad a FOL del 94.5 %, tras 5 h de reacción. En cambio, Taylor y col. [106] sintetizaron catalizadores de níquel soportado en óxidos de Co y de Al, alcanzando una conversión de FUR del 91% para el catalizador con una relación molar 0.7Ni-1.1Co-Al a una temperatura de 155°C y un valor de selectividad a FOL del 75.6% tras 1 h de TOS.

La conversión de furfural en catalizadores de Ni/SiO₂ puros produce principalmente productos de decarbonilación, debido a la formación favorable de especies de tipo acilo, que pueden descomponerse fácilmente en furano y CO a alta temperatura. Además, el furano puede evolucionar hacia productos de apertura de anillo, debido a la fuerte interacción del anillo furánico con las superficies de Ni. Por el contrario, el alcohol furfúrico se produce en cantidades significativamente bajas, lo que a su vez da como resultado una baja formación de 2-metilfurano [104].

En el caso del mecanismo de la reacción de hidrogenación de furfural para los catalizadores metálicos del grupo VIII, el metal interacciona tanto con el grupo carbonilo como con el anillo furánico [107-109]. El mecanismo para la hidrogenación se produce en dos etapas, como se puede observar en la *Figura 1.17*.

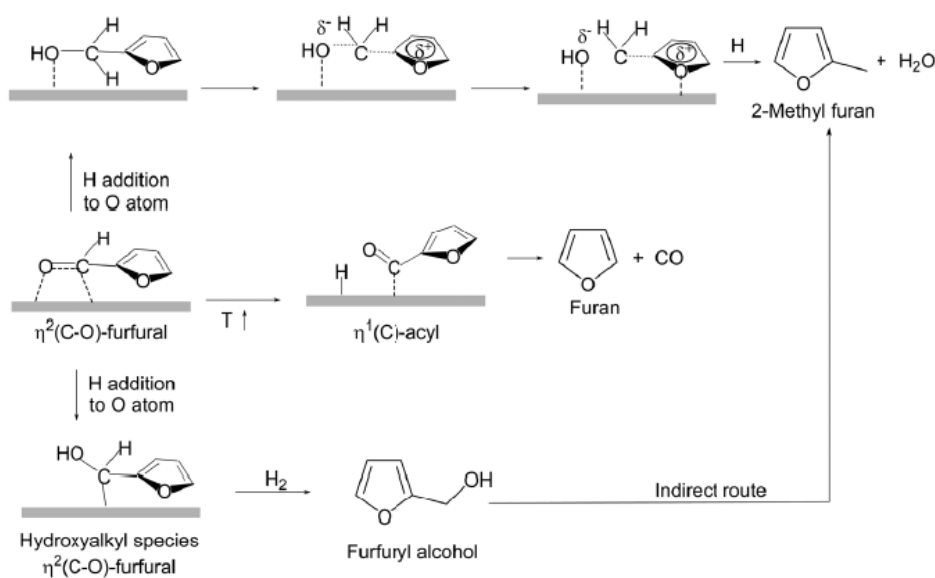


Figura 1.17. Mecanismo de reacción para los catalizadores metálicos del grupo VIII

La hidrogenación del grupo carbonilo adsorbido de forma plana mediante una interacción de tipo $\eta^2(C-O)$ -furfural genera un intermedio hidroxialquilo, el cual se hidrogena para generar FOL. La barrera energética de esta última transformación es de unos 77 KJ mol⁻¹, menor que la transformación de furfural a furano a través de la formación del intermedio $\eta^1(C)$ -acilo y su posterior decarbonilación, la cual es de 92 KJ mol⁻¹, así que debe de verse favorecida.

Resasco y col. [104] han establecido por DFT que la formación de 2-metilfurano tiene lugar a partir de una vía directa. Esto implica la hidrogenación del furfural adsorbido en un intermedio alcóxido, el cual se desoxigena y posteriormente se hidrogena para dar lugar a 2-metilfurano. Además, el 2-metilfurano puede obtenerse de la hidrogenólisis del alcohol furfurílico. Desde el punto de vista termodinámico, la decarbonilación se ve favorecida, pero la hidrogenación a alcohol furfurílico es cinéticamente preferida [104].

1.7 Hidrogenación por transferencia catalítica

Por último, cabe mencionar que una alternativa eficaz a la hidrogenación catalítica clásica con hidrógeno es la hidrogenación por transferencia catalítica (HTC), utilizada para convertir cetonas o aldehídos en alcoholes.

A mediados de la década de 1920, Meerwein, Ponndorf y Verley (MPV) [110-112] indicaron que los aldehídos y las cetonas pueden reducirse mediante alcoholes secundarios en presencia de un ácido de Lewis o un catalizador básico [113, 114]. El mecanismo de esta reacción implica la coordinación simultánea del grupo carbonilo de una cetona, o aldehído, y el grupo hidroxilo de un alcohol a centros metálicos. La acidez adecuada de Lewis del metal permite la polarización del grupo carbonilo y promueve una transferencia de hidruro desde el grupo hidroxilo del alcohol al grupo carbonilo [115, 116]. El mecanismo procede a través de la formación de un anillo de seis miembros, a través del cual el H del 2-propanol, por ejemplo, se transfiere al átomo de carbonilo del furfural. La transferencia de H tiene lugar en una etapa concertada, en la que el H que se transfiere nunca se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, cuando se usa 2-propanol como fuente

de hidrógeno, éste se transferirá directamente al grupo carbonilo de la molécula de furfural (Figura 1.18).

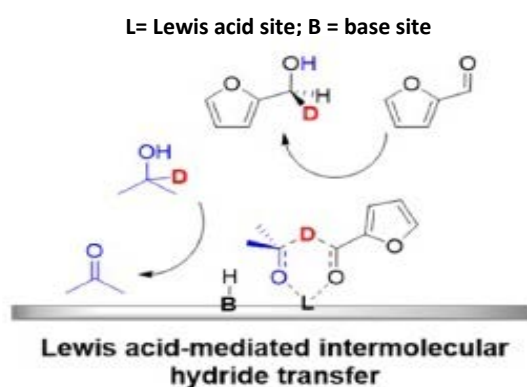


Figura 1.18. Mecanismo de reacción MPV con isopropanol para el furfural [117]

La principal ventaja de esta estrategia es que este proceso no requiere el suministro de hidrógeno externo. Además, es una reacción fácil, con bajos requerimientos de pureza de reactivos y alta quimio-selectividad, debido a que los grupos carbonilo de ambos aldehídos y cetonas son sitios reactivos, mientras que los enlaces dobles y triples no reaccionan. Este proceso de HTC minimiza la formación de subproductos (por ejemplo, MF, THFA y furano) que se generan con frecuencia en la reacción de hidrogenación en fase gas convencional. El alcohol se puede elegir para producir un aldehído o una cetona con aplicabilidad industrial. Tradicionalmente, la reacción de MPV se ha realizado utilizando complejos de aluminio [118-120], circonio [118] y magnesio [121] o alcóxidos, como catalizadores homogéneos. Sin embargo, estos catalizadores muestran varios inconvenientes, como la costosa separación

y purificación de productos, así como la sensibilidad a la humedad. De este modo, se obtuvo un rendimiento del FOL del 85% mediante la reacción de MPV en fase de gas de FUR acoplada con oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona, con Cu-MgO-Cr₂O₃ [93, 122]. La ciclohexanona se utiliza como intermedio en la producción de nylon-6 y nylon-6,6. Desafortunadamente, no se proporcionó información sobre la desactivación, que es una consideración clave para la correcta evaluación de la viabilidad técnica de este proceso.

En este contexto, los catalizadores heterogéneos han surgido como alternativa para los procesos de MPV, debido a una separación más fácil y la capacidad de ser reutilizados. Estos incluyen óxidos metálicos [113, 123, 124], hidrotalcitas [125, 126] y zeolitas [127-131]. Entre ellos, la alúmina (Al₂O₃) es un catalizador atractivo debido a su alta disponibilidad, bajo costo, benignidad ambiental y toxicidad relativamente baja. Además, se ha destacado la sinergia entre los sitios ácidos y básicos para explicar la mayor actividad catalítica de las hidrotalcitas en comparación con los óxidos básicos puros, y también podría aplicarse al caso de la alúmina, pero el uso de este material barato ha sido escasamente evaluado [118].

La conversión de FUR a través de la reacción de MPV se ha reportado utilizando zeolitas o sílice mesoporosa modificada con heteroátomos para generar acidez de Lewis [132-134]. La hidrogenación de FUR (a través de la reacción de MPV) conduce al alcohol furfúrico, aunque éste puede reaccionar con el alcohol secundario para producir furfúril éteres. Además, la reacción puede continuar a otros productos, como el ácido levulínico o γ -valerolactona debido a la coexistencia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted [133]. En cualquier caso, todos son productos químicos de alto valor añadido.

Bibliografía

- [1] P. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progr. Energy Combust*, 37 (2011) 52-68.
- [2] M. Stocker, Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials, *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 (2008) 9200-9211.
- [3] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, J. Dumesic, J. Miller, C. Marshall, Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *Journal of Catalysis*, 299 (2013) 336-345.
- [4] American Energy: The Renewable Path to Energy Security. Worldwatch Institute Center for American Progress, in, 2006.
- [5] E. Commission, Communication from the Commission - Energy efficiency: delivering the 20% target, in, 2008.
- [6] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on ClimateChange, 1997.
- [7] Paris agreement to the United Nations Framework Convention on ClimateChange, 2016.
- [8] Energía de la biomasa, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), 2007.
- [9] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, (2001) 1357-1378.
- [10] P. de Wild, R. Van der Laan, A. Kloekhorst, E. Heeres, Lignin Valorisation for Chemicals and (Transportation) Fuels via (Catalytic) Pyrolysis and Hydrodeoxygenation, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28 (2009) 461-469.
- [11] Martín, R.M. Aranda, *Procesos catalíticos en Química Verde. Nuevos retos y tendencias de los procesos químicos del S.XXI*. UNED, Málaga, 2014.
- [12] B.E. Dale, S. Kim, Biomass Refining Global Impact–The Biobased Economy of the 21st Century, in: *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2008) 41.
- [13] B. Kamm, M. Kamm, Principles of biorefineries, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64 (2004) 137-145.
- [14] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, E. de Jong, Toward a common classification approach for biorefinery systems, *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 3 (2009) 534-546.
- [15] A.H.E. Jong, *Bio-based Chemicals. Value Added Products from Biorefineries*, in: M.W. P. Walsh (Ed.), 2012.
- [16] D. Alonso, S. Wettstein, E. Gurbuz, J. Dumesic, Integrated catalytic conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 244 (2012).
- [17] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

- [18] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 1-11.
- [19] C. Wyman, B. Dale, R. Elander, M. Holtzapple, M. Ladisch, Y. Lee, Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 2026-2032.
- [20] A. Alvarez Castillo, E. García-Hernández, M.M. Domínguez-Domínguez, J.M. Granados-Baeza, A. Aguirre-Cruz, R. Carmona-García, A. Morales-Cepeda, P.J. Herrera-Franco, A. Licea-Claverie, A.M. Mendoza-Martínez, *Rev. Iberoam. Polim*, 13 (2012) 140-150.
- [21] A. Mamman, J. Lee, Y. Kim, I. Hwang, N. Park, Y. Hwang, J. Chang, J. Hwang, Furfural: Hemicellulose/xylo-derived biochemical, *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2 (2008) 438-454.
- [22] D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1493-1513.
- [23] P. Patwardhan, J. Satrio, R. Brown, B. Shanks, Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2009) 323-330.
- [24] C. García-Sancho, I. Fúnez-Nuñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J. Fierro, P. Maireles-Torres, Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst, *Applied Catalysis B-Environmental*, 206 (2017) 617-625.
- [25] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemela, Biorefining: Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural, *Chemsuschem*, 4 (2011) 1002-1016.
- [26] <https://www.elsevier.com/books/the-chemistry-and-technology-of-furfural-and-its-many-by-products/zeitsch/978-0-444-50351-0>.
- [27] M. Antal, T. Leesomboon, W. Mok, G. Richards, Kinetic-studies of thereactions of ketoses and aldoses in water at high temperature. 3. Mechanism of formation of 2-Furaldehyde from D-xilose, *Carbohydrate Research*, 217 (1991) 71-85.
- [28] Kottke, R. H. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; Kroschwitz J., Howe-Grant M.,Eds.; John Wiley and Sons: New York, 1998; volume supplement.
- [29] Zeitsch, K. J. *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 13., in.
- [30] A. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. Valente, Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural, *Carbohydrate Research*, 341 (2006) 2946-2953.
- [31] A. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A. Valente, Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural, *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 230-237.
- [32] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts, *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 414-423.
- [33] A. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. Valente, Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural, *Catalysis Letters*, 114 (2007) 151-160.

- [34] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts, *Industrial Crops and Products*, 7 (1998) 95-99.
- [35] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [36] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sadaba, M. Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1144-1189.
- [37] M. Hronec, K. Fulajtarova, Selective transformation of furfural to cyclopentanone, *Catalysis Communications*, 24 (2012) 100-104.
- [38] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni-Cu bimetallic catalysts, *Green Chemistry*, 15 (2013) 1932-1940.
- [39] J. Barr, S. Wallon, Chemistry of furfuryl alcohol resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 15 (1971) 1079-&.
- [40] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, *Furfural and Derivatives*, WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [41] K. Bauer, D. Garbe, *Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985.
- [42] H. Zheng, Y. Zhu, B. Teng, Z. Bai, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 246 (2006) 18-23.
- [43] D. Aycock, Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions, *Organic Process Research & Development*, 11 (2007) 156-159.
- [44] B. RDH, V. M, 2-Methyltetrahydrofuran as an alternative to dichloromethane in 2-phase reactions, *Synlett*, 2003:2353.
- [45] H.A.Rojas, G.B.Guerra, J.J. Murcia, P.R. Nuñez, *Scientia et Technica Año XIII*, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- [46] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena, D. Resasco, Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 1-13.
- [47] F. N. Peters, US pat., 1906873, 1933.
- [48] U.p. L. J. Frainier and H. H. Fineberg, 4302397, 1981.
- [49] H. Adkins and R. Connor, US pat., 2094975, 1937.
- [50] K. J. Zeitsch, *Sugar Series Vol. 13*, Elsevier, The Netherlands, 2000.
- [51] G. De Witt Graves, *Catalytic Hydrogenation of furfural*, US2077409, 1937.
- [52] W. Yu, Y. Tang, L. Mo, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, One-step hydrogenation-esterification of furfural and acetic acid over bifunctional Pd catalysts for bio-oil upgrading, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 8241-8246.
- [53] M. Pierre, US pat., 2763666, 1956.
- [54] W. R. De Thomas and E. V. Hort, US pat., 4153578, 1979, in.
- [55] B. Miya, US pat., 4252689, 1981.
- [56] L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi and K. Iwatani, *Appl. Catal., A*, 1998, 171, 117-122.

- [57] S. Lee, Y. Chen, Selective hydrogenation of furfural on Ni-P, Ni-B, and Ni-P-B ultrafine materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2548-2556.
- [58] S. P. Lee and Y. W. Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, vol. 130D, pp. 3483–3488.
- [59] S. Lee, Y. Chen, Effects of preparation on the catalytic properties of Ni-P-B ultrafine materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 1495-1499.
- [60] X. Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao, Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 233 (2002) 13-20.
- [61] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao, Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 203 (2003) 267-275.
- [62] H. Li, S. Zhang, H. Luo, A Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol, *Materials Letters*, 58 (2004) 2741-2746.
- [63] H. Li, W. Chai, H. Luo, H. Li, Hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Co-B amorphous catalysts prepared by chemical reduction in variable media, *Chinese Journal of Chemistry*, 24 (2006) 1704-1708.
- [64] A. Merlo, V. Vetere, J. Ruggera, M. Casella, Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1665-1669.
- [65] V. Vetere, A. Merlo, J. Ruggera, M. Casella, Transition Metal-based Bimetallic Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Furfuraldehyde, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (2010) 914-920.
- [66] S. Wei, H. Cui, J. Wang, S. Zhuo, W. Yi, L. Wang, Z. Li, Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation, *Particuology*, 9 (2011) 69-74.
- [67] C. Xu, L. Zheng, J. Liu and Z. Huang, *Chin. J. Chem.*, 2011, 29, 691–697.
- [68] Y. Zhao, Facile synthesis of Pd nanoparticles on SiO₂ for hydrogenation of biomass-derived furfural, *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2014) 185-190.
- [69] A. Gowda, S. Parkin, F. Ladipo, Hydrogenation and hydrogenolysis of furfural and furfuryl alcohol catalyzed by ruthenium(II) bis(diimine) complexes, *Applied Organometallic Chemistry*, 26 (2012) 86-93.
- [70] K. Yan, A. Chen, Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst, *Energy*, 58 (2013) 357-363.
- [71] M. Villaverde, N. Bertero, T. Garetto, A. Marchi, Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts, *Catalysis Today*, 213 (2013) 87-92.
- [72] R. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken, A. Dalai, Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Applied Catalysis a-General*, 454 (2013) 127-136.
- [73] K. Yan, A. Chen, Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst, *Fuel*, 115 (2014) 101-108.

- [74] Q. Yuan, D. Zhang, L. van Haandel, F. Ye, T. Xue, E. Hensen, Y. Guan, Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 406 (2015) 58-64.
- [75] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, One-pot selective conversion of furfural into 1,5-pentanediol over a Pd-added Ir-ReO_x/SiO₂ bifunctional catalyst, *Green Chemistry*, 16 (2014) 617-626.
- [76] M. Audemar, C. Ciotonea, K. Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu, F. Jerome, Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol in the Presence of a Recyclable Cobalt/SBA-15 Catalyst, *Chemsuschem*, 8 (2015) 1885-1891.
- [77] S. Srivastava, P. Mohanty, J. Parikh, A. Dalai, S. Amritphale, A. Khare, Cr-free Co-Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived alpha-, beta-unsaturated aldehyde to alcohol, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 933-942.
- [78] M. Taylor, L. Durndell, M. Isaacs, C. Parlett, K. Wilson, A. Lee, G. Kyriakou, Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions, *Applied Catalysis B-Environmental*, 180 (2016) 580-585.
- [79] K. Fulajtarova, T. Sotak, M. Hronec, I. Vavra, E. Dobrocka, M. Omastova, Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 502 (2015) 78-85.
- [80] M. Lesiak, M. Binczarski, S. Karski, W. Maniukiewicz, J. Rogowski, E. Szubiakiewicz, J. Berlowska, P. Dziugan, I. Witonska, Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 395 (2014) 337-348.
- [81] P. Claus, Selective hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes and other C = O and C = C bonds containing compounds, *Topics in Catalysis*, 5 (1998) 51-62.
- [82] A. Kaufman, J.C. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 3029.
- [83] P. Vaidya, V. Mahajani, Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol over a Pt/C catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 3881-3885.
- [84] B. O'Neill, D. Jackson, A. Crisci, C. Farberow, F. Shi, A. Alba-Rubio, J. Lu, P. Dietrich, X. Gu, C. Marshall, P. Stair, J. Elam, J. Miller, F. Ribeiro, P. Voyles, J. Greeley, M. Mavrikakis, S. Scott, T. Kuech, J. Dumesic, Stabilization of Copper Catalysts for Liquid-Phase Reactions by Atomic Layer Deposition, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52 (2013) 13808-13812.
- [85] E. Ricard and H. M. Guinot, US pat., 1739919, 1929.
- [86] W. Lazier, US pat., 2077422, 1937.
- [87] S. Swadesh, US pat., 2754304, 1956.
- [88] G. Seo, H. Chon, Hydrogenation of furfural over copper-containing catalysts, *Journal of Catalysis*, 67 (1981) 424-429.
- [89] R. Rao, A. Dandekar, R. Baker, M. Vannice, Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions, *Journal of Catalysis*, 171 (1997) 406-419.
- [90] W. Huang, H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang, Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over catalysts prepared via sonochemistry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2007) 67-74.

- [91] R. Rao, R. Baker, M. Vannice, Furfural hydrogenation over carbon-supported copper, *Catalysis Letters*, 60 (1999) 51-57.
- [92] J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska, Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Applied Catalysis a-General*, 233 (2002) 171-182.
- [93] B. Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, B. Raju, K. Rao, A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 287-293.
- [94] 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, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 633-637.
- [95] B. Reddy, G. Reddy, K. Rao, A. Khan, I. Ganesh, Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 265 (2007) 276-282.
- [96] C. Xu, L. Zheng, D. Deng, J. Liu, S. Liu, Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu-Ni-Mg-Al oxides from hydrotalcite-like precursors, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 996-999.
- [97] M. Bankmann, J. Ohmer and T. Tacke, US Pat., 5591873, 1997.
- [98] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, Y. Li, Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 398 (2015) 140-148.
- [99] D. Vargas-Hernandez, J. Rubio-Caballero, J. Santamaria-Gonzalez, R. Moreno-Tost, J. Merida-Robles, M. Perez-Cruz, A. Jimenez-Lopez, R. Hernandez-Huesca, P. Maireles-Torres, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 383 (2014) 106-113.
- [100] S. Sitthisa, D. Resasco, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784-791.
- [101] Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang, Y. Li, H. Jiao, Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 4020-4032.
- [102] P. Bui, J.A. Cecilia, S.T. Oyama, A. Takajaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound, *Journal of Catalysis*, 294 (2012) 184-198.
- [103] K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V. Pushkarev, L. Baker, G. Somorjai, Preparation of mesoporous oxides and their support effects on Pt nanoparticle catalysts in catalytic hydrogenation of furfural, *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2013) 122-128.
- [104] S. Sitthisa, W. An, D. Resasco, Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts, *Journal of Catalysis*, 284 (2011) 90-101.
- [105] M. Manikandan, A. Kumar Venugopal, K. Prabu, R. Kumar Jha Raja, Thirumalaiswamy, Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based

- hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417 (2016) 153-162.
- [106] T. Sulmonetti, S. Pang, M. Claire, S. Lee, D. Cullen, P. Agrawal, C. Jones, Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides, *Applied Catalysis a-General*, 517 (2016) 187-195.
- [107] S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. Mallinson, D. Resasco, Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 280 (2011) 17-27.
- [108] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D. Vlachos, DFT Study of Furfural Conversion to Furan, Furfuryl Alcohol, and 2-Methylfuran on Pd(111), *Acs Catalysis*, 2 (2012) 2496-2504.
- [109] J. Medlin, Understanding and Controlling Reactivity of Unsaturated Oxygenates and Polyols on Metal Catalysts, *Acs Catalysis*, 1 (2011) 1284-1297.
- [110] H. Meerwein, R. Schmidt, A new process for the reduction of aldehydes and ketones, *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 444 (1925) 221-238.
- [111] W. Ponndorf, Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits, *Z. Angew. Chem.*, 39 (1926) 138-143.
- [112] M. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 37 (1925) 871-874.
- [113] M. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. Marinas, J. Ruiz, F. Urbano, Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction, *Applied Catalysis a-General*, 244 (2003) 207-215.
- [114] A. Corma, M. Domine, S. Valencia, Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite, *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 294-304.
- [115] Y. Liu, B. Ko, B. Huang, C. Lin, Reduction of aldehydes and ketones catalyzed by a novel aluminum alkoxide: Mechanistic studies of Meerwein-Ponndorf-Verley reaction, *Organometallics*, 21 (2002) 2066-2069.
- [116] T. Ooi, H. Ichikawa, K. Maruoka, Practical approach to the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl substrates with new aluminum catalysts, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40 (2001) 3610.
- [117] Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, J. Labinger, M. Davis, Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 8954-8957.
- [118] G. Chuah, S. Jaenicke, Y. Zhu, S. Liu, Meerwein-Ponndorf-Verley reduction over heterogeneous catalysts, *Current Organic Chemistry*, 10 (2006) 1639-1654.
- [119] C. Graves, E. Campbell, S. Nguyen, Aluminum-based catalysts for the asymmetric Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MSPVO) reaction manifold, *Tetrahedron-Asymmetry*, 16 (2005) 3460-3468.
- [120] M. Normand, E. Kirillov, T. Roisnel, J. Carpentier, Meerwein-Ponndorf-Verley-Type Reduction Processes in Aluminum and Indium Isopropoxide Complexes of Imino-Phenolate Ligands, *Organometallics*, 31 (2012) 5511-5519.

- [121] R. Kloetzing, A. Krasovskiy, P. Knochel, The Mg-Oppenauer oxidation as a mild method for the synthesis of aryl and metallocenyl ketones, *Chemistry-a European Journal*, 13 (2007) 215-227.
- [122] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. Raju, K. Rao, Production of hydrogen through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation for the synthesis of cyclohexanone and furfuryl alcohol over different promoters supported on Cu-MgO catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3417-3425.
- [123] V. Ivanov, J. Bachelier, F. Audry, J. Lavalley, study of the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction between ethanol and acetone on various metal-oxides, *Journal of Molecular Catalysis*, 91 (1994) 45-59.
- [124] F. Braun, J. Di Cosimo, Catalytic and spectroscopic study of the allylic alcohol synthesis by gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones on acid-base catalysts, *Catalysis Today*, 116 (2006) 206-215.
- [125] C. Jimenez-Sanchidrian, J. Ruiz, Tin-containing hydrotalcite-like compounds as catalysts for the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction, *Applied Catalysis a-General*, 469 (2014) 367-372.
- [126] P. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J. Lopez, F. Figueras, Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl compounds catalysed by Mg-Al hydrotalcite, *Chemical Communications*, (1998) 535-536.
- [127] A. Corma, M. Domine, L. Nemeth, S. Valencia, Al-free Sn-beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley reaction), *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 3194-3195.
- [128] M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A. Magalhaes, E. Fazio, A. Fernandes, F. Neri, C. Silva, S. Rocha, M. Eiro, M. Pillinger, A. Urakawa, A. Valente, One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes, *Journal of Catalysis*, 329 (2015) 522-537.
- [129] M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A. Magalhaes, E. Fazio, F. Neri, M. Pereira, A. Silva, C. Silva, S. Rocha, M. Pillinger, A. Urakawa, A. Valente, Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates, *Applied Catalysis B-Environmental*, 182 (2016) 485-503.
- [130] H. Luo, D. Consoli, W. Gunther, Y. Roman-Leshkov, Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of methyl levulinate to gamma-valerolactone, *Journal of Catalysis*, 320 (2014) 198-207.
- [131] M. Koehle, R. Lobo, Lewis acidic zeolite Beta catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of furfural, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3018-3026.
- [132] S. Conrad, R. Verel, C. Hammond, P. Wolf, F. Goltl, I. Hermans, Silica-Grafted Sn-IV Catalysts in Hydrogen-Transfer Reactions, *Chemcatchem*, 7 (2015) 3270-3278.
- [133] L. Bui, H. Luo, W. Gunther, Y. Roman-Leshkov, Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52 (2013) 8022-8025.

[134] J. Iglesias, J. Melero, G. Morales, J. Moreno, Y. Segura, M. Paniagua, A. Cambra, B. Hernandez, Zr-SBA-15 Lewis Acid Catalyst: Activity in Meerwein Ponndorf Verley Reduction, *Catalysts*, 5 (2015) 1911-1927.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



2. OBJETIVOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

El principal objetivo de la presente Tesis Doctoral es la síntesis de catalizadores libres de cromo y basados en metales de transición, tales como cobre o níquel, como alternativa al catalizador industrial basado en cromita de cobre, para su aplicación en la hidrogenación de furfural en fase gas. Este proceso catalítico se encuentra integrado en las biorrefinerías basadas en la conversión de la biomasa lignocelulósica en productos de mayor valor añadido. Para ello se requiere el desarrollo de catalizadores estables y selectivos hacia productos de hidrogenación del furfural, entre los que se encuentran el alcohol furfurílico, 2-metilfurano y furano.

Para alcanzar este objetivo se ha propuesto la preparación de las siguientes familias de catalizadores metálicos:

- Catalizadores de bajo coste mediante incorporación de la fase activa, cobre metálico, a minerales de la arcilla (sepiolita, bentonita y kerolita) mediante precipitación-deposición y posterior calcinación y reducción.
- Estudio del efecto que ejerce la incorporación de CeO_2 y ZnO como soportes o promotores en catalizadores basados en Cu^0 y su influencia en la actividad catalítica y en la selectividad hacia alcohol furfurílico y metilfurano.
- Síntesis de catalizadores de cobre soportados en sílice mesoporosa, mediante la complejación de los cationes Cu(II) con grupos amino de moléculas de dodecilamina, usadas como agente director estructurante del esqueleto silíceo, en la etapa de síntesis.
- Estudio de catalizadores comerciales basados en Cu y libres de cromo, como es el caso de (HiFUEL® R120) usado en el reformado de metanol y (HiFUEL® W220) empleado en la reacción de *water gas shift*, así como su comparación con la cromita de cobre, la cual se utiliza a

Capítulo 2

día de hoy como catalizador industrial en la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico.

- Estudio del comportamiento catalítico de catalizadores basados en Ni incorporado a MgO, variando la relación molar Ni/Mg, preparados mediante co-precipitación de los correspondientes hidróxidos metálicos, y posterior calcinación y reducción.
- Síntesis de catalizadores a base de fosfuros de níquel, mediante el método de impregnación a humedad incipiente de una sílice comercial, con diferentes cargas de níquel y diferentes relaciones molares P/Ni.

3. MATERIALES Y MÉTODOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

3.1 Reactivos comerciales empleados

En este capítulo se describen los reactivos empleados para la síntesis de los catalizadores estudiados y se resumen las técnicas experimentales de caracterización físico-química usadas en el estudio de los catalizadores. Finalmente, se explica el sistema catalítico y el método de análisis de reactivos y productos de la reacción de hidrogenación de furfural. En la *Tabla 3.1* se agrupan los reactivos utilizados para la preparación de los diferentes materiales, tanto para los soportes como para los catalizadores.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación de soportes y catalizadores

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Nitrato de cobre(II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma-Aldrich
Nitrato de zinc (II) hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Fluka
Nitrato de cerio (IV) hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Fluka
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma-Aldrich
Nitrato de Magnesio (II) hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Fluka
Hidróxido de níquel (II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	99 %	Sigma-Aldrich
Cromita de cobre	$2\text{CuO Cr}_2\text{O}_3$	99 %	Sigma-Aldrich
HiFUEL®R-120	-		Alfa Aesar
HiFUEL®W-220	-		Alfa Aesar
Ácido fosfórico	$\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$	99 %	Sigma-Aldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	95 %	Prolabo
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99 %	Sigma-Aldrich
Carbonato sódico	Na_2CO_3	99 %	Sigma-Aldrich
Hidróxido sódico	NaOH	99 %	Sigma-Aldrich
Dodecilamina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	99 %	Alfa Aesar
Tetraetil ortosilicato	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	98 %	Sigma-Aldrich
Sílice comercial (200-300 nm)	SiO_2	99 %	Sigma-Aldrich

En la *Tabla 3.2* aparecen los reactivos empleados para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de furfural y la cuantificación de los productos obtenidos.

Tabla 3.2. Reactivos empleados para las reacciones catalíticas

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98.0 %	Sigma-Aldrich
Ciclopentil metil éter	C ₆ H ₁₂ O	99.9 %	Sigma-Aldrich
Cloroformo	CHCl ₃	99.8 %	Sigma-Aldrich
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	98.0 %	Sigma-Aldrich

El ciclopentil metil éter se emplea como disolvente en la reacción de hidrogenación, mientras que el o-xileno se utiliza como patrón interno. El cloroformo se utiliza para minimizar los errores de reproducibilidad en el método de análisis, ya que al incorporar el cloroformo en la alícuota recogida se produce un descenso del volumen de expansión en la cámara de inyección del cromatógrafo de gases.

En la *Tabla 3.3* se recogen los gases usados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos.

Tabla 3.3. Gases utilizados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Helio	He	99.99 %	Air liquide
Hidrógeno	H ₂	99.99 %	Air liquide
Nitrógeno	N ₂	99.99 %	Air liquide
Hidrógeno/Argón	H ₂ /Ar (10 % vol. H ₂)	99.99 %	Air liquide
Aire sintético	N ₂ /O ₂ (80:20% vol.)	99.99 %	Air liquide
Amoniaco	NH ₃	99.99 %	Air liquide
Óxido de nitrógeno (I)/Helio	N ₂ O/He (5 % vol. N ₂ O)	99.99 %	Air liquide
Monóxido de carbono	CO	99.99 %	Air liquide
Dióxido de carbono	CO ₂	99.998 %	Air liquide

3.2 Preparación de catalizadores a base de cobre

Los precursores de los catalizadores se prepararon por diferentes métodos de síntesis, entre los que se encuentran: precipitación, co-precipitación-deposición, e impregnación a volumen incipiente, entre otros. Además, se ha evaluado el comportamiento catalítico de una serie de catalizadores comerciales basados en cobre y libres de cromo, utilizados industrialmente en otro tipo de reacciones químicas, tales como el reformado de alcoholes (HiFUEL&R120) y en water gas shift (HiFUEL&W220), con el fin de comparar los datos obtenidos con los catalizadores de cobre sintetizados. Todos ellos se han comparado con la cromita de cobre, que es el catalizador empleado a nivel industrial para la hidrogenación de furfural.

3.2.1 Cobre soportado en arcillas

En la presente Tesis se han empleado diversos soportes para dispersar las fases metálicas empleadas en la reacción de hidrogenación de furfural en fase gas.

A día de hoy, las empresas tienden a minimizar los costes de sus diversos procesos para obtener los mayores beneficios posibles. Una de las alternativas más sostenibles es la búsqueda y desarrollo de catalizadores más económicos, siempre y cuando se mantenga una alta actividad y estabilidad en el proceso catalítico estudiado. Los minerales de la arcilla son sólidos altamente disponibles y de bajo coste, que permiten soportar y dispersar las partículas metálicas sobre su superficie. En esta Tesis, se han empleado como soportes catalíticos minerales de la arcilla tales como bentonita, sepiolita y kerolita.

La sepiolita es un silicato fibroso donde cada celda unidad presenta una secuencia de capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (TOT), donde el silicio(IV) ocupa posiciones tetraédricas, mientras que el magnesio(II), aluminio(III) o hierro(III) suelen ocupar posiciones octaédricas, resultando la fórmula química elemental $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (Figura 3.1). Este material presenta la peculiaridad de que cada 6 átomos de silicio de la capa tetraédrica tiene lugar una inversión de 180° , generando cavidades que le proporcionan un gran interés en procesos de adsorción y catálisis. Los principales países productores de sepiolita son Turquía, Grecia, Marruecos, España (Comunidad de Madrid), Tanzania y Estados Unidos [1, 2].

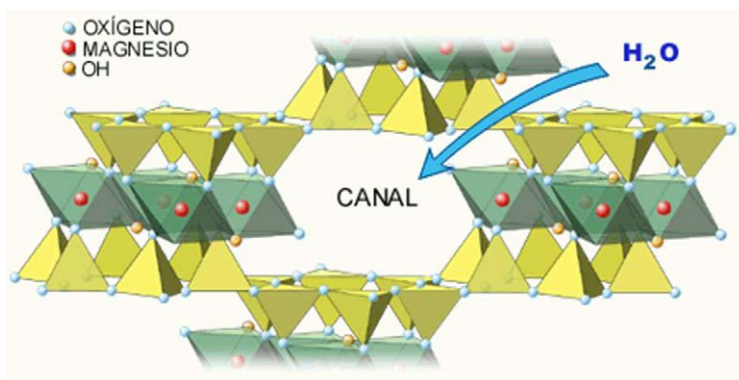


Figura 3.1. Estructura de la sepiolita

La bentonita es un filosilicato con alto contenido en aluminio, cuyo mineral de la arcilla principal es la montmorillonita, cuya fórmula elemental de la celda unidad es $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Estos minerales son muy abundantes en la corteza terrestre y presentan un amplio rango de aplicaciones, entre las que podemos destacar su uso como adsorbente, barreras subterráneas, cerámicas, material de construcción, o aplicaciones médicas, entre otras.

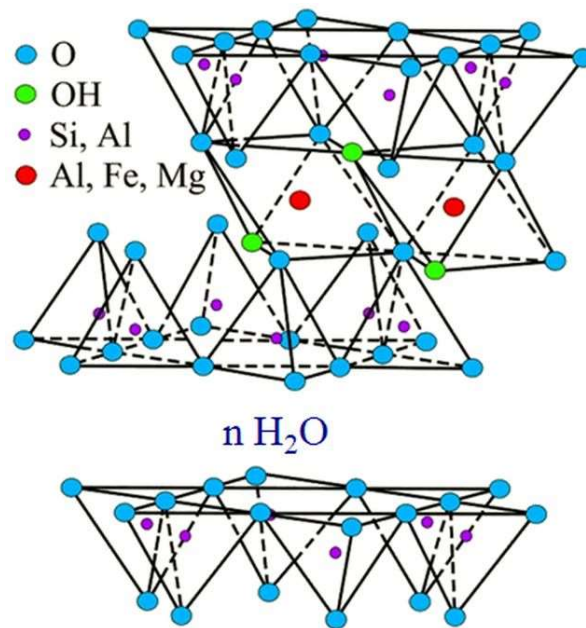


Figura 3.2. Estructura de la bentonita

La kerolita es un material interestratificado magnesiano de una esmectita (estevensita) y un talco. Generalmente, estos interestratificados suelen presentar un tamaño de cristal extremadamente pequeño y/o un desorden extremo [3]. Su fórmula general es $(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y cristalizan en el sistema monoclinico, con una estructura desordenada de apilamiento con un espaciado

Capítulo 3

de capa ligeramente aumentado y un contenido de agua significativo, situada principalmente en la región interlaminar de la estevensita.

Los minerales de la arcilla empleados como soporte de catalizadores para la reacción de hidrogenación de furfural proceden de diferentes fuentes naturales. La sepiolita se obtuvo de unos depósitos localizados en Vicálvaro-Vallecas (Madrid, España) y fue suministrada por la compañía TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® S9, y posee un contenido de sepiolita superior al 95%. La bentonita se obtuvo de los depósitos "La Serrata de Níjar" (Almería, España), suministrados por Minas de Gador S.A. Esta roca se ha caracterizado en investigaciones previas, determinando que se compone principalmente de montmorillonita (> 90%) [4, 5]. Por otro lado, la kerolita se ha obtenido de las canteras de Valdeinfierno, en el sector de Batallones-Malcovadeso, parte centro-meridional de la Cuenca de Madrid, siendo caracterizados previamente por Pozo y col. [6].

En todos los casos, los catalizadores se sintetizaron mediante el método de coprecipitación-deposición. La síntesis se realizó a una temperatura de 80 °C, añadiendo a 1 g del mineral de arcilla, previamente dispersado en 75 ml de agua, una mezcla de 10 ml de H₂O, 20 ml de etilenglicol, 50 ml de etanol y el porcentaje de cobre deseado como nitrato de cobre. A continuación, se incrementó el pH de la disolución hasta 11, por adición gota a gota de una disolución acuosa de Na₂CO₃ (0.5 M), que actuó como agente precipitante, a 80°C. Una vez alcanzado el pH que nos interesa, la disolución resultante se deja enfriar para, posteriormente, filtrarla y lavarla, para recoger el sólido obtenido y eliminar el sodio, respectivamente. El sólido resultante se secó a 90 °C durante 12 h, y se calcinó a 400 °C durante 1 h. Finalmente, los materiales calcinados se redujeron bajo un flujo de H₂ durante 1 h a 350 °C para disponer del catalizador a base de

cobre metálico. Los catalizadores se nombraron como xCu-Sep, xCu-Bent y K-xCu, donde “x” corresponde al porcentaje de Cu incorporado en cada soporte, cuyos valores variaron entre el 15 y 60 % en peso.

Con el fin de mejorar el comportamiento catalítico, en el caso de la kerolita con un 15% de Cu, se han incorporado promotores como el ZnO y el CeO₂. Así pues, siguiendo el mismo procedimiento de síntesis, se han adicionado nitratos de Zn o de Ce, junto con el precursor de cobre, manteniendo una relación molar Cu/Ce o Cu/Zn igual a 1.

3.2.2 Cobre soportado en óxidos metálicos

Por otro lado, se han sintetizado diferentes óxidos mixtos CuO/CeO₂ y CuO/ZnO por el método de co-precipitación [7], variando la relación molar Cu/Zn(Ce). Con este método se consigue una buena dispersión de los correspondientes óxidos metálicos después del tratamiento térmico [8], y se ha demostrado que se obtienen sistemas con excelentes propiedades físico-químicas, con una elevada dispersión del cobre, y por tanto mayor superficie metálica de cobre expuesta tras reducción. Además, se puede alcanzar un elevado grado de contacto soporte-fase activa, e incluso existe la posibilidad de la incorporación de cobre en la red del óxido.

➤ Catalizadores de Cu/ZnO

La coprecipitación fue realizada a 50 °C, empleando disoluciones acuosas de nitrato de cobre y nitrato de zinc con una concentración molar total 0.3 M, para obtener diferentes relaciones molares Cu:Zn (0.2-6.0). Añadiendo una disolución de carbonato sódico 0.5 M hasta un pH constante (pH= 7) se consigue la precipitación de los correspondientes hidróxidos de Cu y de Zn. La

velocidad de adición del agente precipitante fue controlada por un pHStato (Mettler Toledo DL50), que fue el instrumento empleado para ajustar el pH.

Después de haber adicionado la disolución básica, el precipitado obtenido se mantiene en agitación durante 4 h, a una temperatura de 60 °C, y posteriormente se enfría, y se deja envejeciendo durante 12 h a temperatura ambiente. El sólido resultante se filtró con una bomba a vacío y lavado con agua destilada para eliminar todos los restos de sodio hasta alcanzar la conductividad del agua destilada (ca. 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Una vez lavado, el precipitado obtenido se secó durante 12 h a 80 °C y tras ello se calcinó a 400 °C (100 ml min^{-1} , O_2/Ar 20% v/v) durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} . Finalmente, los sólidos calcinados se redujeron bajo un flujo de H_2 a 300 °C durante 1 h, de acuerdo a su perfil de TPR de hidrógeno, para asegurar la total reducción del Cu. Las muestras fueron nombradas como CuZnO-x, siendo “x” la relación molar Cu/Zn, determinada por TXRF.

➤ Catalizadores de Cu/CeO₂

En este caso, los precursores de los catalizadores de Cu/CeO₂ se sintetizaron a una temperatura de 50 °C, a partir de disoluciones acuosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una concentración metálica total de 0.3 M. Se han empleado cantidades adecuadas de sales de Cu(II) y de Ce(IV) para obtener diferentes relaciones molares Cu/Ce (0.2-6.0). Como agente precipitante se usó una disolución acuosa de NaOH 3 M, que se adicionó gota a gota hasta pH 11 para precipitar los hidróxidos de cobre y cerio.

Una vez realizada la co-precipitación, el gel obtenido se agitó de forma continua a 60 °C durante 4 horas, y, a continuación, se enfrió y se dejó envejeciendo 12 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, el sólido

precipitado se filtró a vacío y se lavó varias veces con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, asegurando de esta forma la eliminación de los cationes de Na. El sólido resultante se dejó secar durante la noche y se calcinó a 400 °C durante 1 hora, con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹. Finalmente, los materiales calcinados se redujeron bajo un flujo de H₂ a 220 °C, durante 1 h de acuerdo al perfil de la TPR de hidrógeno, para asegurar una completa reducción del cobre. Los catalizadores se denotaron como Cu-CeO_{2-x}, donde “x” corresponde a la relación molar Cu/Ce, cuyos valores variaron entre desde 0.2 a 6.0.

3.2.3 Cobre soportado en sílice mesoporosa

Los materiales porosos se usan en un amplio espectro de áreas de investigación, ya que presentan cavidades de dimensiones variables en su estructura, lo cual los hace interesante para el uso como adsorbentes, en sistemas de intercambio iónico, en procesos de separación de compuestos y como catalizadores o soportes catalíticos [9, 10]. Los sólidos porosos se clasifican según la IUPAC por su tamaño de poro [11]., de tal forma que los materiales microporosos exhiben un diámetro por debajo de 2 nm, los que presentan un rango comprendido entre 2 a 50 nm son mesoporosos y los sólidos macroporosos poseen poros en un rango mayor a 50 nm.

Por otra parte, en relación a la síntesis de materiales mesoporosos con porosidad controlada, Tanev y Pinnavaia propusieron un mecanismo de nucleación cooperativa para la formación de sílices mesoporosas, mediante interacciones electrostáticas entre las moléculas de tensoactivo y las especies de sílice [12]. En esta ruta, las moléculas eléctricamente neutras de tensoactivo y las cadenas alquílicas de aminas primarias (S⁰) se usan como agentes directores estructurantes para lograr la formación de las sílices mesoporosas a partir de

alcóxidos tal como el tetraetilortosilicato (TEOS). La interacción por puentes de hidrógeno entre el precursor inorgánico neutro y el grupo amino del agente director de la estructura (Figura 3.3) favorece la condensación de la sílice alrededor de estructuras micelares. Este material tras su calcinación genera una estructura porosa basada en sílice, denominada HMS (Hollow Mesoporous Sílice). El diámetro de la estructura porosa puede ser controlado con el uso de tensoactivos de tipo amino con diferente longitud en su cadena alquílica, o por la adición de agentes expansores de la estructura como compuestos aromáticos.

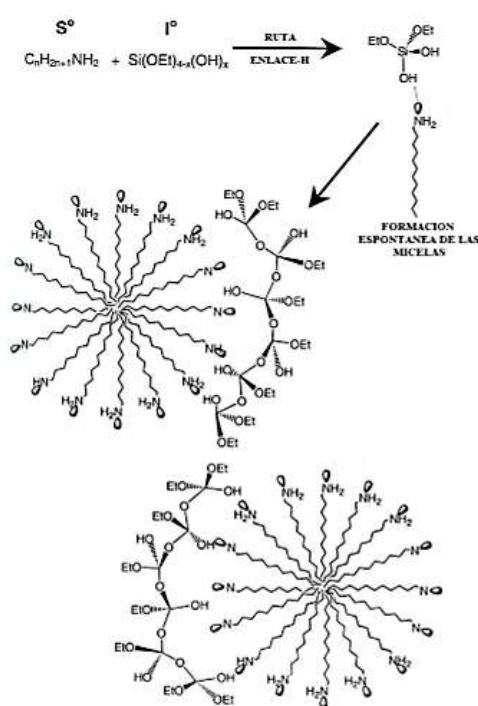


Figura 3.3. Mecanismo propuesto originalmente para la ruta neutra (S^0) en la formación de sílice HMS

En nuestro caso, la preparación de sílice mesoporosa (MS) se llevó a cabo según la metodología propuesta por Araújo y col. [13], con algunas modificaciones. La novedad de esta síntesis es que el catión del metal se

incorpora mediante complejación con el grupo amino de la alquilamina, empleado a su vez como agente director de la estructura de la sílice mesoporosa. La posterior eliminación de la amina deja las especies de cobre bien dispersas sobre las paredes de la sílice mesoporosa.

Tradicionalmente, los materiales MS se han sintetizado con un tensoactivo catiónico, principalmente sales de dodecilamonio (ruta S⁺I). Sin embargo, los tensoactivos neutros como la dodecilamina (ruta S⁰I⁰) favorecen la formación de paredes de poro más gruesas y producen sílice mesoporosa con una mayor superficie y estabilidad térmica en comparación con los de los materiales sintetizados con tensoactivos catiónicos [12]. En el presente trabajo, se disolvió dodecilamina (3.1 g), utilizada como agente director estructurante, en etanol (17.5 ml) y agua (21.5 ml), junto con el nitrato de cobre (II). La mezcla se agitó durante 2 h, produciéndose la complejación del cobre (II) con la amina. El tetraetilortosilicato (14.8 ml), como fuente de silicio, se añadió gota a gota a la disolución inicial. El gel obtenido se agitó vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente, tras ello se filtró y se lavó con agua, no observándose coloración en el líquido de lavado. Este hecho indica que la mayor parte de las especies de cobre quedan retenidas en el sólido sintetizado. A continuación, el sólido se secó a 60 °C durante la noche y el tensoactivo se eliminó por tratamiento térmico a 400 °C, durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ bajo un flujo de aire continuo. Finalmente, los materiales se redujeron a 300 °C durante 1 h y se nombraron como xCu-MS, donde “x” es la carga de cobre en peso.

Con el fin de comparar catalizadores con diferentes propiedades texturales, se sintetizaron dos catalizadores con un 10 % en peso de Cu por el método de impregnación a humedad incipiente, usando sílice mesoporosa (10Cu-MS-P) y sílice comercial (Cab-O-Sil, 10Cu- SiO₂).

3.3 Preparación de catalizadores a base de níquel

Por otro lado, se han sintetizado catalizadores más hidrogenantes basados en níquel, para utilizarlos en la hidrogenación de furfural en fase gas.

3.3.1 Níquel soportado en MgO

En este caso, se ha empleado la metodología de co-precipitación, con disoluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con relaciones molares Ni/Mg desde 0.1 a 0.3. El agente precipitante fue una disolución acuosa NaOH 0.3 M, la cual, una vez disueltos los correspondientes nitratos en agua, se añadió gota a gota a una temperatura de 50 °C hasta alcanzar un pH= 11. Una vez alcanzado este pH, la mezcla se deja en agitación durante 4 h, y pasado este tiempo, el gel obtenido se filtra y se lava con agua. Finalmente, el sólido se secó a 60 °C, y se calcinó a 400 °C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en flujo de aire continuo, para obtener el óxido mixto de níquel y magnesio. El proceso de reducción se realizó a 500 °C, durante 1 h con un flujo de H₂, y los catalizadores resultantes se nombraron como Ni-Mg-x, donde “x” es la relación molar Ni/Mg.

3.3.2 Fosfuros de níquel soportados en sílice

Los catalizadores basados en fosfuro de níquel (Ni₂P) se han empleado previamente en reacciones de hidrotreatmento, tales como la hidrodesulfuración (HDS), la hidrogenación (HDN) [14, 15] o la hidrodesoxigenación (HDO) [16], debido a que la presencia de fósforo modifica la geometría y la densidad electrónica de los sitios de níquel [17], mejorando sus propiedades de transferencia de hidrógeno y disminuyendo la desactivación catalítica. A pesar de su excelente comportamiento catalítico, los catalizadores a

base de Ni₂P aún no se han evaluado en la hidrogenación del furfural en fase gas.

Estos catalizadores se sintetizaron por el método de impregnación a humedad incipiente de una sílice comercial de tamaño 200-300 nm, utilizando una disolución acuosa de di-hidrógeno fosfito de níquel (II) (Ni(HPO₃H)₂), la cual se ha preparado mezclando las cantidades estequiométricas de H₂PO₃H y Ni(OH)₂ (relación molar P:Ni de 2:1. Estos catalizadores contenían un porcentaje de níquel en peso entre 5 y el 20%. Además, la relación molar P:Ni se modificó para evaluar la relación entre la fase cristalina sintetizada y la actividad catalítica. En todos los casos, las muestras, tras la impregnación, se secaron a 60 °C durante 24 h, para asegurarnos de la eliminación del agua en el precursor de di-hidrógeno fosfito. Finalmente, los precursores se redujeron a fosfuro bajo un flujo de H₂ de 60 ml min⁻¹, con una velocidad de 3 °C min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 610 °C, manteniendo esta temperatura durante 2 h.

Los catalizadores anteriores se compararon con un catalizador basado en níquel metálico. En este caso, el precursor a base de níquel se preparó usando una disolución acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O, y también sílice comercial como soporte. A continuación, la muestra se secó a 60 °C durante 24 h y se calcinó a 500 °C durante 4 h. Finalmente, la muestra calcinada se redujo a la fase metálica utilizando un flujo de H₂ de 60 ml min⁻¹, con una velocidad de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente a 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 2 h. Los catalizadores se nombraron como Ni₂P_{x-y}, donde “x” representa el porcentaje en peso de níquel en catalizadores e “y” la relación molar inicial P/Ni.

3.4 Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores

La determinación de las propiedades físico-químicas de los catalizadores sintetizados, que ayuden a explicar su comportamiento catalítico y así poder establecer relaciones estructura-actividad-estabilidad, se ha realizado utilizando diferentes técnicas de caracterización. En este apartado, se exponen de forma breve las técnicas de caracterización empleadas, incluyendo sus principios fundamentales y las condiciones de funcionamiento específicas en cada caso.

3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La *difracción de rayos X* (DRX) constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X que se basa en medir la difracción de la radiación electromagnética en sólidos. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura cristalina de los materiales. La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia, ya que cada fase cristalina tiene unos parámetros característicos, relacionados con los espaciados entre planos atómicos, y el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. Estas distancias interplanares se determinan mediante el empleo de la Ley de Bragg ($n \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$). La identificación de especies a partir del difractograma resultante se basa en la posición de las líneas de difracción y sus intensidades relativas.

Las medidas por difracción de rayos X de los catalizadores preparados se registraron usando un difractómetro Philips X'Pert PRO MPD, que consta de un cargador automático y portamuestras giratorio, usando radiación Cu K_{α1} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). En el camino del haz incidente, el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge (111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática de Cu K_{α1}.

Para las medidas a alto ángulo, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a $1/2^\circ$ y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. El sistema de detección consiste en un X'celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de Si colocados en línea, con la longitud activa al máximo. Las medidas se realizaron de 10° a 70° (2θ) durante 30 min. El tubo trabajó a 45 kV y 35 mA y la muestra no se giró durante la medida. Para las medidas a bajo ángulo, el equipo trabaja en la misma configuración, pero las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a $1/16^\circ$. Además, la longitud activa del detector se bajó al mínimo. Las medidas se realizaron de 1° a 10° (2θ) durante 30 min. El tubo trabajó a 45 kV y 35 mA y la muestra no se giró durante la medida.

Los datos del tamaño de cristal se calcularon a partir de la ecuación de Williamson-Hall :

$$B \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + (2\varepsilon \sin \theta)$$

donde θ es el ángulo de Bragg, B es la anchura total a la mitad del máximo de los picos de difracción (FWHM), K es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de la radiación X empleada, y ε representa las microtensiones cristalinas [18]. Los parámetros se obtuvieron por el método de Rietveld, utilizando el software XPert High Score Plus.

3.4.2 Análisis químico de carbono, hidrogeno y nitrógeno (CHN)

El *análisis químico elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno* (CHN) de las distintas muestras se ha realizado usando un microanalizador elemental PERKIN-ELMER 2400 CHN. La técnica de análisis es totalmente automática, y se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas (950 a 1300

°C, en atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (CO_2 , H_2O y N_2) y así conseguir su determinación cuantitativa. Los gases resultantes de la combustión se transportan mediante un gas inerte (He) a través de un horno de reducción. En una columna cromatográfica se produce la separación de los distintos elementos que posteriormente van a un detector de conductividad térmica (TCD), que origina una señal directamente proporcional a la concentración de cada uno de los componentes.

3.4.3 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El *análisis térmico diferencial y termogravimétrico* (ATD-TG) es una técnica de caracterización estructural que proporciona información sobre las pérdidas de masa del sólido, los efectos térmicos asociados a ellas y las posibles transformaciones de fase que pudieran tener lugar conforme se incrementa la temperatura de la muestra. La técnica de análisis termogravimétrico estudia la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura, mientras que el análisis térmico diferencial consiste en la detección de los cambios de la capacidad calorífica asociados con las transiciones de fase y procesos térmicos (endotérmicos y exotérmicos) que experimenta la muestra al ser calentada. Esta detección se realiza comparando la temperatura de la muestra con la de un material inerte utilizado como referencia, normalmente alúmina, mientras ambos se calientan a idéntica velocidad en un mismo horno.

El equipo empleado es el modelo TGA/DSC 1 (SBAZr-yNb). La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, en flujo de aire o N_2 y utilizando alrededor de 15 mg de masa.

3.4.4 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

La adsorción física (fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más útiles en el estudio de la textura porosa de sólidos. Los parámetros texturales determinados son el área superficial (o superficie específica), el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Los parámetros texturales de los soportes y catalizadores se evaluaron a partir de las *isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C* en un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de Micromeritics. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de limpieza, mediante desgasificación a 200 °C y presión de 2.7 Pa durante 10 h. La temperatura de adsorción de nitrógeno, -196 °C, se consigue termostatazando el portamuestras con un Dewar con N₂ líquido. A partir de los datos de volúmenes de N₂ adsorbidos a diferentes presiones relativas, se construyen las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

El análisis de las ramas de adsorción y desorción nos proporciona información sobre el volumen de poro, las distribuciones de tamaño de poro correspondiente, mientras que la superficie específica se determina generalmente mediante la ecuación propuesta en 1938 por Brunauer, Emmett y Teller (BET).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde P₀ es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe, V_m es el volumen de adsorbato (N₂) por gramo necesario para cubrir el sólido con una monocapa, V es el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido para una presión P, y C es la constante BET que está relacionada con el calor neto de adsorción. Esta ecuación es lineal en el rango de presiones relativas 0.005

$\langle P/P_0 \rangle < 0.35$. Con los valores de la pendiente $((C-1)/V_m C)$ y la ordenada en el origen $(1/V_m C)$ se calcula V_m y C . Una vez determinado el volumen de la monocapa, la superficie específica BET (S_{BET}) se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A}{V_0}$$

donde N es el número de Avogadro, A es la sección transversal del nitrógeno (16.2 \AA^2) y V_0 es el volumen molar. El estudio de la distribución de tamaño de poros se ha realizado aplicando el método BJH a los datos de desorción [19].

3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La *microscopía electrónica de transmisión* (TEM) es una técnica que nos permite obtener información acerca de la morfología de los catalizadores preparados. Esta técnica necesita cantidades de muestra muy pequeñas, permitiendo el estudio de regiones de dimensiones por debajo del nanómetro en el microscopio electrónico de transmisión. Este microscopio utiliza un haz de electrones que traspasa la materia y nos permite visualizar una imagen del objeto deseado. Para conseguir un flujo ininterrumpido de electrones, el microscopio debe operar a bajas presiones, por eso es muy importante que se haga vacío, así también se evita que el material interactúe con las partículas de aire. A pesar de sus múltiples ventajas, esta microscopía conlleva también una serie de desventajas como la baja representatividad de los datos obtenidos, pues la cantidad de muestra analizada es siempre una minúscula cantidad de la muestra original, por lo que se requiere analizar diferentes regiones para obtener una imagen más representativa del material estudiado.

Las micrografías de transmisión electrónica se obtuvieron con un microscopio de transmisión de alta resolución Philips CCCM 200 Supertwin-

DX4. Previamente, las muestras se dispersaron en etanol y se colocaron en una rejilla de Cu de 3.5 mm de diámetro. Este microscopio electrónico utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos.

3.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La *espectroscopía fotoelectrónica de rayos X* (XPS) es una técnica de elevada sensibilidad superficial, la cual se puede aplicar al análisis de multitud de materiales, ya que permite identificar todos los elementos químicos, a excepción del hidrógeno y el helio. Esta técnica analítica es muy versátil, y se emplea ampliamente en diversos campos, como catálisis, aleaciones, polímeros, cerámicas, semiconductores, por citar sólo algunas de sus múltiples aplicaciones. Con esta técnica se pueden obtener resultados semicuantitativos superficiales; además, proporciona una interesante información sobre el estado de oxidación de los átomos y el entorno químico en el que se encuentran los diversos elementos. Por tanto, mediante el empleo de esta técnica pueden identificarse los elementos químicos, evaluar su contenido y conocer su estado químico.

Los fotoelectrones emitidos de los átomos han de alcanzar el analizador de energía sin sufrir pérdidas en su energía cinética; por este motivo, es necesario que en su recorrido no encuentren obstáculos con los que puedan interactuar. Debido a esto, la presión residual de la cámara de análisis suele ser del orden de 10^{-9} - 10^{-10} Torr. Asimismo, el recorrido libre medio de los fotoelectrones en el material sólido es muy pequeño (valor medio de 2.5 nm), lo que indica que los fotoelectrones detectados proceden sólo de las primeras capas atómicas

superficiales. Se trata, pues, de una técnica de alta sensibilidad superficial, única para el análisis químico.

Los espectros XPS se registraron en un espectrómetro *Physical Electronic PHI 5700*, dotado de un analizador de electrones hemisférico multicanal *Electronics 80-365B* y una fuente de excitación de rayos X de Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV). Los espectros de alta resolución se registraron mediante un analizador hemisférico concéntrico en modo de paso constante de energía de 29.35 eV, usando un área de análisis de 720 μm de diámetro. Las energías de ligadura se determinaron con una precisión de ± 0.1 eV, usando como referencia la señal C 1s del carbono adventicio a 284.8 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Se utilizó el software *PHI ACCESS ESCA-F V6* para la adquisición de datos y análisis. Se restó de las señales un fondo de tipo Shirley. Los espectros registrados siempre se analizaron con curvas de tipo Gauss-Lorentz, con el fin de determinar con mayor precisión la energía de enlace de los niveles atómicos de los diferentes elementos.

3.4.7 Reducción térmica programada de hidrógeno (TPR-H $_2$)

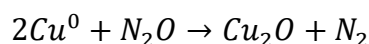
Por medio de la *reducción térmica programada de hidrógeno* se evalúa la reducibilidad de los diversos óxidos metálicos mixtos o soportados empleados como precursores de los catalizadores. Este tipo de análisis permite obtener información sobre la cantidad y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, su temperatura de reducción, cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte.

El análisis de TPR-H $_2$ se llevó a cabo colocando 80 mg de muestra en un reactor de cuarzo en forma de U, conectado a un detector de conductividad térmica (DCT). El reactor de cuarzo se introduce en un horno tubular de

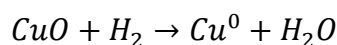
temperatura programable. En primer lugar, las muestras se calientan para su limpieza a 100 °C utilizando un flujo de He de 60 ml/min, durante 45 min. Tras ello, se enfría la muestra y se hace pasar un flujo de una mezcla H₂/Ar (10 % H₂) de 100 ml/min, calentando la muestra con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 700 °C, registrándose on-line la curva de reducción térmica programada de H₂ de la muestra. La cuantificación del H₂ consumido se hace a partir de la calibración de áreas conocidas de CuO.

3.4.8 Superficie metálica catalizadores

El área y la dispersión de la fase metálica se determinaron mediante *valoración con N₂O*. Este método se basa en la formación de una monocapa de Cu₂O por oxidación del Cu⁰ superficial con N₂O, de acuerdo con la reacción siguiente:



Antes del análisis se realizó una limpieza del material con He durante 45 min a 100°C. A continuación, se reduce la fase de Cu (II) con un flujo de una mezcla H₂/Ar (10% vol. H₂) de 48 ml min⁻¹ y una rampa de 5°C min⁻¹, hasta alcanzar la temperatura de reducción adecuada para cada catalizador durante 1 h. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Una vez reducido, se le pasa un flujo de He para limpiar el catalizador y se enfría hasta aproximadamente 40 °C. La oxidación de Cu⁰ a Cu⁺ se realiza, como se ha comentado previamente, con N₂O (mezcla de N₂O/He, con un 5 vol% de N₂O) a 60 °C durante 1 hora.

Después de este tratamiento, el catalizador se trató con un flujo de He y se enfrió a temperatura ambiente. La reducción de Cu₂O a Cu metálico se llevó a cabo empleando las condiciones de reducción anteriormente mencionadas.

La superficie específica metálica se estimó de acuerdo con la ecuación propuesta por Pakharukova et al. [20]:

$$S_{Cu}^{N_2O} = \frac{M_{H_2} \cdot SF \cdot N_A}{10^4 \cdot C_M \cdot W_{Cu}}$$

donde M_{H_2} son los moles de hidrógeno consumidos por unidad de masa de catalizador ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), SF es un factor estequiométrico (2), N_A es el número de Avogadro, C_M es el número de átomos de cobre por unidad de área superficial ($1.46 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{m}^{-2}$) y W_{Cu} es el contenido de Cu (% en peso).

Asumiendo una forma esférica para las partículas de Cu⁰, el tamaño medio de partículas de cobre ($d_{Cu}^{N_2O}$) se determinó mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$d_{Cu}^{N_2O} (nm) = \frac{6 \times 10^3}{S_{Cu}^{N_2O} \cdot \rho_{Cu}}$$

donde ρ es la densidad del cobre (8.92 g cm^{-3}).

3.4.9 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Las propiedades ácidas de los catalizadores se han evaluado mediante la *desorción térmica programada de amoníaco* (TPD-NH₃). Esta técnica se basa en la neutralización de los centros ácidos de Lewis y Brönsted por parte del amoníaco, pudiéndose determinar tanto el número de centros ácidos como la fortaleza de los mismos. El amoníaco es una molécula básica que interacciona con los sitios

ácidos disponibles y debido a su pequeño tamaño puede acceder a la mayoría de dichos centros. Por lo general, se considera que la fortaleza de los centros ácidos está relacionada con la temperatura de desorción del amoníaco, de manera que si desorbe entre 100-200 °C se consideran centros ácidos débiles, entre 200-400 °C centros de fortaleza media y a temperaturas superiores a 400 °C ya se consideran centros ácidos fuertes [21].

Para la aplicación de esta técnica, se colocaron 80 mg de catalizador en un reactor de vidrio en forma de U. A través de este reactor, un gas de arrastre (Helio) conduce el amoníaco desorbido para su análisis en un detector de conductividad térmica (TCD). El reactor se introduce en un horno tubular de temperatura programable. Tras ello, se procede a la limpieza de la muestra haciendo pasar un flujo de He de 40 ml·min⁻¹, calentando hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. A continuación se enfría la muestra y se realiza la adsorción de amoníaco a 100 °C. Después, se elimina el amoníaco fisisorbido haciendo pasar una corriente de He a esta temperatura y finalmente se procede a la desorción de amoníaco en un flujo de He de 40 ml·min⁻¹ desde 100 °C hasta 550 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, y manteniéndolo a dicha temperatura durante 15 minutos. El número de centros ácidos se determina a partir del área del cromatograma, empleando como patrón cantidades conocidas de NH₃.

3.5 Reacción catalítica para la hidrogenación del furfural

La hidrogenación de furfural se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo con un diámetro interno de 6,35 mm (*Figura 3.4*). Para ello se colocaron 150 mg de catalizador peletizado (325-400 μm) sobre lana de cuarzo dentro del reactor, el cual se coloca dentro de un horno tubular de temperatura programable, controlado con un termopar.

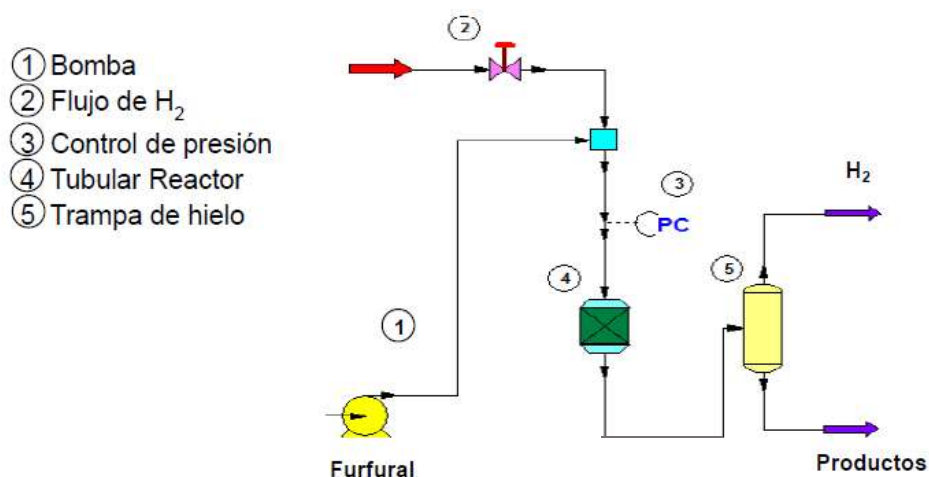


Figura 3.4. Sistema utilizado en la hidrogenación de furfural.

Antes de comenzar la reacción, los catalizadores se reducen *in-situ* con un flujo de hidrógeno de 60 ml min^{-1} durante 1 h a la temperatura de reducción deducida de los correspondientes perfiles obtenidos en la TPR-H₂. Posteriormente, se fija la temperatura de reacción deseada y una vez que el sistema está estable, la reacción se realiza bajo un flujo de H₂ que oscila entre 10 y 60 ml min^{-1} y un flujo de alimentación de $0.645 \text{ ml min}^{-1}$ de una disolución de furfural en ciclopentil-metil éter (2.5-10 %vol.), el cual se introduce con la ayuda de una bomba de pistón de HPLC, modelo Gilson 307 SC-10.

Las muestras de reacción se recogieron cada hora, empleando para ello una trampa de hielo-sal (salmuera) para retener los compuestos volátiles. Las alícuotas extraídas (1 ml) se disolvieron con cloroformo en matraces de 5 ml, se le adicionó o-xileno como estándar interno, y se analizaron mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo Shimadzu GB-14A, equipado con un detector de ionización de llama y con una columna capilar CP-Wax 52 CB. Los valores de conversión y selectividad se determinaron empleando las siguientes expresiones:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{moles furfural convertido}}{\text{moles furfural alimentado}} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{moles producto}}{\text{moles furfural convertido}} \cdot 100$$

Bibliografía

- [1] J.S. Moya, C. Pecharromán, A.E. Cubillo, La sepiolita, un mineral estratégico: desde las camas de gatos a la nanotecnología, (2006).
- [2] M.N. Fernández-Hernández, E. Ruiz-Hitzky, Interacción de isocianatos con sepiolita, *Clay Minerals*, 14 (1979) 295-305.
- [3] G. Brindlet, D. Bish, H. Wan, Nature of kerolite, Its relation to talc and stevensite, *Mineralogical Magazine*, 41 (1977) 443-452.
- [4] J. Cecilia, C. Garcia-Sancho, F. Franco, Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 176 (2013) 95-102.
- [5] E. Caballero, E. Reyes, J. Linares, F. Huertas, The bentonites of the southern area of Cabo de Gata (Almería), *Mineralogica et Petrographica Acta*, 29 (1985) 187-196.
- [6] M. Pozo, J. Casas, Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain), *Clay Minerals*, 34 (1999) 395-418.
- [7] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlogl, Relations between Synthesis and Microstructural Properties of Copper/Zinc Hydroxycarbonates, *European Journal of Chemistry*, 9 (2003) 2039-2052.
- [8] S. Wang, *Catalysis Letters*, 117 (2007) 62-65.
- [9] M.E. Davis, *Chem. Ind.*, 137 (1992).
- [10] N.Y. C.N. Satterfield (McGraw-Hill, Heterogeneous catalysis in practice.
- [11] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [12] P. Tanev, T. Pinnavaia, a neutral templating route to mesoporous molecular-sieves, *Science*, 267 (1995) 865-867.
- [13] Rinaldo S Araújo, Débora AS Maia, Diana CS Azevedo, Célio L Cavalcante, E Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-Lopez, Assessment of surface acidity in mesoporous materials containing aluminum and titanium, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 6205-6209.
- [14] S A. Infantes-Molina, J.A. Cecilia, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, E., Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Ni₂P and CoP catalysts prepared from phosphite-type

precursors for HDS–HDN competitive reactions, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 253-263.

[15] M. Lu, A. Wang, X. Li, X. Duan, Y. Teng, Y. Wang, C. Song, Y. Hu, Hydrodenitrogenation of Quinoline Catalyzed by MCM-41-Supported Nickel Phosphides, *Energy Fuels*, 21 (2007) 554-560.

[16] P. Bui, J.A. Cecilia, S.T. Oyama, A. Takajaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound, *Journal of Catalysis*, 294 (2012) 184-198.

[17] S. Ted Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.K. Lee, Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review, *Catalysis Today*, 143 (2009) 94-107.

[18] G. Williamson, W. Hall, X-Ray line broadening from fided aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.

[19] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.

[20] V. P. Pakharukova , E. M. Moroz , D. A. Zyuzin , A. V. Ishchenko , L. Yu. Dolgikh, P.E. Strizhak, Structure of Copper Oxide Species Supported on Monoclinic Zirconia, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 28828-28835.

[21] P. Berteau, A.l.o.t.a.w.B. Delmon, Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD, *Catalysis Today*, 5 (1989) 121-137.

BLOQUE I:

Catalizadores a base de cobre



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4. Cu-ARCILLAS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.1 Cu-Arcillas

El objetivo de este capítulo es desarrollar catalizadores metálicos, que, desde el punto de vista económico, sea fácil su implementación a escala industrial por su abundancia y coste. Para alcanzar este objetivo se han empleado como soportes diferentes arcillas: *bentonita*, que está compuesta principalmente por montmorillonita con una estructura laminar, *sepiolita*, con una estructura microfibrosa, y *kerolita*, filosilicato de la familia del talco, que puede aparecer mezclado con saponita, estevensita o incluso sepiolita [1].

En este apartado se presentan los datos obtenidos de la caracterización físico-química, así como los resultados del estudio catalítico en la reacción de hidrogenación del furfural en fase gas de catalizadores basados en cobre soportado sobre bentonita, sepiolita y kerolita. Además, se ha realizado un trabajo exhaustivo con el objetivo de explicar el comportamiento catalítico en función de las características físico-químicas de los catalizadores estudiados.

Las composiciones químicas de la bentonita y la sepiolita, previamente publicadas en bibliografía [2, 3], indican que la bentonita es un mineral de arcilla más rico en Al^{3+} , mientras que la sepiolita exhibe una mayor proporción de Mg^{2+} , pero ambas tienen un contenido similar de silicio. Por otro lado, investigaciones anteriores han establecido que la kerolita es una variedad del talco y puede asociarse a otros filosilicatos ricos en Mg, como son la saponita, estevensita o sepiolita.

Los catalizadores se han nombrado como xCu-Bent, xCu-Sep y xCu-K, donde x corresponde al porcentaje en peso de Cu incorporado durante la síntesis, que ha sido inicialmente del 15 y el 30 % para realizar un estudio inicial comparativo de la influencia del soporte (*Tabla 4.1*).

Tabla 4.1. Catalizadores de cobre soportado en arcillas

Catalizadores sobre Bentonita	Catalizadores sobre Sepiolita	Catalizadores sobre Kerolita
15Cu-Bent	15Cu-Sep	15Cu-K
30Cu-Bent	30Cu-Sep	15Cu-K

4.1.1 Difracción de rayos X

La identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en los catalizadores se ha realizado mediante difracción de rayos X. En la *Figura 4.1* se muestran los difractogramas de las tres arcillas, donde se observa para la bentonita una señal de difracción ancha a 2θ ($^\circ$)=6.86 (d_{001} =12.9 Å) con un hombro a 6.16° (d_{001} =14.2 Å), que puede atribuirse a filosilicatos tipo TOT (fase esmectita). Los diferentes valores de espaciado basal se explican por la existencia de cationes interlaminares con diferentes esferas de hidratación. Además, la bentonita presenta impurezas, como cuarzo de alta cristalinidad (28°), plagioclasa y calcita.

El difractograma de la sepiolita exhibe sus reflexiones más intensas a ángulos que corresponden a valores d_{hkl} de 12.1, 4.5 y 3.37 Å. También se distinguen picos de carbonatos, pero de baja intensidad, que se pueden atribuir a la presencia de dolomita y calcita, aunque sus señales de difracción más intensas se ven enmascaradas por los picos más intensos de la sepiolita. Por lo tanto, se puede deducir que este mineral posee muy buena cristalinidad.

Por otro lado, los perfiles de difracción de rayos X de la kerolita muestran una banda ancha de dos componentes a valores máximos a $2\theta = 5.8$ (espaciado basal de 1.5 nm) y 8.5° (espaciado basal de 1.0 nm) [4]. Martín de Vidales y col. (1991) asignaron la reflexión a 1.0 nm a la fase kerolítica, mientras que la reflexión de 1.5 nm se asoció con la presencia de estevensita,

que coexiste con la mezcla aleatoria de estos dos tipos de capas asociados a estas dos fases [1, 5]. El ensanchamiento de las reflexiones a $2\theta = 19.5, 27.8, 34.9, 53.2$ y 60.7° sugiere que estos materiales poseen tamaños de partícula pequeños.

La ausencia de cationes entre las capas de la kerolita impide la incorporación de especies de cobre entre las capas 2:1, por lo que estas especies deben estar ubicadas sobre su superficie externa [4]. No obstante, como este mineral de arcilla, utilizado como soporte, muestra una superficie relativamente alta para ser un mineral de arcilla, se espera que las especies metálicas tengan una alta dispersión. Los picos de difracción a $2\theta = 19.5, 27.8, 34.9, 53.2$ y 60.7° confirman la existencia de una estructura cristalina característica de un filosilicato (PDF N: 00-002-0048). De hecho, la reflexión d_{060} a $2\theta = 60.7^\circ$ (1.52 nm) indica su naturaleza trioctaédrica, típica de los minerales de arcilla con cationes Mg^{2+} en la capa octaédrica [4].

Todos los catalizadores, tras calcinación y reducción en corriente de hidrógeno, presentan difractogramas con señales características de los soportes, junto con dos picos de difracción adicionales, estrechos y bien definidos, a 43.6 y 50.6° , asociados a los cristalitas de Cu^0 (PDF 01-077-3038), cuya intensidad aumenta con el contenido de cobre (*Figura 5.1*).

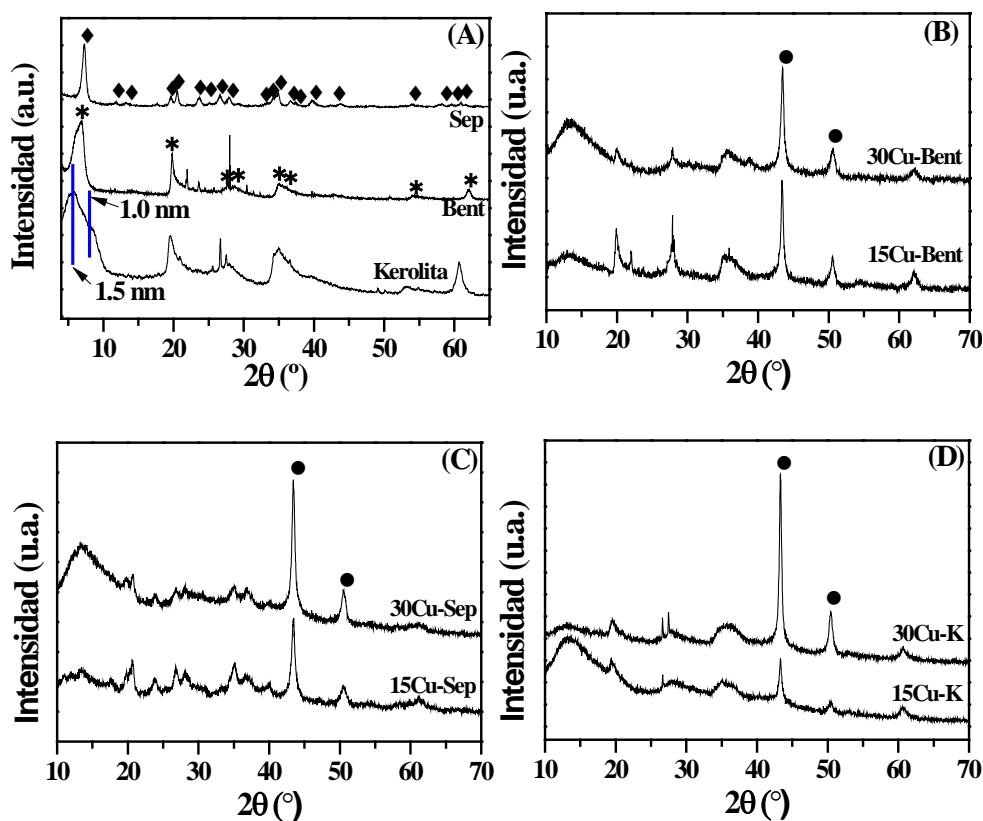


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de (A) las diferentes arcillas y de los catalizadores (B) xCu-Bent, (C) xCu-Sep y (D) xCu-K

El tamaño de los cristalitas de Cu metálico se estimó mediante la ecuación de Williamson-Hall [6]. En la *Tabla 4.2* se puede observar que todos los catalizadores poseen tamaños similares (18-30 nm). Sin embargo, cuando usamos bentonita como soporte, el aumento del contenido en cobre no supone un incremento en el tamaño de los cristalitas de Cu⁰, por lo que el aumento de intensidad se atribuye a la existencia de una mayor cantidad de cristales de Cu⁰ de ese mismo tamaño, descartando la sinterización durante la etapa de calcinación.

Tabla 4.2. Tamaño de cristalitas deducidos a partir de los datos de DRX usando la ecuación de Williamson-Hall

Muestras	Tamaño del cristal (nm)
15Cu-Bent	27
30Cu-Bent	20
15Cu-Sep	22
30Cu-Sep	25
15Cu-K	19
30Cu-K	23

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión

La morfología de los catalizadores se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías de los catalizadores (*Figura 4.2*) muestran partículas globulares de cobre con diámetros variables.

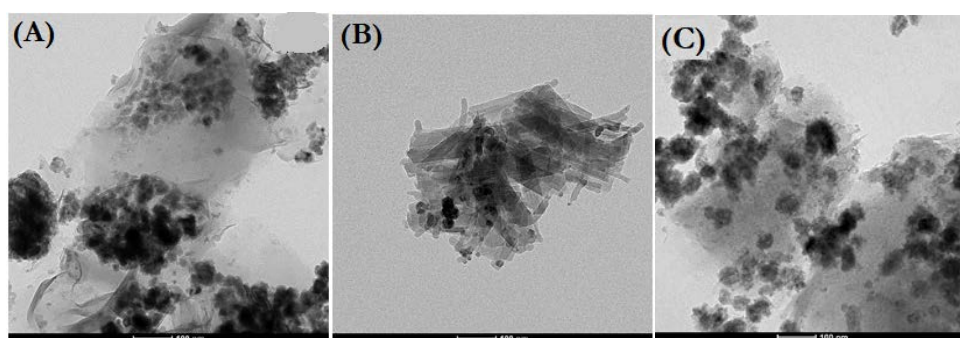
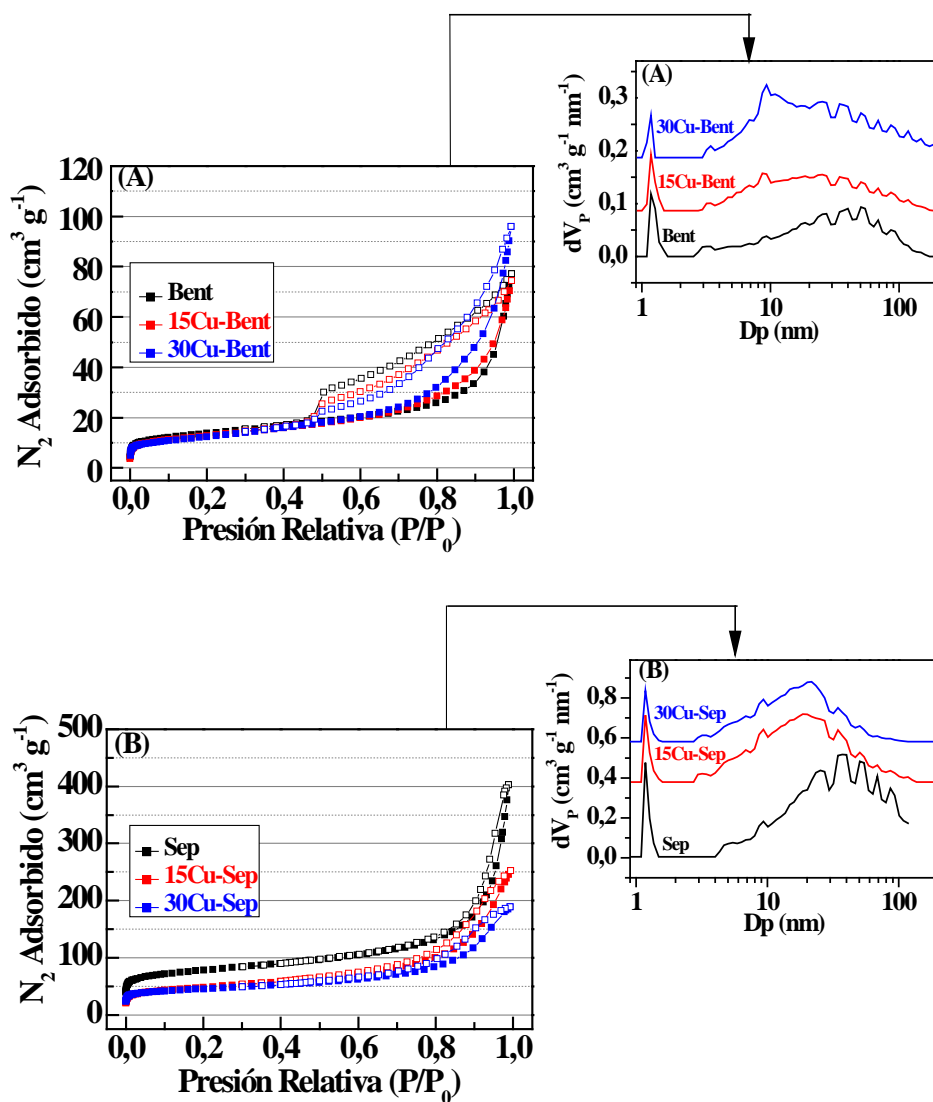


Figura 4.2. Micrografía de TEM de los catalizadores (A) 30Cu-Bent, (B) 30Cu-Sep y (C) 30Cu-K (escala 100 nm)

4.1.3 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

Los parámetros texturales de los catalizadores se han determinado a partir de sus isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C (*Figura 4.3*), de las que se puede inferir que todas las arcillas muestran isothermas de Tipo II,

típicas de materiales macroporosos con huecos interparticulares [7]. Además, la incorporación de especies de Cu no afecta al tipo de isoterma.



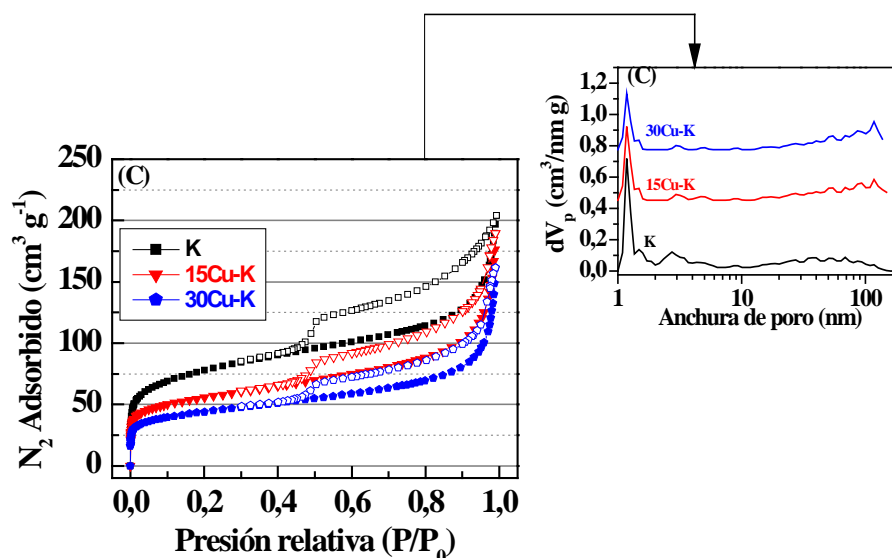


Figura 4.3. Adsorción-desorción de N_2 a -196 °C y distribución del tamaño de poros estimado por el método DFT para los catalizadores (A) xCu-Bent, (B) xCu-Sep y (C) xCu-K

Los parámetros texturales de estos catalizadores (*Tabla 4.3*) reflejan que los catalizadores soportados en sepiolita y kerolita poseen una mayor área superficial (S_{BET}). Por otra parte, la S_{BET} y el volumen de poros disminuyen conforme aumenta el contenido de cobre en todos los minerales de la arcilla, debido a que las partículas de cobre metálico depositadas pueden bloquear el acceso de las moléculas de N_2 a los micro- y mesoporos. Cuando se usa bentonita como soporte, esta disminución no es demasiado drástica, lo que se puede justificar por la dispersión más homogénea de las partículas de Cu sobre la superficie externa de la bentonita. En el caso de la kerolita, la disminución es más importante, ya que disminuye desde 197 m^2 g^{-1} para el catalizador 15Cu-K hasta 158 m^2 g^{-1} para 30Cu-K. En el caso de la sepiolita, lo que disminuye es el

volumen de poros, desde 0.353 a 0.255 cm³ g⁻¹, debido al bloqueo de los poros existentes entre las fibras de sepiolita, como también se deduce de la *Figura 4.3*.

Tabla 4.3. Parámetros texturales de los catalizadores

Muestras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)
Bent	48	0.119	0.005
15Cu-Bent	45	0.104	0.004
30Cu-Bent	44	0.141	0.001
Sep	282	0.554	0.062
15Cu-Sep	169	0.353	0.030
30Cu-Sep	162	0.255	0.021
K	275	0.315	0.081
15Cu-K	197	0.192	0.048
30Cu-K	158	0.188	0.039

4.1.4 Reducción térmica programada de hidrógeno

La reducibilidad de las especies de cobre depende del método de síntesis empleado y de la interacción de las especies de cobre con el soporte. En la *Figura 4.4* se muestran los perfiles de reducción de las diferentes familias de catalizadores, donde se puede observar que las especies de Cu (II) quedan completamente reducidas a 300 °C. Además, la asimetría de las curvas de reducción sugiere la presencia de partículas de CuO de diferente tamaño, como mostraron anteriormente las imágenes de TEM, cuya diferente interacción con el soporte hace que se reduzcan a diferentes temperaturas. Estudios previos han establecido que las partículas pequeñas de CuO son más fáciles de reducir que las de mayor tamaño, cuya menor interacción con el soporte provoca un desplazamiento de la temperatura máxima de reducción desde 200 a 300°C [8, 9].

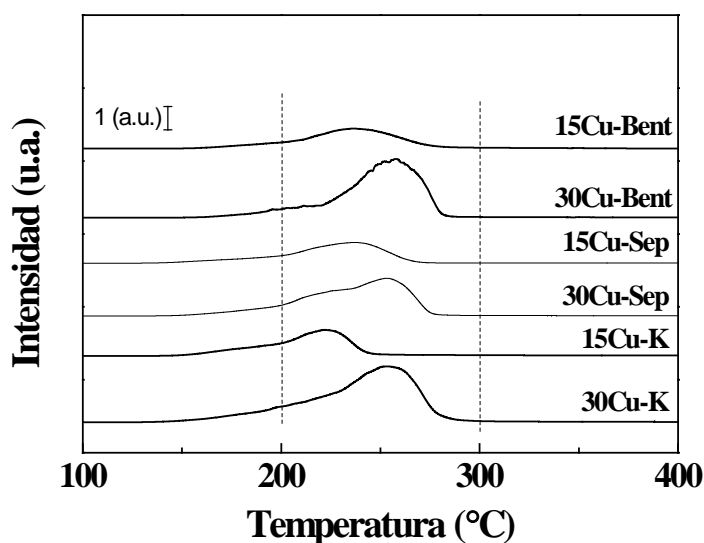


Figura 4.4. Curvas de TPR-H₂ para los precursores de los catalizadores

La incorporación de un mayor contenido de cobre conduce a perfiles de TPR-H₂ más anchos, lo que sugiere una distribución incluso más heterogénea de tamaños de partículas de CuO. Asimismo, la temperatura de reducción se ve afectada con el contenido en cobre como se puede ver en la *Figura 4.4*. A medida que aumenta el porcentaje de Cu, se requiere una temperatura más elevada para que quede totalmente reducido. En todos los casos, las dos etapas de reducción (Cu²⁺ a Cu⁺ y de Cu⁺ a Cu⁰) se superponen, así que no se puede discernir entre ambos procesos [8, 10].

Por último, cabe destacar que, a pesar de que los minerales de arcilla tienen distinta composición química, las temperaturas de reducción máximas son similares en todos los casos, por lo que la interacción Cu (II)-soporte no debe sufrir grandes variaciones. Por ello, la reducibilidad podría relacionarse principalmente con la dispersión de CuO.

4.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La composición química y el estado de oxidación de las especies de cobre superficiales se han estudiado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En la *Figura 4.5* se representa la región del Cu 2*p*, donde la única contribución localizada en torno a 932.0 eV se puede asignar a especies de cobre reducido (Cu^{0/+}) [11, 12]. La ausencia del satélite *shake-up*, típico del cobre divalente, descartaría su existencia, aunque se puede distinguir una banda muy débil en catalizadores con alto contenido de cobre. La señal de Cu 2*p* no permite distinguir entre las especies Cu⁰ y Cu⁺, por lo que es necesario estudiar la línea Auger Cu_{LMM} para poder diferenciar estas especies de Cu reducidas.

Todos los catalizadores muestran una banda ancha con dos contribuciones, una principal cercana a 919.0 eV, atribuida al Cu⁰, y un hombro a 917.0 eV, típico de las especies de Cu⁺ [11, 12]. Teniendo en cuenta que las curvas de TPR-H₂ revelaron que todas las especies de Cu deben estar en forma metálica a la temperatura de reducción seleccionada (300 °C), la presencia de especies de Cu⁺ en los espectros podría atribuirse a una oxidación superficial durante la manipulación de las muestras.

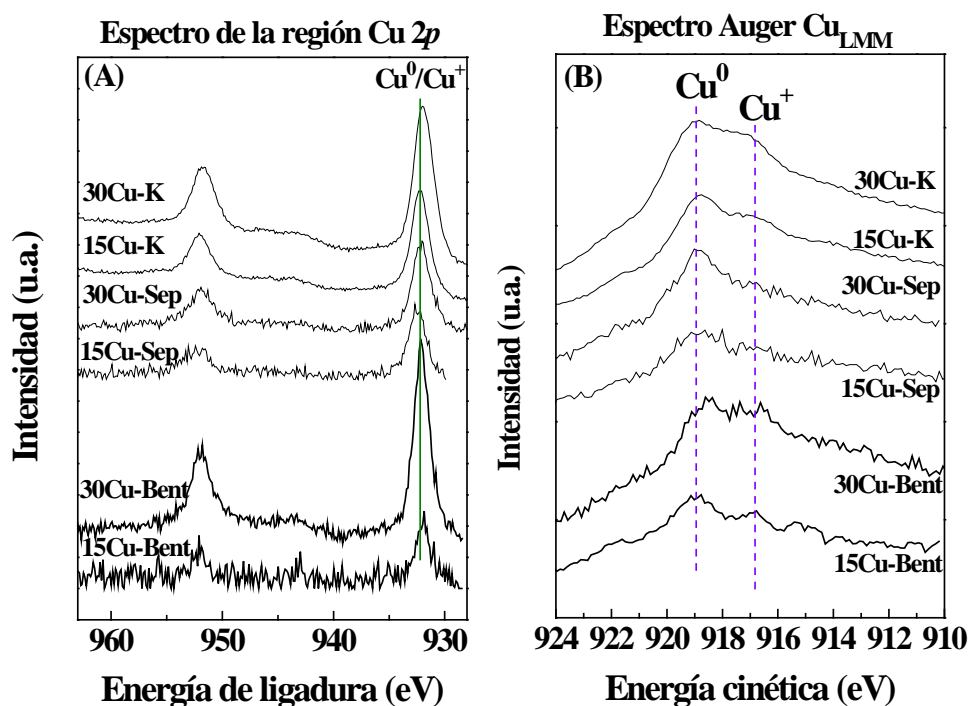


Figura 4.5. (A) Región del Cu 2p y (B) Señal Auger Cu_{LMM} para los catalizadores de cobre soportado en arcillas.

En la *Tabla 4.4* se recogen los datos de composición química superficial de estas familias de catalizadores. En todos los casos, la incorporación de un porcentaje de Cu mayor durante la síntesis provoca un aumento en la cantidad del Cu superficial. Por último, el análisis de las relaciones atómicas superficiales revela que la incorporación de especies de Cu provoca una disminución de la relación atómica superficial Si/Al, mientras que la relación Si/Mg es similar en todos los casos. Este hecho sugiere que las partículas de Cu(II) tienen preferencia por las zonas ricas en silicio, lo que hace que su recubrimiento por las partículas metálicas de cobre, después del proceso de reducción, provoque que no se detecten por la técnica de XPS.

Tabla 4.4. Composición superficial de los catalizadores de cobre soportados en arcillas

Muestras	Energía de ligadura (eV)		Cu (%)	Relación atómica superficial	
	Cu 2p	Cu _{LMN}		Si/Al	Si/Mg
15Cu-Bent	932.0	918.8	2.41	1.51	10.44
30Cu-Bent	932.3	918.9	4.48	1.13	9.99
15Cu-Sep	932.4	918.4	1.09	3.63	2.15
30Cu-Sep	932.2	918.5	2.02	2.27	2.27
15Cu-K	932.1	918.7	2.90	1.29	1.78
30Cu-K	932.0	918.1	5.29	1.78	1.82

4.1.6 Actividad catalítica

Estas familias de catalizadores se han evaluado en la hidrogenación de furfural en fase gas a presión atmosférica, utilizando ciclopentilmetil éter (CPME) como disolvente. El CPME es un disolvente con mayor estabilidad termoquímica en comparación con otros disolventes de tipo éter. Además, presenta propiedades favorables para usarse como disolvente, tales como un bajo punto de ebullición (105°C), estabilidad en condiciones ácidas y básicas, baja formación de peróxidos y baja solubilidad en agua, en comparación con otros disolventes como dioxano, tetrahidrofurano o el 2-metil tetrahidrofurano [13, 14]. Con el fin de conocer la estabilidad química del CMPE en la reacción de hidrogenación de furfural en fases gas, se ha empleado una corriente de CPME puro en condiciones experimentales similares a las estudiadas con los catalizadores de cobre. Los datos obtenidos demuestran su estabilidad en las condiciones de reacción. Por otro lado, la actividad catalítica de los tres soportes también se estudió en la hidrogenación de furfural, siendo la conversión de FUR prácticamente despreciable.

En una primera etapa se ha realizado un estudio comparativo de las tres arcillas con cargas de cobre del 15 y 30 %, a una temperatura de reacción de 210 °C, un flujo de H₂ de 10 mL min⁻¹ y un flujo de alimento (5% en volumen de furfural) de 2.3 mmol h⁻¹, previa reducción de los catalizadores a 300 °C, durante 1 hora, con un flujo de H₂ de 60 mL min⁻¹. El comportamiento catalítico (*Figura 4.6*) revela que la conversión de FUR aumenta con el contenido de Cu, excepto en el caso de la kerolita, que se mantiene en torno a un 90 % con los dos porcentajes de cobre. Cuando se usa bentonita, la conversión aumenta desde un 17% para el 15Cu-Bent a un 55% para el catalizador 30Cu-Bent, después de 1 h de reacción (TOS: time-on-stream). Sin embargo, en el caso de la sepiolita se observa un aumento del 20% al 83% para condiciones similares. Los catalizadores de sepiolita y bentonita experimentan una desactivación progresiva con el tiempo, alcanzando una conversión máxima del 55% para el catalizador 30Cu-Sep después de 5 h, mientras que con kerolita se obtienen catalizadores más estables.

Con respecto al patrón de selectividad, los productos de reacción fueron MF y FOL en todos los casos, como era de esperar según los resultados publicados previamente con catalizadores basados en cobre [11, 12, 15-17]. Los catalizadores xCu-Bent y xCu-Sep favorecen la formación de FOL como producto principal, con un rendimiento a FOL del 35 %, después de 5 h de TOS a 210°C, para el catalizador 30Cu-Bent. Sin embargo, con el catalizador 15Cu-K se obtiene MF en mayor proporción, con un rendimiento del 52% después de 5 h de TOS a 210°C.

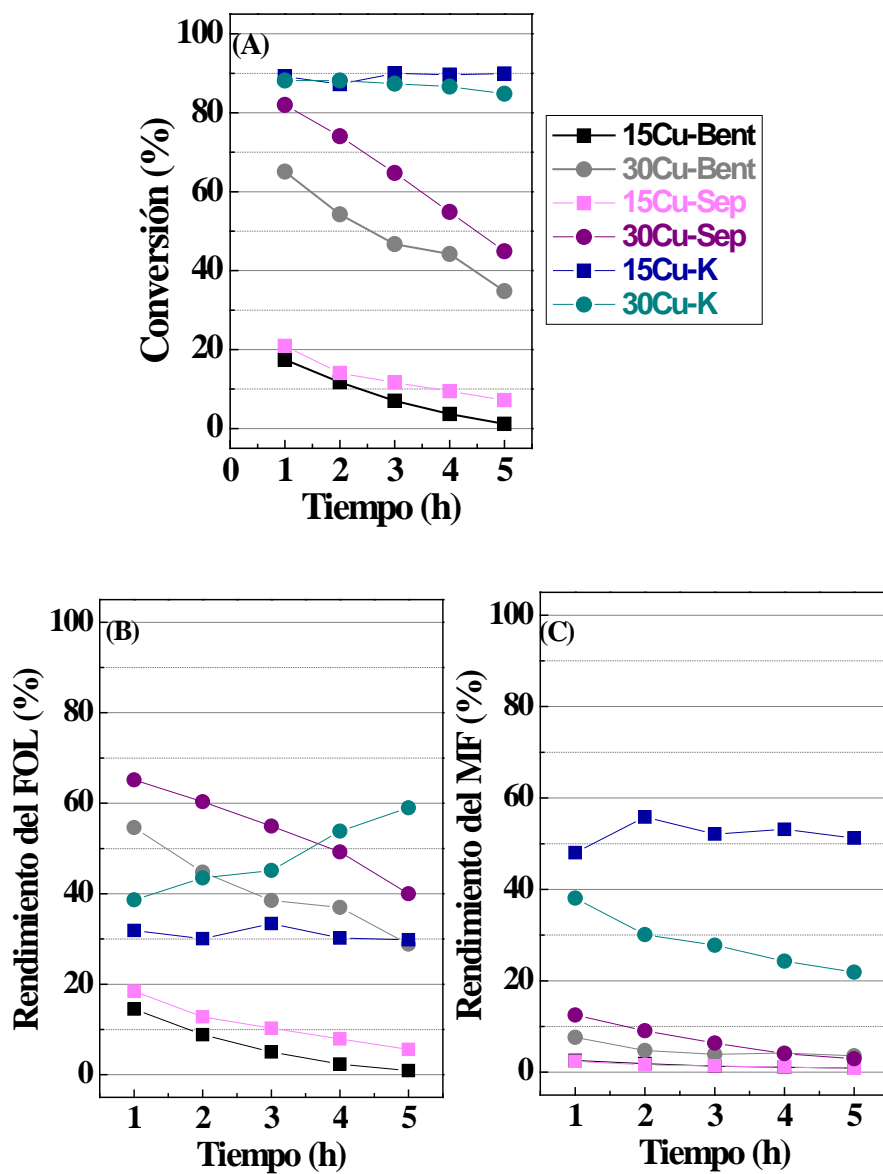


Figura 4.6. (A) Conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en MF, en función del tiempo de reacción.

(Condiciones experimentales: $T_{red} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m_{cat} = 150\text{ mg}$; $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; Flujo de $\text{H}_2 = 10\text{ mL min}^{-1}$; flujo de alimento = $2.3\text{ mmol FUR h}^{-1}$)

El excelente comportamiento catalítico de los catalizadores soportados en kerolita puede atribuirse a su mayor proporción de especies de Cu superficiales en comparación con el resto de catalizadores (*Tabla 4.4*). Por otra parte, el perfil de TPR-H₂ de estos catalizadores (*Figura 4.4*) mostraba un hombro a bajas temperaturas, lo que sugiere la existencia de una mayor proporción de partículas pequeñas. Cabe destacar que, de todos los catalizadores preparados sobre arcillas, estos dos catalizadores (15Cu-K y 30Cu-K) han mostrado el mejor rendimiento catalítico. A partir de estos resultados, se puede decir que la cantidad de partículas de cobre situadas en la superficie junto con la interacción del soporte con la fase activa son parámetros clave en la hidrogenación de FUR. Por ello, se ha decidido hacer un estudio más exhaustivo con los catalizadores soportados en kerolita, ampliando el rango de cargas de Cu, y evaluando el efecto de la temperatura de reacción y el tiempo de contacto, además de la influencia de la incorporación de promotores de CeO₂ y ZnO.

4.2 Efecto de la carga de cobre y de la adición de promotores (CeO₂ y ZnO) en catalizadores de Cu soportados en kerolita

Considerando que los sistemas Cu/MgO han demostrado ser activos en la hidrogenación de FUR [16], la kerolita es un soporte apropiado para nanopartículas de Cu, ya que es rica en especies de Mg y muestra una estructura desordenada, lo que favorece la buena dispersión de las especies de Cu. Los catalizadores preparados poseen cargas de Cu entre el 5 y 30 wt.%, mientras que los promotores se han adicionado al catalizador con el 15 wt.% Cu, manteniendo una relación molar Cu/promotor.

4.2.1 Reducción térmica programada de hidrógeno

Los datos de reducibilidad de los catalizadores, determinados mediante reducción térmica programada de hidrógeno, nos revelan que la temperatura de reducción va aumentando conforme se incrementa el contenido de cobre. Así, la temperatura de reducción máxima varía entre 210 °C para el catalizador K-5Cu y 257 °C para el K-30Cu, aunque no se observa la reducción secuencial $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ [18, 19], así que las diferencias de reducibilidad se atribuyen al tamaño de las partículas de Cu, relacionada con la interacción entre el cobre y el soporte que influye en el proceso de sinterización. Algunos autores [20, 21] han llegado a la conclusión de que las partículas pequeñas son más fáciles de reducir que las partículas de mayor tamaño.

En bibliografía se ha demostrado que el uso de un soporte ácido conduce a una interacción metal-soporte más fuerte, aumentando así la temperatura de reducción de las especies metálicas [22]. Sin embargo, en el presente estudio, la incorporación de un óxido anfótero, tal como el ZnO, apenas modifica la reducibilidad de las especies de Cu, ya que solo disminuye el máximo de la temperatura de reducción desde 228 °C hasta 220 °C (*Figura 4.7*). Sin embargo, en el caso de los catalizadores con CeO₂, la presencia de vacantes de oxígeno asociadas a la reducción de Ce (IV) a Ce(III) mejora la reducibilidad de las especies de cobre debido a la movilidad de especies de oxígeno en los centros donde CuO y CeO₂ están en contacto directo [12, 19, 22], disminuyendo el máximo de la temperatura de reducción hasta 200 °C. Por lo tanto, considerando estos perfiles de TPR-H₂, se ha elegido una temperatura de 300 °C para reducir el precursor K-15CuZn, mientras que para el catalizador K-15CuCe se empleó una temperatura de 220 °C.

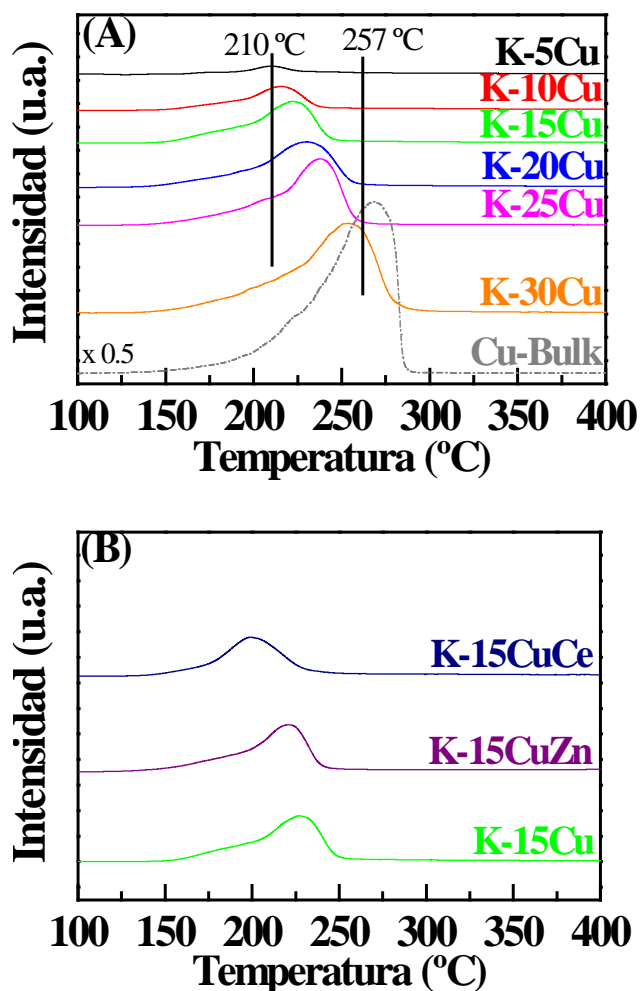


Figura 4.7. Curvas de TPR-H₂ de (A) kerolita con diferentes cargas de cobre y (B) kerolita con 15 wt.% Cu y modificada con CeO₂ y ZnO (relación molar: Cu/Zn= 1; Cu/Ce= 1)

4.2.2 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

Las propiedades texturales de los catalizadores soportados en kerolitas se recogen en la *Figura 4.8*. Según la IUPAC, estas isotermas pueden ser clasificadas como de tipo IIb, típicas de adsorbentes macroporosos, aunque la

adsorción de N₂ a bajas presiones relativas indica también la existencia de microporosidad [7]. Con respecto a los ciclos de histéresis, las isoterms se ajustan a las de tipo H4, donde la adsorción más pronunciada a bajas presiones confirma el llenado de microporos, que coexisten con macroporos asociados a huecos interparticulares.

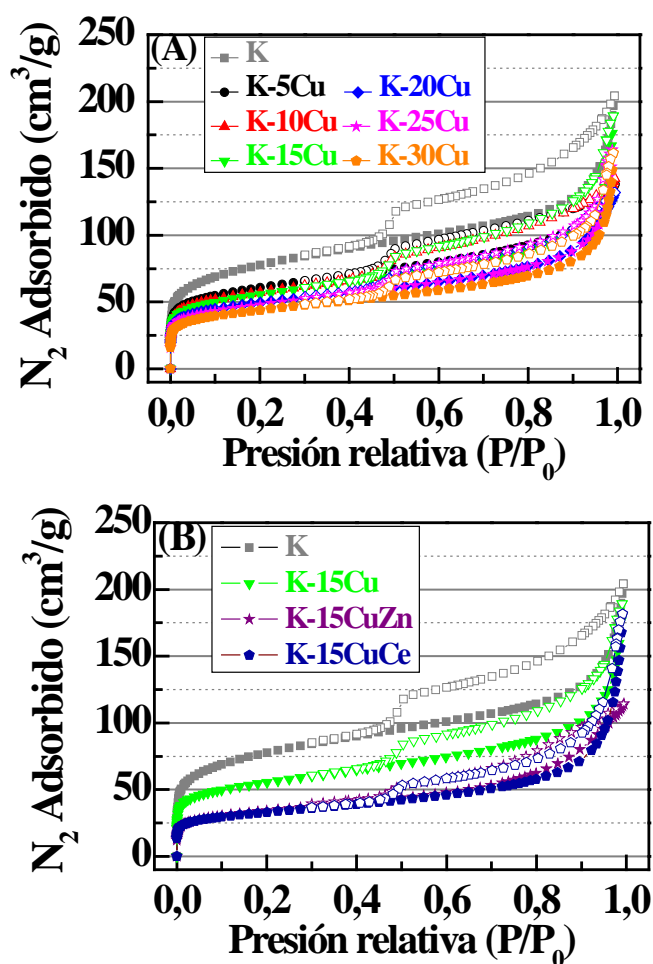


Figura 4.8. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de (A) kerolita con diferentes cargas de cobre y (B) kerolita con 15 wt.% Cu y modificada con CeO₂ y ZnO

La kerolita (K) presenta un área superficial alta ($275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), que disminuye significativamente con la incorporación del cobre. Así se produce una disminución progresiva de los valores de S_{BET} y de la microporosidad, como revelan los datos de superficie y volumen de microporos, deducidos del t -plot (Tabla 4.5). La incorporación de promotores provoca una disminución más importante de S_{BET} , ya que estas especies parecen bloquear los microporos.

Tabla 4.5. Parámetros texturales de los catalizadores de Cu soportados en kerolitas, con y sin promotores

Muestras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	t -plot _{micro} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
K	275	172	0.315	0.081
K-5Cu	217	127	0.213	0.057
K-10Cu	206	118	0.220	0.052
K-15Cu	197	106	0.192	0.048
K-20Cu	176	103	0.193	0.046
K-25Cu	171	91	0.190	0.041
K-30Cu	158	88	0.188	0.039
K-15CuZn	123	56	0.176	0.024
K-15CuCe	118	54	0.208	0.023

En la *Figura 4.9* se representan la distribuciones de tamaños de poro determinadas por el método DFT [23], donde se puede observar cómo existe dimensiones de poros centradas en el intervalo 1.0-1.6 nm, lo que confirma que la microporosidad disminuye cuando las especies de Cu, Zn o Ce se incorporan a la kerolita.

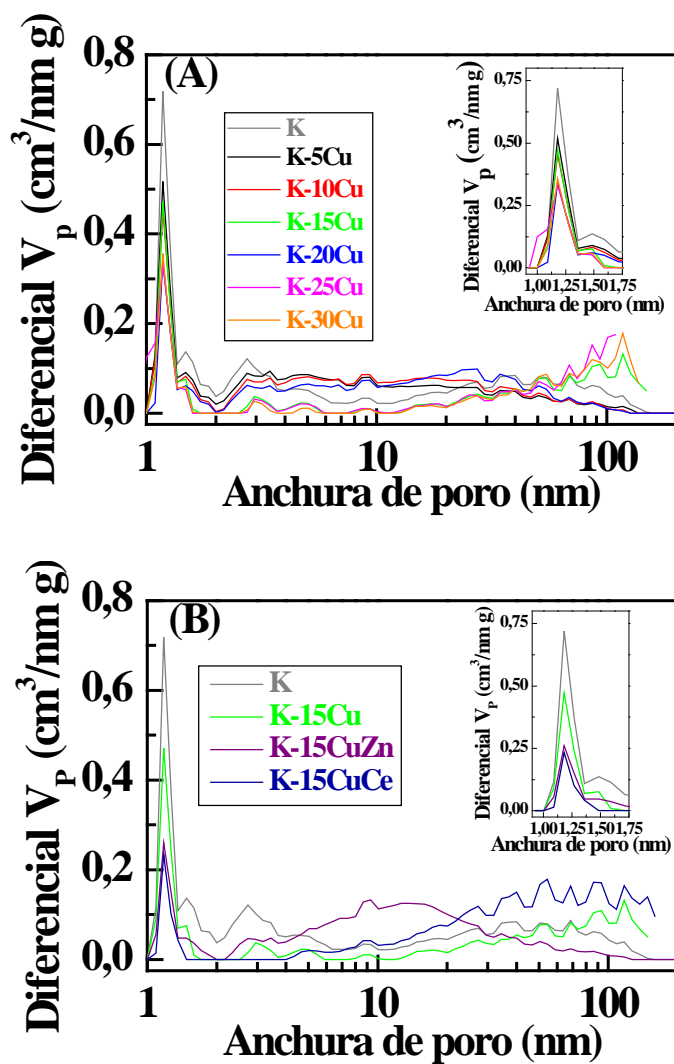


Figura 4.9. Distribuciones de tamaños de poro de (A) kerolita con diferentes cargas de cobre y (B) kerolita con 15 wt.% Cu y modificada con CeO_2 y ZnO

4.2.3 Difracción de rayos X

En los difractogramas de la *Figura 4.10* se pueden observar, además de las señales de difracción características de la kerolita, dos nuevos picos a $2\theta = 43.4$ y 50.4° , asignados a especies de Cu^0 (PDF N: 98-005-3758). Como era de

esperar, su intensidad se incrementa conforme aumenta la cantidad de cobre incorporado.

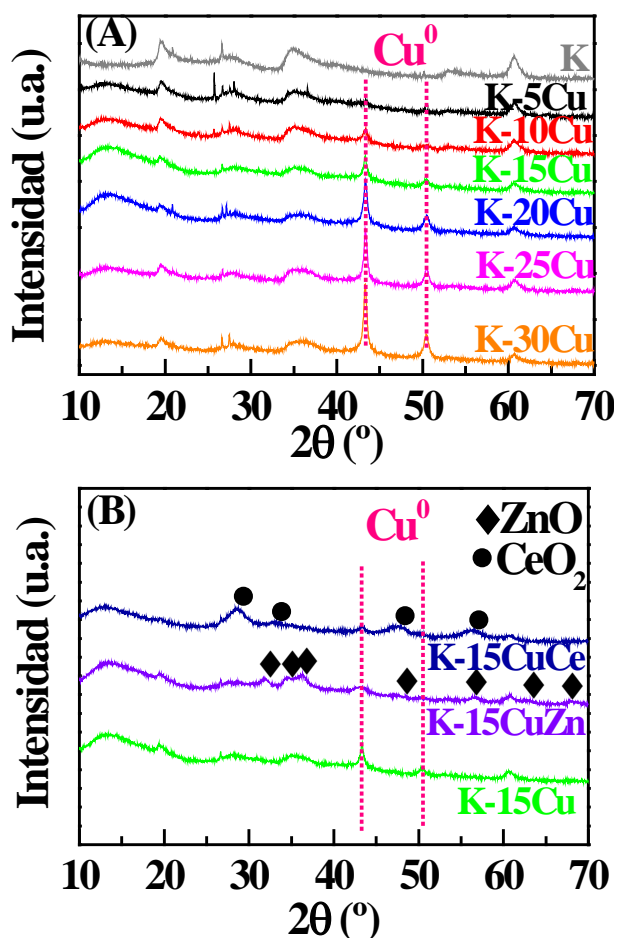


Figura 4.10. Difractogramas de rayos X: (A) kerolita con diferentes cargas de Cu reducidas y (B) kerolita con 15 wt.% Cu y modificada con CeO_2 y ZnO

La coprecipitación de las especies de cinc o cerio junto con las especies de cobre causa una disminución en la intensidad de los picos de difracción atribuidos a la especie Cu^0 , lo que sugiere la formación de partículas de cobre más pequeñas. El catalizador K-15CuZn presenta nuevos picos de difracción a $2\theta = 31.9, 34.6, 36.2, 47.7, 56.6, 62.9$ y 67.9° , atribuidos a ZnO (PDF N: 98-

015-4487), mientras que el catalizador K-15CuCe presenta señales a $2\theta = 28.7$, 33.2 , 47.6 y 56.4° , asociadas al CeO_2 (PDF N: 98-015-5606).

Los tamaños de partículas del Cu^0 se determinaron por la ecuación de Williamson-Hall [6], y se observa un incremento desde 12 a 24 nm a medida que el porcentaje de cobre aumenta desde 5 a 20 wt.%. La incorporación de óxidos de Zn y de Ce como promotores conduce a la formación de partículas de Cu más pequeñas (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Características metálicas de los catalizadores K-xCu

Muestras	Tamaño Cu (nm) ^a	Dispersión ^b (%)	Superficie metálica ^b	
			$\text{m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$
K-5Cu	12 (8)	52	1.45	29.1
K-10Cu	15 (14)	17	0.84	8.4
K-15Cu	19 (19)	9	0.74	4.9
K-20Cu	24 (24)	6	0.62	3.1
K-25Cu	20 (23)	4	0.49	1.9
K-30Cu	23 (35)	2	0.32	1.1
K-15CuCe	10 (n.d.)	36	2.71	18.1
K-15CuZn	8 (8)	22	1.40	9.35

^a Tamaño de cristalitas metálicos. Los datos entre paréntesis se corresponden con las muestras después de 5 h de TOS. (n.d.: no determinado).

^b Dispersión y superficie metálica obtenidos por valoración con N_2O .

4.2.4 Valoración con N_2O

El estudio del cobre metálico superficial se realizó mediante valoración con N_2O (Tabla 4.7). La dispersión de Cu^0 disminuye con el contenido en cobre, desde 52% para el catalizador K-5Cu hasta el 2% para el K-30Cu, y por consiguiente la superficie metálica va disminuyendo en este sentido. La coprecipitación de las especies de Cu-Zn o Cu-Ce mejora la dispersión de las partículas de Cu y la superficie metálica, lo cual está de acuerdo con los datos obtenidos por DRX y TEM.

4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías TEM (*Figura 4.11*) revelan la presencia de partículas con estructura laminar de kerolita y estevensita, similares a las observadas previamente por De Vidales y col. [1].

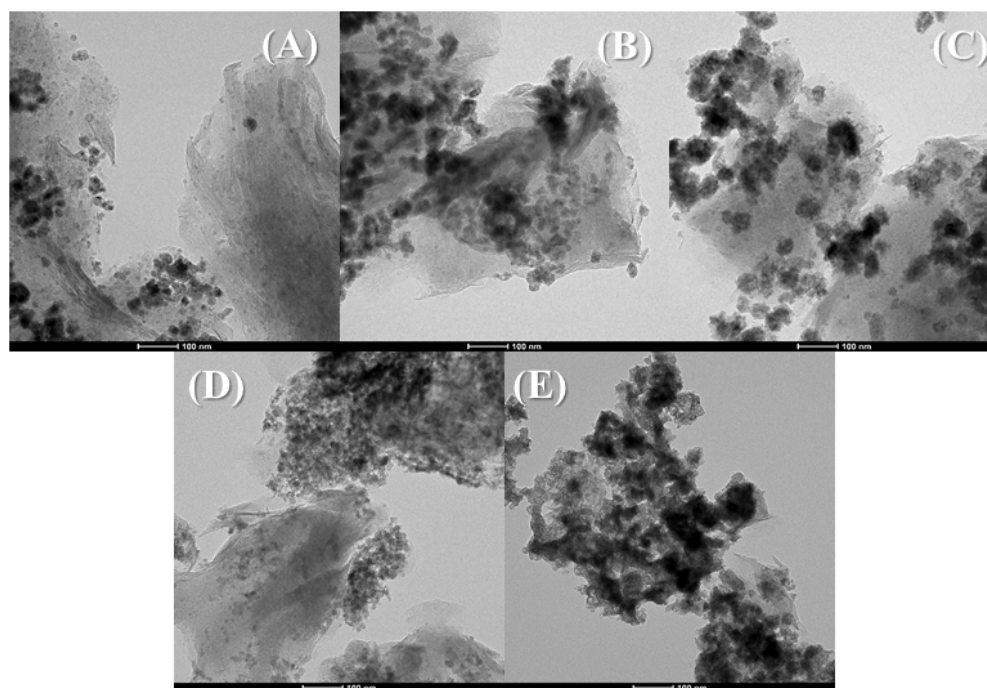


Figura 4.11. Micrografía de TEM de (A) K-5Cu, (B) K-15Cu, (C) K-30Cu, (D) K-15CuZn y (E) K-15CuCe (Magnificación de 100 nm)

En todos los casos, las partículas esféricas de Cu^0 sobre la superficie de la kerolita presentan un tamaño variable, de tal manera que los valores medios concuerdan bien con los deducidos por DRX. Se encuentran partículas grandes de cobre para altas cargas de metal, mientras que las micrografías de los catalizadores K-15CuCe y K-15CuZn presentan una distribución más homogénea, con regiones donde el Cu/ZnO o Cu/CeO_2 se depositan sobre la

superficie de la kerolita y en otras se encuentran como partículas agregadas. Además, la coprecipitación de las especies de Cu-Ce o Cu-Zn favorece la dispersión de las especies de Cu, lo que conduce a la formación de pequeñas partículas de cobre, como se deduce por DRX.

4.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los valores de energía de ligadura de las diferentes especies superficiales de la kerolita, deducidos de los datos de XPS (*Tabla 4.7*), son típicos de filosilicatos con estructura trioctaédrica [24]. Los espectros del nivel Cu 2p muestran una banda a 932.5-932.0 eV, atribuida a especies de Cu reducidas (*Figura 4.12 (A y C)*). De forma similar, la ausencia del satélite *shake-up* a 934-935 eV descarta la existencia de especies de Cu²⁺. Sin embargo, no es factible discernir entre las especies reducidas de cobre (Cu⁰ y Cu⁺), por lo que es necesario estudiar la señal Auger Cu_{L,MN} (*Figura 4.12 (B y D)*). A pesar de que los precursores se redujeron a 300°C durante 1 h, se puede ver la coexistencia de las especies de Cu⁰ (918.3-918.8 eV) y Cu⁺ (917.6-918.0 eV), aunque el Cu⁰ es la principal contribución en todos los casos. La presencia de las especies de Cu⁺ se puede atribuir a la oxidación parcial de Cu⁰ durante la manipulación de la muestra, tal y como se comentó previamente. Como era de esperar, los valores de concentración atómica superficial de Cu aumentan con la carga de cobre (*Tabla 4.7*) y, en general, son inferiores a los valores teóricos correspondientes, calculados considerando la composición de la kerolita, determinada mediante análisis por fluorescencia de rayos X (53.94 wt.% SiO₂, 2.66 wt.% Al₂O₃, 25.26 wt.% MgO). Esta diferencia se puede justificar por el tamaño de las partículas de cobre (8-23 nm) y el espesor superficial analizado por la técnica de XPS (2-3 nm), que limita la cantidad de cobre detectada.

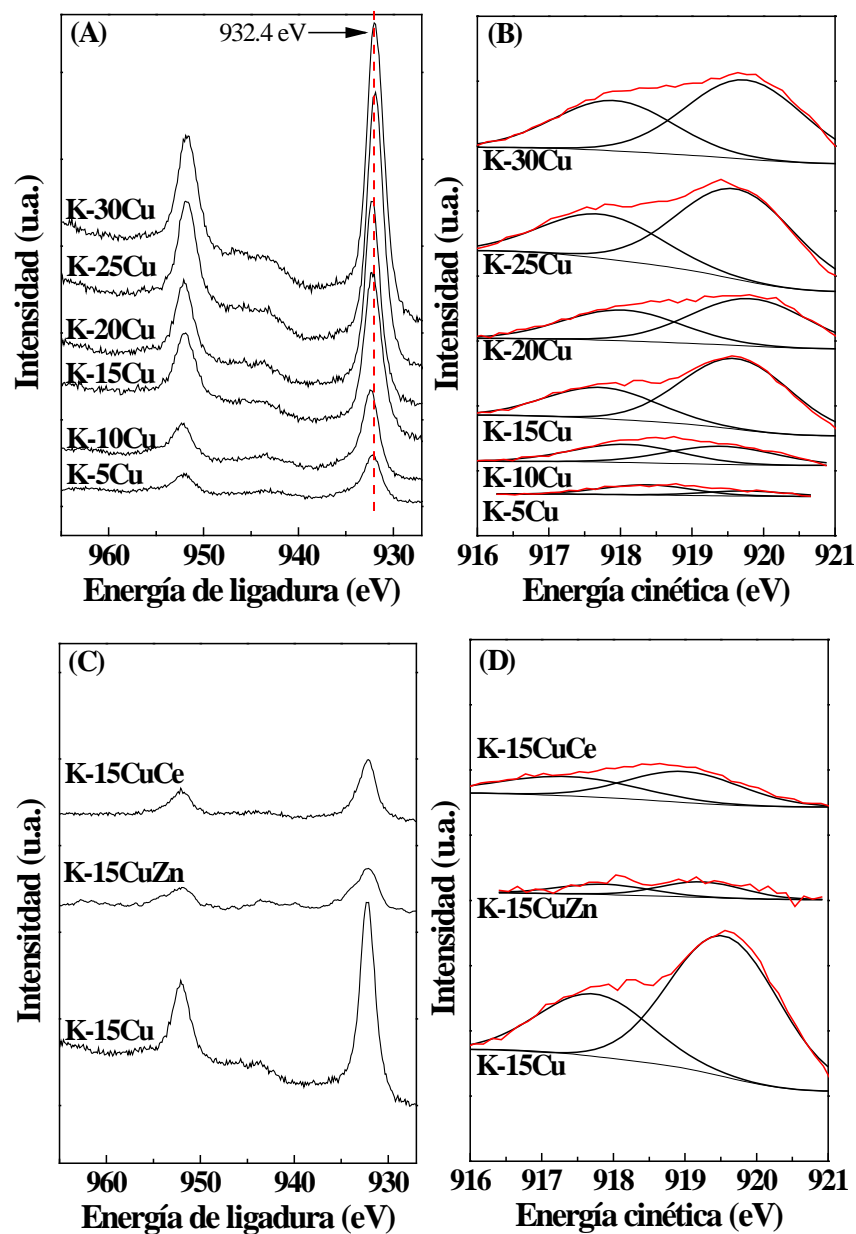


Figura 4.12. (A, C) Espectros del nivel Cu 2p y (B, D) Auger Cu_{L,M,N} de los catalizadores con diferentes cargas de cobre y del catalizador con 15 wt.% Cu y modificado con CeO₂ y ZnO, respectivamente

Tabla 4.7. Concentraciones atómicas y porcentajes de Cu en la superficie de los catalizadores

Muestras	Concentraciones atómicas		% Cu disponible tras 5h TOS	% especies de Cu		Radio molar en la superficie		
	C (%)	Cu (%)		Cu ⁰	Cu ⁺	C/Cu	Cu/(Si+Al+Mg)	Cu/(Ce or Zn)
K-5Cu	9.59 (65.38)	1.08 (0.84)	77.7	74.4 (42.0)	25.6 (58.0)	0.11 (77.8)	0.033 [0.053] (0.147)	-
K-10Cu	9.53 (69.29)	1.80 (0.89)	49.4	50.1 (43.3)	49.9 (56.7)	0.19 (52.3)	0.055 [0.111] (0.153)	-
K-15Cu	10.48 (41.37)	2.90 (2.07)	71.9	69.7 (33.6)	30.6 (66.4)	0.28 (20.0)	0.093 [0.176] (0.119)	-
K-20Cu	11.14 (46.32)	3.04 (1.87)	61.5	60.6 (38.6)	39.4 (61.4)	0.27 (24.8)	0.102 [0.250] (0.126)	-
K-25Cu	13.01 (56.52)	3.81 (2.40)	63.0	67.2 (33.1)	32.8 (66.9)	0.29 (23.6)	0.131 [0.333] (0.217)	-
K-30Cu	12.41 (41.66)	5.29 (3.54)	66.9	30.2 (61.1)	69.8 (38.9)	0.426 (11.8)	0.188 [0.428] (0.207)	-
K-15CuCe	8.36 (29.52)	1.65 (1.56)	94.5	39.9 (61.6)	63.1 (38.4)	0.19 (18.2)	0.063 (0.139)	0.44 (0.66)
K-15CuZn	8.22 (34.86)	1.31 (1.25)	95.4	59.9 (48.7)	40.1 (51.3)	0.16 (27.8)	0.039 (0.187)	0.44 (0.49)

Datos entre paréntesis (después de 5h de TOS a 210 °C), valores másicos (análisis XRF) en corchetes

La incorporación de Zn o Ce provoca una disminución de la intensidad de las señales de Cu 2p (*Figura 4.11 (C)*) lo que nos lleva a suponer que las especies de cobre superficiales pueden estar parcialmente recubiertas por ZnO y CeO₂ (*Tabla 4.7*), corroborado por las relaciones atómicas Cu/Ce y Cu/Zn que son inferiores a los valores teóricos. El estudio Auger Cu_{LMM} confirma la coexistencia de Cu⁰ y Cu⁺ (*Figura 4.11 (D)*), aunque la cantidad de Cu⁺ es mayor para el catalizador K-15CuCe.

4.2.7 Resultados catalíticos

Los catalizadores de cobre soportados en kerolita se han evaluado en la hidrogenación de furfural en fase gas, realizando la optimización de diferentes variables experimentales.

4.2.7.1 Influencia de la carga de Cu

La evaluación de la influencia del contenido de cobre sobre el comportamiento catalítico, a 210°C, revela que, en todos los casos, los catalizadores apenas sufren desactivación después de 5 h de reacción (*Figura 4.13*). Además, la conversión de FUR aumenta con el contenido de cobre, alcanzando un 90% para el catalizador K-15Cu después de 5 h de TOS. Sin embargo, la conversión no mejora para cargas mayores al 15 wt.%, sino que se produce una ligera disminución de la conversión de furfural, obteniendo valores similares (83-87% después de 5 h TOS).

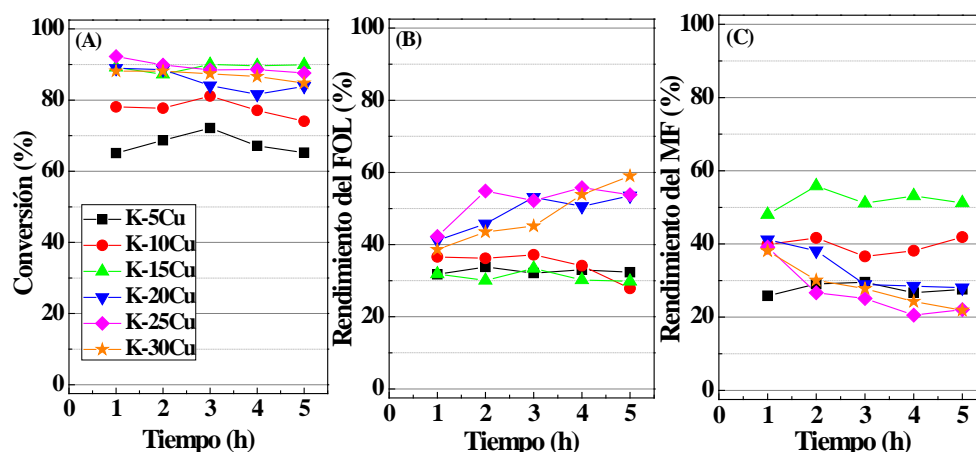


Figura 4.13. (A) Conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en MF en función del TOS, para los catalizadores de kerolitas con diferentes porcentajes de Cu.

(Condiciones experimentales: $T_{red} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m_{cat} = 150\text{ mg}$; $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; Flujo de $\text{H}_2 = 10\text{ mL min}^{-1}$; flujo de alimento = $2.3\text{ mmol FUR h}^{-1}$)

Con respecto a los productos de reacción, FOL y MF fueron los únicos detectados. Curiosamente, los catalizadores con mayor carga de cobre muestran un mayor rendimiento de FOL, siendo el valor más alto del 58% para el catalizador K-30Cu, mientras que con menores contenidos de cobre son más selectivos hacia MF (Figura 4.13 (B y C)). Los catalizadores con mayor contenido en Cu (20-30 wt% Cu) tienden a sufrir una pérdida de rendimiento de MF con el TOS, con un simultáneo aumento del rendimiento de FOL. En estudios previos se ha establecido que la formación de MF requiere sitios activos de mayor poder de hidrogenación y/o una ligera acidez para favorecer la hidrogenólisis de FOL a MF [25]. Se puede pensar que la cantidad de sitios ácidos de una arcilla compuesta por magnesio (trioctaédrico), como la kerolita o estevensita, es despreciable en comparación con un mineral de arcilla de aluminio (dioctaédrica), al considerar la naturaleza ácido-base de los

correspondientes óxidos, por lo que la formación de MF debe relacionarse con los sitios de hidrogenación disponibles. La hidrogenólisis de FOL a MF genera depósitos carbonosos, que provocan la progresiva desactivación de los centros activos responsables de la formación de MF [26].

En la *Figura 4.14* se representa la relación entre la selectividad a FOL y MF, a 210°C después de 5 h de TOS. Los datos obtenidos confirman que el contenido en cobre influye sobre el patrón de selectividad, de tal manera que los catalizadores con mayor contenido de cobre conducen a FOL como producto principal. Sin embargo, con el 15 wt.% de cobre se favorece el MF.

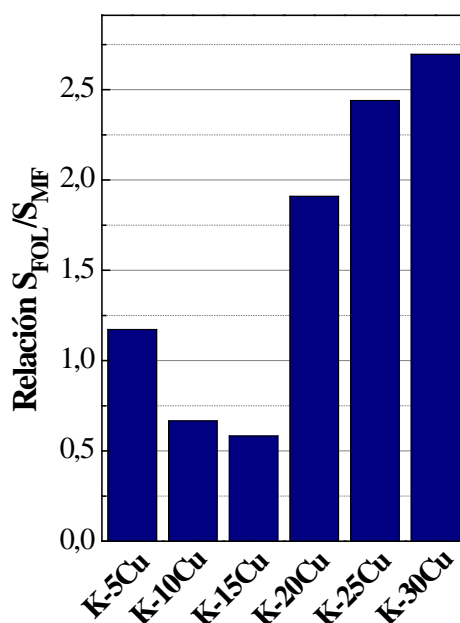


Figura 4.14. Relación entre las selectividades a FOL y MF (Condiciones experimentales: $T_{red} = 300$ °C; $m_{cat} = 150$ mg; $T = 210$ °C; Flujo de $H_2 = 10$ mL min^{-1} ; flujo de alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1})

4.2.7.2 Influencia de la temperatura de reacción

Teniendo en cuenta que K-15Cu es el catalizador que exhibe la mayor actividad y estabilidad catalítica, se ha elegido para llevar a cabo un estudio más detallado de la influencia de otras variables experimentales. Así, cuando se varía la temperatura de reacción (*Figura 4.15*), la conversión de FUR presenta una distribución de tipo Gauss, comportamiento previamente observado con el catalizador de cromita de cobre [21] y otros catalizadores basados en cobre [11, 27]. Por lo tanto, se puede afirmar que la conversión de FUR aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo a 210 °C, pero temperaturas de reacción más altas no favorecen la conversión de FUR. Las moléculas de FUR y FOL tienden a polimerizar a elevadas temperaturas, lo que conduce a la formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador, y la desactivación de los sitios más hidrogenantes [21].

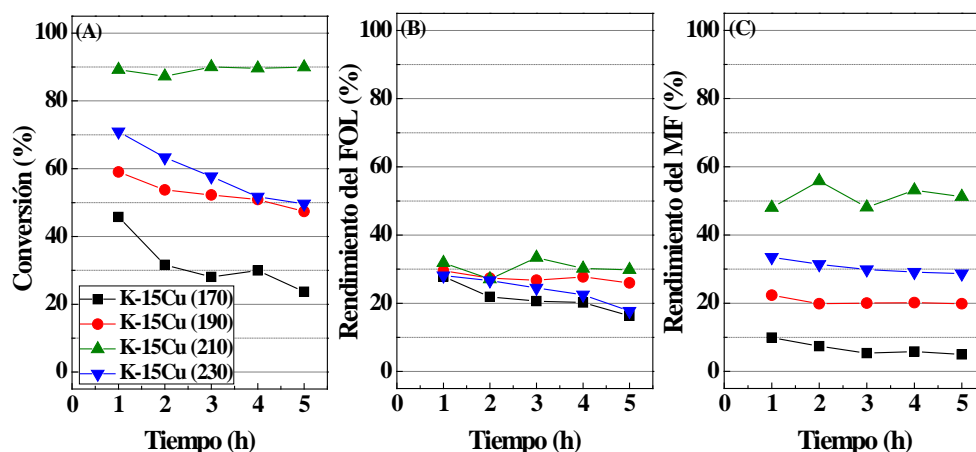


Figura 4.15. Influencia de la temperatura de reacción en la hidrogenación del FUR para el catalizador K-15Cu. (Condiciones experimentales: $T_{red} = 300\text{ °C}$, $m_{cat} = 150\text{ mg}$, Flujo $H_2 = 10\text{ mL min}^{-1}$, flujo de alimento = $2.3\text{ mmol FUR h}^{-1}$)

Con respecto a la selectividad, se produce FOL, aunque disminuye directamente con la temperatura de reacción, ya que la reacción de hidrogenólisis (FOL \rightarrow MF) se favorece a altas temperaturas. A pesar de la formación de depósitos carbonosos, el catalizador K-15Cu es estable, ya que apenas sufre desactivación con el TOS incluso a una temperatura de reacción tan alta como 210°C.

4.2.7.3 Efecto de la incorporación de promotores

Por otro lado, se sabe que la incorporación de otras especies como promotores, como serían los óxidos de Ce (IV) o Zn, podría modificar la densidad electrónica de las especies de cobre [11, 12]. Para verificar esta hipótesis, se ha procedido a la incorporación del ZnO y CeO₂ al catalizador K-15Cu, con una relación molar Cu/Zn (Ce) de 1. Los datos catalíticos reflejan que la presencia de promotores conduce a una mayor desactivación, con una conversión de FUR del 65%, a 210°C después de 5 h TOS, mientras que el catalizador K-15Cu mantenía una conversión cercana al 90% (*Figura 4.16*). Este comportamiento es opuesto al esperado, ya que los promotores incrementan la superficie metálica del catalizador porque el tamaño medio de las partículas de cobre metálico disminuye desde 19 hasta 8-10 nm después de la adición del promotor (*Tabla 4.7*). Sin embargo, la presencia del promotor modifica el comportamiento catalítico, puesto que los catalizadores modificados se vuelven más selectivos hacia FOL, obteniéndose un rendimiento de FOL cercano al 60% para el catalizador K-15CuCe, después de 5 h de TOS, mientras que el rendimiento de MF es insignificante (<1%) (*Figura 4.16 (B y C)*). Por lo tanto, la modificación de la densidad electrónica, así como el aumento de los sitios activos de Cu⁰ superficiales disponibles varían el patrón de selectividad, mejorando el rendimiento hacia FOL.

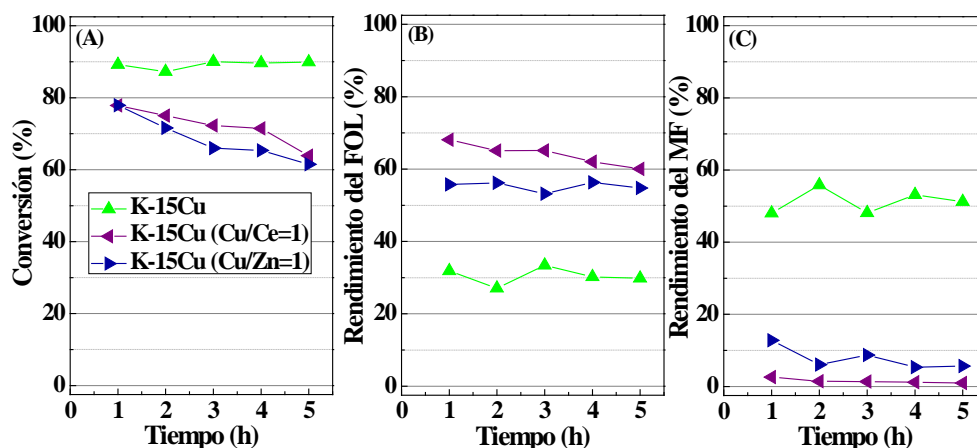


Figura 4.16. Resultados catalíticos de (A) conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en MF, en función del TOS para los catalizadores con un 15 wt.% de Cu en kerolita modificados con CeO_2 y ZnO . (Condiciones experimentales: $T_{\text{red}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ($230\text{ }^\circ\text{C}$ para K-15CuCe); $m_{\text{cat}} = 150\text{ mg}$; $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$; Flujo $\text{H}_2 = 10\text{ mL min}^{-1}$; flujo alimento = $2.3\text{ mmol FUR h}^{-1}$)

En este caso, también se ha estudiado cómo influye la temperatura de reacción en los catalizadores modificados. Los datos obtenidos también nos muestran una distribución de tipo Gauss, donde los valores máximos de conversión se obtienen para un rango de temperatura entre 190 y $210\text{ }^\circ\text{C}$. En la *Figura 4.17* se representan los resultados correspondientes a los catalizadores promovidos con CeO_2 , donde se observa que la conversión de FUR sufre una caída drástica a $230\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con los ensayos realizados a temperaturas más bajas, incluso después de 1 h de reacción.

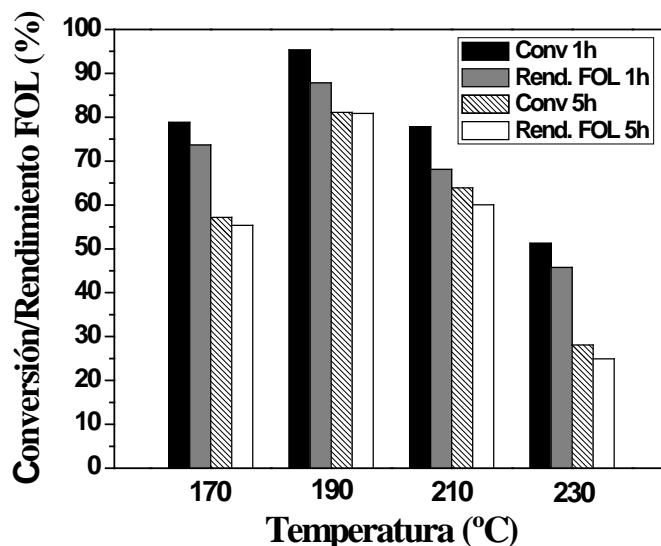


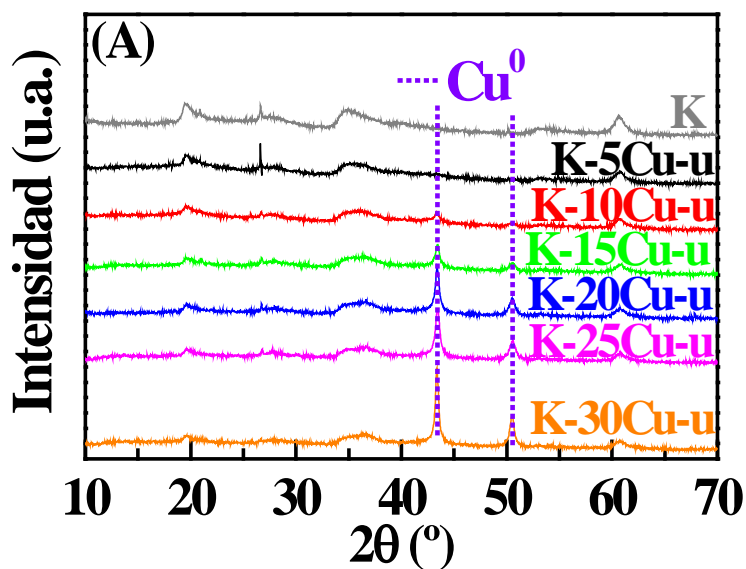
Figura 4.17. Influencia de la temperatura de reacción en la hidrogenación del FUR con el catalizador K-15CuCe. (Condiciones experimentales: $T_{\text{red}} = 230$ °C, $m_{\text{cat}} = 150$ mg, Flujo $\text{H}_2 = 10$ mL min^{-1} , flujo de alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1})

Como ya se ha indicado anteriormente, la disminución de la conversión de FUR puede atribuirse a la polimerización de las moléculas de FUR a temperaturas más elevadas, provocando así una desactivación drástica al comienzo del proceso catalítico. Además, en este caso, la máxima actividad catalítica se obtiene a una temperatura inferior a la deducida para el catalizador K-15Cu, y la selectividad cambia drásticamente, siendo FOL el principal producto de reacción, y con cantidades de MF insignificantes en todo el rango de temperaturas estudiado.

Para analizar la evolución de la fase activa con el TOS, los catalizadores usados, después de 5 h de TOS a 210 °C, se guardaron en ciclohexano para evitar su oxidación, y se caracterizaron por DRX y XPS.

4.2.7.4 Caracterización de los catalizadores usados

Los patrones de DRX de los catalizadores usados son similares a los de los frescos (Figura 4.18), descartando la sinterización de las partículas de Cu^0 , o su oxidación durante la hidrogenación de furfural. En este sentido, la formación de H_2O como subproducto en la reacción de FOL a MF podría favorecer la oxidación de las especies del Cu^0 a Cu^+ [14]; sin embargo, la ausencia de nuevos picos de difracción descarta la formación de cristales de Cu_2O . El tamaño de partícula del metal no aumenta después del proceso catalítico, a excepción del catalizador con el mayor contenido de Cu (K-30Cu), cuyo tamaño de partícula pasa de 23 a 35 nm después de 5 h de TOS.



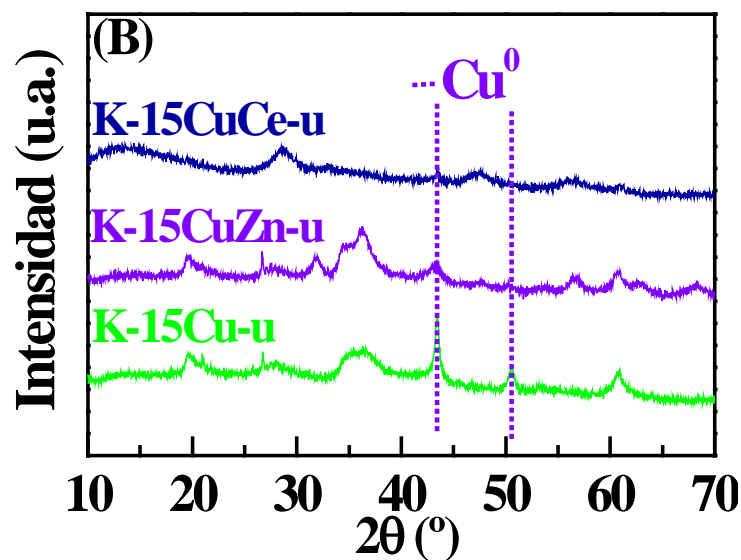


Figura 4.18. Difracción de rayos X de (A) catalizadores de Cu soportados en kerolita con diferentes porcentajes de Cu y (B) catalizadores modificados con CeO_2 y ZnO , después de 5 h de TOS a 210 °C

Con respecto a la información obtenida a partir del análisis por XPS, los espectros del nivel Cu 2p revelan que las especies de cobre se mantienen reducidas tras la reacción. Los espectros Auger del Cu_{LMN} siguen mostrando las dos contribuciones asociadas a la coexistencia de especies Cu^0 y Cu^+ , pero la contribución de la señal de Cu^+ aumenta en todos los casos (*Figura 4.19 (A y B)*). Este hecho indicaría una oxidación parcial de los sitios metálicos superficiales, probablemente provocada por la formación de H_2O como subproducto en la hidrogenólisis de FOL a MF. En el caso de los catalizadores con promotores, como la selectividad a MF es menor, la oxidación superficial de Cu^0 a Cu^+ es inferior en comparación con el catalizador sin promotores.

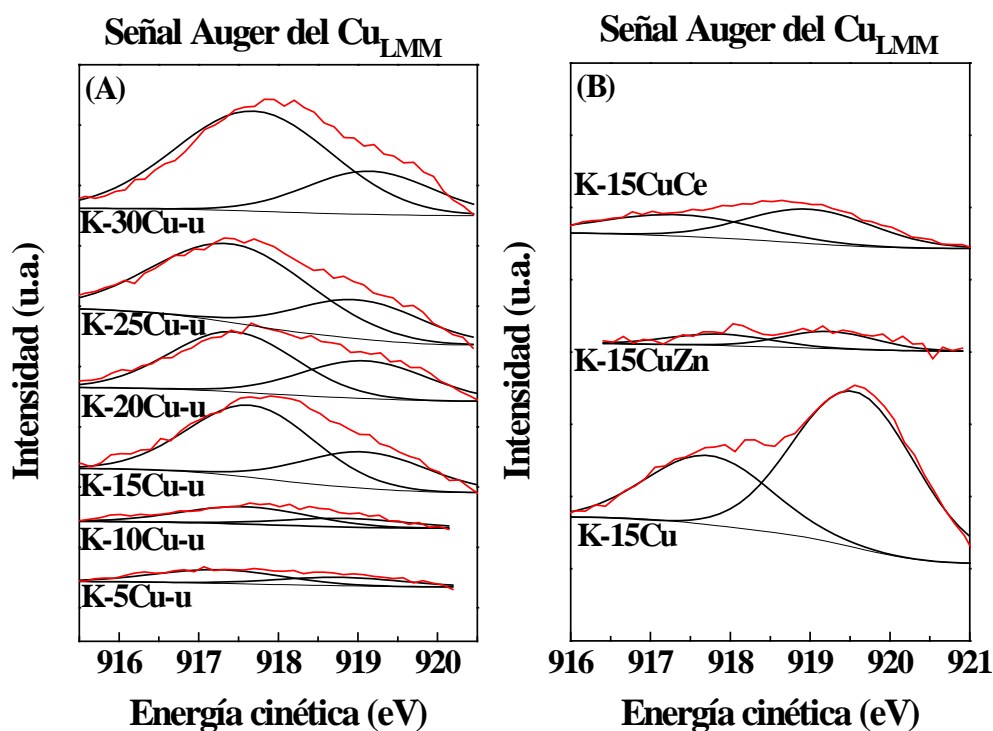


Figura 4.19. Señal Auger del Cu_{LMM} de los catalizadores usados (A) con diferentes porcentajes de cobre y (B) modificados con CeO₂ y ZnO.

En la *Tabla 4.7* se puede ver que el análisis de la composición química refleja un aumento claro del contenido de carbono superficial, por lo que la desactivación del catalizador podría atribuirse a la formación de depósitos carbonosos. Con respecto a ello, investigaciones previas han señalado que tanto el FUR como el FOL interactúan fuertemente con los sitios activos [14, 26], mientras que la interacción de MF con los sitios metálicos es muy débil, aunque temperaturas por encima de 200 °C también puede conducir a la formación de coque, o a la polimerización de FUR [25].

Los catalizadores con bajo contenido en Cu presentan un mayor contenido de carbono superficial (65.3 y 69.3% para K-5Cu y K-10Cu,

respectivamente), valores que disminuyen para cargas de cobre más altas (41.3-56.5%). La mayor proporción del carbono en la superficie después de reacción se puede atribuir a que los grupos hidroxilo del mineral de arcilla interactúan fuertemente con los grupos aldehído e hidroxilo de las moléculas de FUR y FOL mediante enlaces de hidrógeno. Además, la incorporación de un mayor porcentaje de Cu deja una menor disponibilidad de grupos hidroxilo en la superficie, por lo que los depósitos de carbono en la superficie del catalizador disminuyen. De hecho, la *Tabla 4.7* muestra que la relación molar Cu/(Si + Al + Mg) superficial se incrementa después de 5 h de TOS, lo que se explicaría por la mayor preferencia de los depósitos carbonosos por formarse sobre la superficie del mineral de arcilla en comparación con los sitios metálicos.

El estudio del efecto de la incorporación de promotores ha demostrado que la presencia de ZnO o CeO₂ ejercen una influencia positiva, ya que se deposita un menor contenido de carbono en la superficie. Este hecho podría atribuirse a la disminución de la capacidad hidrogenante de los sitios activos debido a su interacción con estos promotores, los cuales parecen modificar la densidad electrónica de tal forma que no se favorece la formación de MF, y por tanto, se minimiza en cierta medida la formación de especies carbonosas superficiales, a pesar de que se detecta desactivación del catalizador. Sin embargo, no hay variación de la selectividad con el TOS, lo que revelaría que la capacidad hidrogenante de los sitios activos no se modifica.

El análisis de la señal del C 1s de los espectros XPS indica la presencia de tres contribuciones en todos los casos. La principal contribución se encuentra en 284.8 eV, y se asigna a enlaces C-C, típicos del carbono adventicio, mientras que a 287.0 y 288.3 eV se pueden atribuir a la coexistencia de enlaces C-OH, COC y C=O, y O=COH, respectivamente [26], lo que

confirma la deposición de FUR, FUR polimerizado y/o FOL durante el proceso catalítico.

4.3 Conclusiones

En este apartado se han descrito las características físico-químicas de catalizadores a base de cobre soportados en diferentes minerales de arcillas (bentonita, sepiolita y kerolita), donde se ha empleado el método de precipitación para incorporar el precursor de la fase activa. Así se han obtenido partículas de Cu bien dispersas, pero con una distribución de tamaños de cristalitos heterogénea.

Todos los catalizadores se han ensayado en la hidrogenación de FUR en fase gas. En un primer estudio se ha evaluado la influencia de la naturaleza de la arcilla, preparando catalizadores con un 15 y 30 wt.% Cu. Con respecto a los datos de conversión, los mejores datos catalíticos se alcanzaron con el catalizador preparado con un 15 wt.% Cu soportado sobre kerolita (15Cu-K), con un 90% de conversión después de 5 h de TOS, a una temperatura de 210 °C. Con respecto a los productos de reacción, los únicos obtenidos han sido FOL y MF, con un rendimiento a FOL del 60 % para el catalizador 30Cu-K y un rendimiento a MF del 52 % para el catalizador 15Cu-K, tras 5 h de reacción en ambos casos. A partir de estos resultados, se ha realizado un estudio más exhaustivo para los materiales de Cu soportado en kerolita.

La kerolita es un mineral con una estructura desordenada, donde se han incorporado diferentes porcentajes de cobre (5-30 wt.%). En todos los casos, los tamaños de las partículas de cobre son relativamente pequeños, con valores inferiores a 24 nm., lo que conduce a elevadas áreas metálicas superficiales, con un número muy importante de sitios metálicos disponibles. El comportamiento catalítico de los catalizadores de cobre soportados en kerolita

nos revela que los valores más altos de la conversión de furfural se obtienen para el catalizador con un 15wt. Cu. La relación entre la selectividad del FOL y el MF muestra que los catalizadores con cargas intermedias de cobre tienden a ser un poco más selectivos a 2-metilfurano; mientras que los catalizadores con mayores porcentajes de cobre favorecen la formación de alcohol furfurílico. Sin embargo, no se observa una preferencia clara hacia un determinado producto de reacción con estos catalizadores K-xCu. Cabe destacar que todos los catalizadores presentan una desactivación a lo largo del test catalítico, con la pérdida de sitios activos disponibles, debido principalmente a la formación de depósitos carbonosos.

La adición de ZnO y CeO₂ como promotores provoca una disminución de la conversión de FUR en comparación con el catalizador K-15Cu. Sin embargo, la selectividad a FOL aumenta considerablemente, lo que se puede justificar por la modificación de la densidad electrónica de la fase activa debido al efecto promotor de estos óxidos metálicos. Se obtienen valores máximos de selectividad a FOL del 80% para el catalizador con un 15 wt.% de cobre y una relación Cu/Ce= 1, a 190 °C después de 5 h de TOS.

Bibliografía

- [1] J. De Vidales, M. Pozo, J. Alia, F. García Navarro, F. Rull, Kerolite-Stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, central Spain, *Clay Minerals*, 26 (1991) 329-342.
- [2] J. Cecilia, C. García-Sancho, F. Franco, Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 176 (2013) 95-102.
- [3] E. Caballero, E. Reyes, J. Linares, F. Huertas, The bentonites of the southern area of Cabo de Gata (Almería), *Mineralogica et Petrographica Acta*, 29 (1985) 187-196.
- [4] M.F. Brigatti, E. Galán, B.K.G. Theng, Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals, *Developments in Clay Science*, 1 (2006) 19-86.
- [5] R. Reynolds, *Interstratified clay minerals in Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, 1980.
- [6] G. Williamson, W. Hall, X-Ray line broadening from feldspar, aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.

- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [8] W. Dow, Y. Wang, T. Huang, Yttria-stabilized zirconia supported copper oxide catalyst .1. Effect of oxygen vacancy of support on copper oxide reduction, *Journal of Catalysis*, 160 (1996) 155-170.
- [9] C. Chien, J. Shi, T. Huang, Effect of oxygen vacancy on CO-NO-O₂ reaction over yttria-stabilized zirconia-supported copper oxide catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 1544-1551.
- [10] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa, Characterization of copper zirconia catalysts prepared by an impregnation method, *Applied Catalysis*, 59 (1990) 45-58.
- [11] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, D. Duran-Martin, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 107-115.
- [12] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, I. Marquez-Rodriguez, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO₂ catalysts, *Catal. Today*, 279 (2017) 327-338.
- [13] K. Beydoun, H. Doucet, Cyclopentyl Methyl Ether: An Alternative Solvent for Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroaromatics, *Chemsuschem*, 4 (2011) 526-534.
- [14] K. Watanabe, N. Yamagiwa, Y. Torisawa, Cyclopentyl methyl ether as a new and alternative process solvent, *Organic Process Research & Development*, 11 (2007) 251-258.
- [15] D. Vargas-Hernandez, J. Rubio-Caballero, J. Santamaria-Gonzalez, R. Moreno-Tost, J. Merida-Robles, M. Perez-Cruz, A. Jimenez-Lopez, R. Hernandez-Huesca, P. Maireles-Torres, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 383 (2014) 106-113.
- [16] B. Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, B. Raju, K. Rao, A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 287-293.
- [17] S. Sitthisa, D. Resasco, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784-791.
- [18] D. Gamarra, A. Hornes, Z. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias, Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H₂-rich streams over catalysts based on copper-ceria, *Journal of Power Sources*, 169 (2007) 110-116.
- [19] J. Cecilia, A. Arango-Diaz, J. Marrero-Jerez, P. Nunez, E. Moretti, L. Storaro, E. Rodriguez-Castellon, Catalytic Behaviour of CuO-CeO₂ Systems Prepared by Different Synthetic Methodologies in the CO-PROX Reaction under CO₂-H₂O Feed Stream, *Catalysts*, 7 (2017).

- [20] B. Nagaraja, A. Padmasri, P. Seetharamulu, K. Reddy, B. Raju, K. Rao, A highly, active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route - Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 278 (2007) 29-37.
- [21] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, J. Dumesic, J. Miller, C. Marshall, Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *J. Catal.*, 299 (2013) 336-345.
- [22] A. Arango-Diaz, J. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Nunez, J. Marrero-Jerez, J. Jimenez-Jimenez, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, Comparative study of CuO supported on CeO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and Ce_{0.8}Al_{0.2}O₂ based catalysts in the CO-PROX reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 4102-4108.
- [23] J. Landers, G. Gor, A. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 3-32.
- [24] C. Jiménez-Gómez, J. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Selective furfural hydrogenation to furfuryl alcohol using Cu-based catalysts supported on clay minerals, *Topics in catalysis*, In press.
- [25] Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang, Y. Li, H. Jiao, Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 4020-4032.
- [26] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Selective Production of 2-Methylfuran by Gas-Phase Hydrogenation of Furfural on Copper Incorporated by Complexation in Mesoporous Silica Catalysts, *Chemsuschem*, 10 (2017) 1448-1459.
- [27] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. Raju, K. Rao, Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 265 (2007) 90-97.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

5. Cu-ÓXIDOS METÁLICOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

5. Cu-óxidos metálicos

El objetivo de este capítulo es la síntesis de catalizadores de cobre soportados en óxidos metálicos mediante coprecipitación, descomposición térmica y posterior reducción para obtener la fase metálica de cobre [1] [2]. Estos materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas, tales como DRX, XPS, adsorción-desorción de N₂ y TEM, entre otras. Las propiedades texturales y estructurales, así como las características de la fase metálica, se emplearán para explicar su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gas. En este estudio se optimizarán variables experimentales tales como la temperatura de reacción, el flujo de hidrógeno y el porcentaje de furfural alimentado al reactor.

5.1 Cu/ZnO

Los catalizadores preparados y estudiados basados en cobre incorporado al óxido de cinc se recogen en la *Tabla 5.1.1* En este caso, las muestras se nombraron como CuZnO-x, siendo “x” la relación molar Cu/Zn usada para su síntesis, que se varió entre 0.2 y 6.0.

Tabla 5.1.1. Análisis químico de los catalizadores sintetizados

Catalizadores	Relación molar Cu/Zn (TXRF)	Porcentaje Cu wt%
CuZnO-0.2	0.2	13.1
CuZnO-0.4	0.4	22.4
CuZnO-1.0	1.0	39.5
CuZnO-2.5	2.4	56.7
CuZnO-6.0	5.6	68.2

En esta tabla también se incluyen las relaciones molares Cu/Zn determinadas por análisis de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Los valores obtenidos son similares a los empleados en la síntesis, lo

que confirma que la metodología por coprecipitación es adecuada para la preparación de mezclas de óxidos metálicos, con un adecuado grado de dispersión de ambas fases metálicas.

5.1.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de los precursores, antes de su calcinación y reducción, se muestran en la *Figura 5.1.1*. El óxido de cinc puro, y los materiales con relaciones molares Cu/Zn entre 0.2 y 1.0 muestran señales de difracción asociadas a fases cristalinas de compuestos de Zn, tales como la hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, ICDD 72-1100) y el hidroxicarbonato de cinc hidratado ($(\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$, ICDD 03-0787). En los materiales con relaciones molares entre 0.2 y 2.5, se observa la presencia de auricalcita ($\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, ICDD 09-0492) e hidrocincita ($(\text{Cu,Zn})(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_5$, ICDD 38-0152), parcialmente remplazadas por Cu. Sin embargo, tanto para el óxido de cobre como para las muestras precursoras CuZnO-2.5 y CuZnO-6 se pueden identificar reflexiones de carbonato de cobre. Además, los picos de difracción de la muestra CuZnO-2.5 son menos intensos y más anchos que para el resto de los precursores, sugiriendo una menor cristalinidad, probablemente debido a un menor tamaño de partícula.

Cu⁰ apenas se aprecian para los catalizadores con bajo contenido en cobre (CuZnO-0.2 y 0.4).

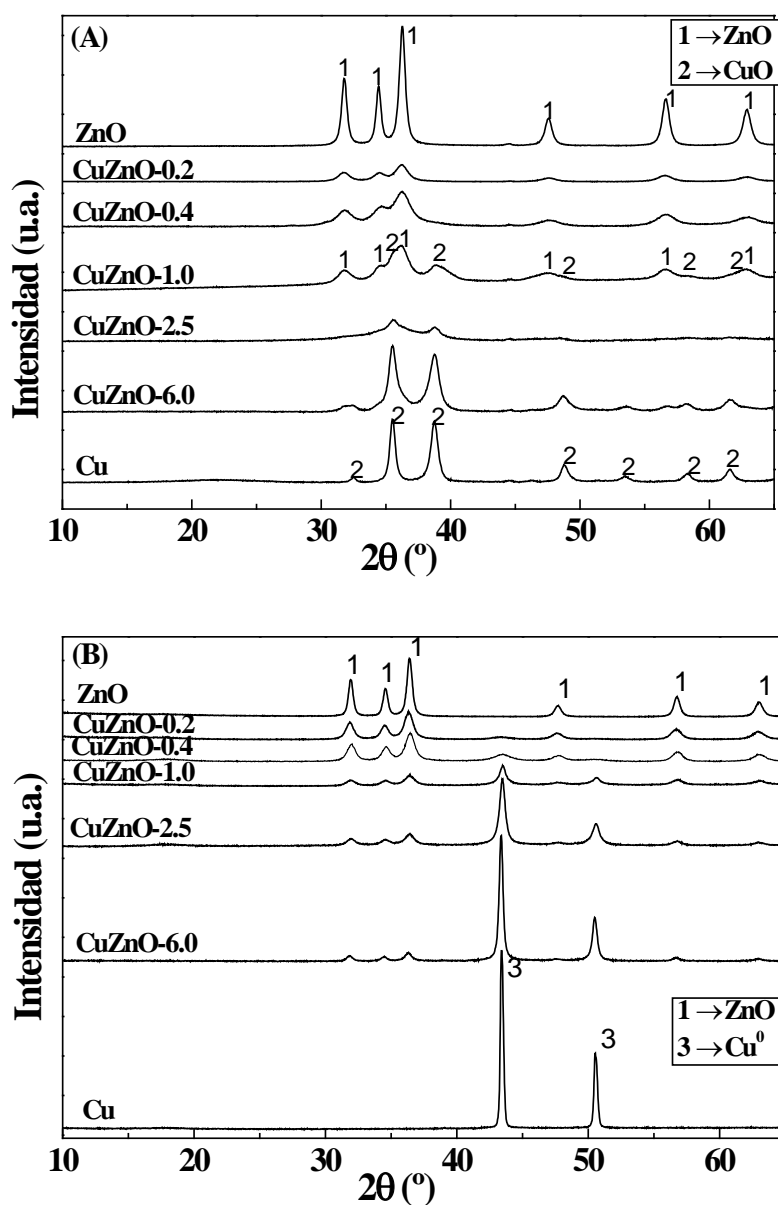


Figura 5.1.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (A) después de calcinación y (B) tras reducción en corriente de hidrógeno

El tamaño medio de cristalito metálico (Cu^0) se ha determinado mediante la aplicación de la ecuación de Williamson-Hall [3] a la señal de difracción más intensa situada a $2\theta = 43.3^\circ$, asociada a los planos cristalográficos (1 1 1) (Tabla 5.1.2). Los valores aumentan desde 6.4 a 43.2 nm, a medida que se incrementa el porcentaje de cobre, mientras que el cobre metálico puro presenta un tamaño medio de 69.0 nm.

Tabla 5.1.2. Valor promedio de los tamaños de cristales calculados por la ecuación de Williamson-Hall

Catalizadores	Tamaño medio de cristalitos Cu^0 (nm)
ZnO	-
CuZnO-0.2	6.4
CuZnO-0.4	7.4
CuZnO-1.0	20.6
CuZnO-2.5	23.6
CuZnO-6.0	43.2
Cu	69.0

5.1.2 Reducción térmica programada de hidrógeno

Para asegurarnos la reducción total de las especies de cobre, la temperatura de reducción de los precursores se ha determinado a partir de las curvas de TPR- H_2 . En la Figura 5.1.3 se representan los perfiles obtenidos al representar el consumo de H_2 ($m/z=2$) y la producción de agua, en función de la temperatura. La única especie reducida es Cu(II) , ya que la reducción del ZnO requiere temperaturas muy elevadas, aproximadamente 920°C [4]. El CuO puro muestra un máximo de consumo de hidrógeno y producción de agua a 210°C , completándose la reducción a 300°C en todos los casos. Para los catalizadores CuZnO-x, conforme disminuye el contenido de cobre, los picos obtenidos se van desplazando hacia temperaturas más bajas, lo que nos indica que la presencia del ZnO en las muestras favorece la reducción de las especies de cobre, de

acuerdo con lo descrito previamente en bibliografía [5]. Considerando los datos de TPR-H₂, la temperatura seleccionada para reducir los materiales fue 300 °C, manteniendo esa temperatura durante 1 h con un flujo de hidrógeno de 60 ml/min.

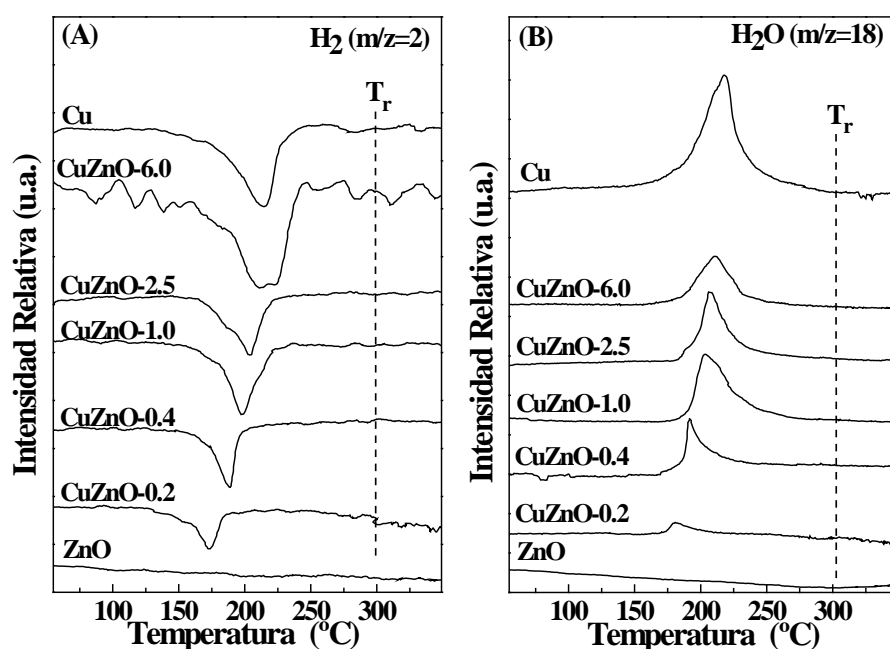


Figura 5.1.3. TPR de hidrógeno monitorizada por EGA-MS de las muestras CuZnO-x calcinadas (A) H₂ (m/z= 2) y (B) H₂O (m/z= 18)

5.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La técnica de XPS proporciona información acerca del estado de oxidación de las especies de cobre en la superficie del catalizador, deducido a partir de su energía de ligadura y de los parámetros modificados de Auger (α) (Figura 5.1.4(A) y Tabla 5.1.3). La señal fotoelectrónica a 932.0 eV se atribuye al Cu reducido a Cu^{0/+}, descartando la presencia de Cu²⁺ que llevaría asociada una señal a 934 eV. El Cu²⁺ mostraría además una banda ancha localizada entre 940-

945 eV, atribuida al satélite *shake-up* típico de especies metálicas divalentes [6, 7]. Las especies de Cu reducidas ($\text{Cu}^{0/+}$) no se pueden diferenciar en la región Cu 2p, por lo que se debe estudiar la señal Auger Cu_{LMM} para poder distinguirlas (Figura 5.1.4 (B)) [8, 9]. El pico ancho que se observa con un valor máximo de energía cinética a 919.0 eV indica la presencia de Cu^0 , mientras que la señal a 916 eV se debe a la presencia de Cu^+ , en particular para los catalizadores CuZnO-2.5 y CuZnO-6. Lo más probable es que esta presencia se deba a una reducción parcial de las especies de cobre(II) [10] o a la oxidación de las muestras tras manipularlas para llevar a cabo el análisis por XPS.

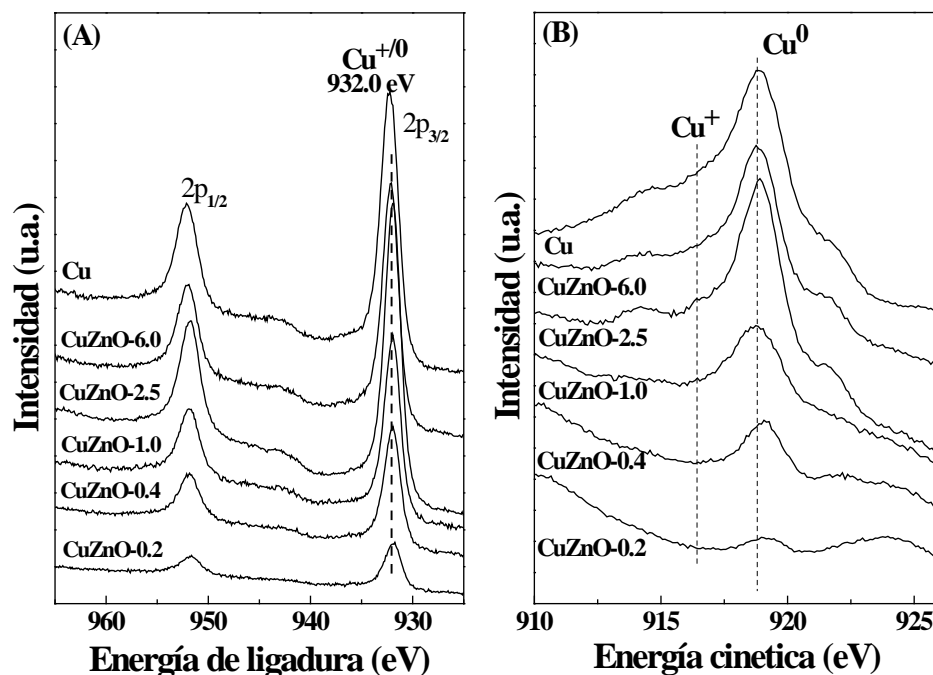


Figura 5.1.4. Espectros XPS de (A) región del Cu 2p y (B) señal Auger Cu_{LMM}

Los valores de energía de ligadura del nivel O 1s aparecen aproximadamente a 530.0 y 532.0 eV, que pueden asociarse a óxido (O^{2-}) y grupos hidroxilo (OH^-) o carbonatos (CO_3^{2-}), respectivamente. Por otro lado, el

espectro del Zn 2p_{3/2} muestra una señal a 1021.5 eV, típica del Zn²⁺ [11]. Los valores de las relaciones atómicas Cu/Zn superficiales se incrementan con el contenido en cobre, a pesar de que son significativamente más bajos que los correspondientes valores máxicos, especialmente en los catalizadores con alto contenido en cobre. Esta tendencia corrobora el incremento de los valores del tamaño de las partículas de cobre obtenidos a partir de DRX (se debe tener en cuenta que la técnica de XPS solo nos da información de la primera capa atómica (2-3 nm) de los materiales estudiados).

Tabla 5.1.3. Energías de ligadura y relaciones atómicas Cu/Zn para los catalizadores reducidos

Catalizador	Energía de Ligadura (eV)			Relación atómica Cu/Zn superficial
	Cu 2p _{3/2}	O 1s	Zn 2p _{3/2}	
ZnO	-	530.0 531.4	1021.5	-
CuZnO-0.2	932.0	530.0 531.8	1021.3	0.1
CuZnO-0.4	932.0	530.2 531.9	1021.5	0.3
CuZnO-1.0	932.0	530.1 531.4	1021.5	0.5
CuZnO-2.5	932.0	530.3 532.1	1021.3	0.9
CuZnO-6.0	932.4	530.4 531.9	1021.8	1.2
Cu	932.4	533.1	-	-

5.1.4 Adsorción-Desorción de N₂ a -196 °C

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de los catalizadores CuZnO-x reducidos son de Tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, típicas de materiales mesoporosos. Además, los ciclos de histéresis de Tipo H3 demuestran la existencia de poros abiertos formados por agregación de partículas. En la *Tabla 5.1.4* se recogen los parámetros texturales, donde se observa que los valores de superficie BET se incrementan conforme disminuye el contenido en cobre, alcanzando valores máximos cercanos a 71 m² g⁻¹ para los catalizadores CuZnO-0.4 y 1.0. Sin embargo, un aumento del contenido de Cu causa un descenso del área superficial. Los diámetros medios de poro varían entre 30 y 40 nm, mientras que el volumen de poro es de 0.13-0.44 cm³ g⁻¹.

Tabla 5.1.4. Parámetros texturales y estructurales de catalizadores reducidos

Catalizador	wt% Cu ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _p (nm)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	S _{Cu⁰} (m ² g ⁻¹)
ZnO	-	33.6	31.1	0.261	-
CuZnO-0.2	13.1	62.3	33.9	0.342	18.0
CuZnO-0.4	22.4	71.0	33.4	0.442	13.8
CuZnO-1.0	39.5	71.6	40.3	0.388	13.6
CuZnO-2.5	56.7	46.6	41.0	0.256	18.6
CuZnO-6.0	68.2	38.8	40.0	0.133	5.9
Cu	79.9	<1	-	0.013	≈0

^a Muestras calcinadas

5.1.5 Valoración con N₂O

La determinación del Cu⁰ presente en la superficie del catalizador se ha realizado mediante titulación con N₂O. Los datos recogidos en la *Tabla 5.1.4* revelan una baja superficie metálica para el cobre másico, mientras que los catalizadores CuZnO-x presentan valores entre 13.6 y 18.6 m_{Cu}² g⁻¹, excepto para

el catalizador con un alto contenido en cobre, CuZnO-6.0, el cual tiene un valor más bajo que los demás ($5.9 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{ g}^{-1}$). Estos valores concuerdan con los datos calculados a partir de DRX aplicando la ecuación de Williamson-Hall. Por otro lado, se observa que cuando la carga de cobre es baja las partículas de cobre son más pequeñas y, por lo tanto, más fáciles de reducir. El área superficial metálica es similar en los materiales CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5, lo que puede relacionarse con las fases cristalinas presentes en los precursores (*Figura 5.1.2 (A)*). Las diferentes fases cristalinas detectadas en los difractogramas de rayos X de las muestras CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5, antes de calcinar, podrían justificar la falta de una tendencia clara en la evolución del área superficial metálica en función de la relación molar Cu/Zn (*Tabla 5.1.3*). No obstante, el tamaño de las partículas metálicas muy diferente (6.4 y 23.6 nm para CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5, respectivamente) pero con una superficie metálica similar (18.0 y $18.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5, respectivamente) puede ser muy útil para comparar su efecto sobre el rendimiento de la hidrogenación de furfural en fase gas.

5.1.6 Actividad catalítica

Los catalizadores CuZnO-x se evaluaron en la hidrogenación de furfural en fase gas a presión atmosférica usando una disolución del 5 vol% de furfural en CPME. Este disolvente es estable en las condiciones de reacción. La hidrogenación de furfural puede conducir a diferentes productos de reacción [12], pero con esta familia de catalizadores, los únicos productos formados fueron FOL y 2-MF, no detectándose en ningún caso productos de apertura del anillo furánico, ni de su hidrogenación, bajo las condiciones experimentales empleadas.

5.1.6.1. Influencia de la temperatura de reacción

La influencia de la temperatura de reacción se ha estudiado en un rango desde 170 a 230 °C. En la *Figura 5.1.5* se representan los resultados catalíticos para dos muestras con diferentes cargas de cobre (CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5), pero con igual superficie metálica debido a su diferente tamaño de partículas metálicas. En ambos casos, los mejores valores de conversión de FUR y rendimientos en FOL se obtienen a temperaturas intermedias (190-210 °C). La forma Gaussiana de la variación de la actividad con la temperatura ya fue observada por Liu et al. [13], usando la cromita de cobre como catalizador. Estos autores encontraron un mayor rendimiento a 200 °C, y justificaron el menor rendimiento a temperaturas más altas debido a la polimerización de furfural y FOL, y por la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, cubriendo así una elevada fracción de centros activos de cobre. Además, se puede observar cómo el catalizador CuZnO-0.2 mantiene una conversión en torno al 90%, con un rendimiento en FOL del 80%, a una temperatura de 190 °C después de 5 h de TOS, mientras que el catalizador CuZnO-2.5 baja su conversión hasta el 58% y el rendimiento a FOL al 55%. Por ello, se ha seleccionado una temperatura de 190°C para optimizar diferentes variables experimentales.

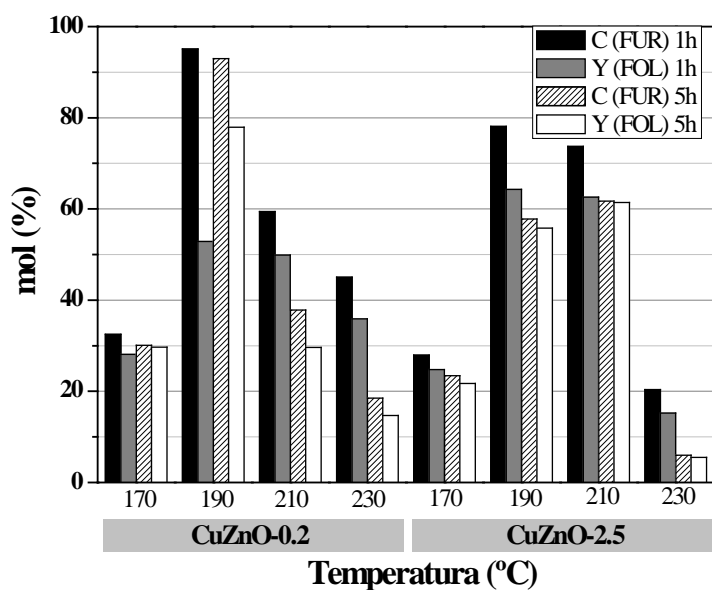


Figura 5.1.5. Influencia de la temperatura de reacción en la hidrogenación de FUR con catalizadores de CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5. (Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; Flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} ; Flujo alimento: $2.3 \text{ mmol FUR h}^{-1}$; t: 1 y 5 h)

5.1.6.2. Influencia de la temperatura de reducción

La temperatura de reducción también se varió para evaluar su influencia sobre la actividad catalítica. En este caso, se encontró un valor óptimo de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que a temperaturas más bajas no se logra una reducción completa del catalizador; mientras que valores más elevados conducen a partículas metálicas de cobre más grandes debido a su sinterización, resultando en una baja superficie metálica disponible y conduciendo a una menor actividad en la hidrogenación de FUR. Así, después de reducir el catalizador CuZnO-0.2 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, tras 5 h de TOS a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, la conversión de FUR y el rendimiento en FOL fueron 70 y 53%, respectivamente (*Figura 5.1.6*).

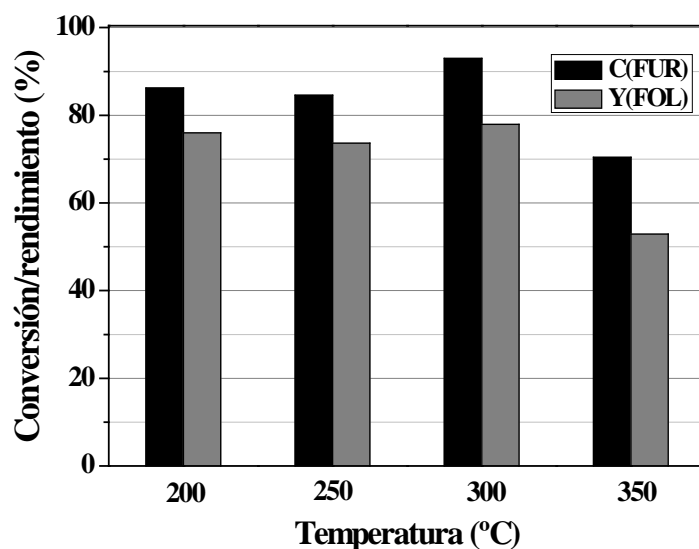


Figura 5.1.6. Influencia de la temperatura de reducción en la hidrogenación de FUR para CuZnO-0.2 (Condiciones experimentales: T: 190°C; m_{cat} : 150 mg; Flujo de H₂: 10 ml min⁻¹; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h⁻¹; t: 5 h)

5.1.6.3. Influencia de la carga de Cu

Un estudio de la conversión del FUR en función del TOS revela que el incremento de la relación molar Cu:Zn conduce a una menor actividad catalítica, lo que indicaría que la desactivación del catalizador es más pronunciada para altos porcentajes de cobre (mayores relaciones molares Cu/Zn) (Figura 5.1.7). Así, el catalizador con baja relación Cu/Zn (CuZnO-0.2) apenas presenta variación de la conversión tras 5 h de TOS, manteniendo un valor del 90%. Este hecho se puede explicar en base a la superficie metálica, ya que los catalizadores con bajo contenido en cobre tienen valores de superficie metálica y área superficial BET elevadas en comparación al resto de catalizadores (Tabla 5.1.2). Además, se podría afirmar que el cobre metálico es más estable en catalizadores con mayor concentración de ZnO, como se puede inferir del hecho de que el

tamaño medio de las partículas metálicas en el catalizador usado (para relaciones molares Cu:Zn entre 0.2 y 1.0) es muy parecido al del catalizador fresco, lo que descarta su sinterización en estos catalizadores (Tabla 5.1.5).

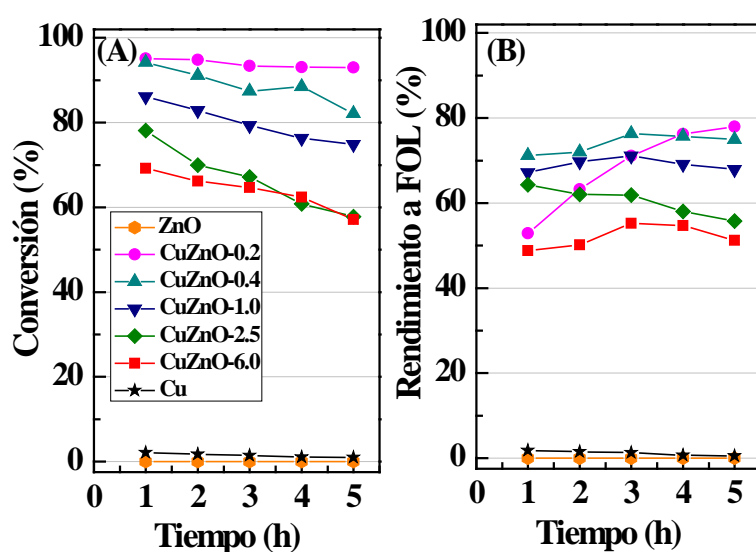


Figura 5.1.7. (A) Conversión de FUR y (B) rendimiento en FOL en función del tiempo de reacción (Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; T: 190 °C; Flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} ; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h^{-1})

Tabla 5.1.5. Tamaños de partículas metálicas de catalizadores frescos y usados

Catalizadores	Tamaño del cristal Cu^0 (nm)	
	Frescos	Usados
ZnO	-	-
CuZnO-0.2	6.4	7.8
CuZnO-0.4	7.4	7.4
CuZnO-1.0	20.6	18.7
CuZnO-2.5	23.6	53.4
CuZnO-6.0	43.2	66.8
Cu	69.0	166.8

Por el contrario, el catalizador CuZnO-2.5, con un valor de área superficial metálica ($18.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) similar a la del catalizador CuZnO-0.2 ($18.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), presenta valores de conversión en torno al 100%, si se extrapola la reacción a tiempo cero, pero sufre una fuerte desactivación. Esto puede justificarse por la sinterización que ocurre en los catalizadores con mayor carga de cobre (CuZnO-2.5 y CuZnO-6.0) durante el proceso catalítico (*Tabla 5.1.5*).

En todos los casos, los principales productos obtenidos en la hidrogenación fueron FOL y 2-MF, pero con un rendimiento a FOL cercano al 80% después de 5 h de TOS con el catalizador CuZnO-0.2. Sin embargo, cuando el tiempo de reacción (TOS) se extiende hasta 24 h, este catalizador sufre un proceso progresivo de desactivación, lo que se puede atribuir a la pérdida de actividad de centros metálicos relacionados con la formación de MF, mientras que los centros activos asociados a la formación de FOL son más estables y apenas sufren desactivación, obteniéndose aproximadamente $0.0015 \text{ mol de FOL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ después de 24 h de TOS (*Figura 5.1.8*). Este estudio cinético demuestra la estabilidad del catalizador CuZnO-0.2, en comparación con la fuerte desactivación de la cromita de cobre descrita en bibliografía [13]. Este inconveniente, junto con la presencia de cromo en la composición, ha impulsado la búsqueda de otros sistemas catalíticos alternativos, como es el caso de esta familia de catalizadores CuZnO-x.

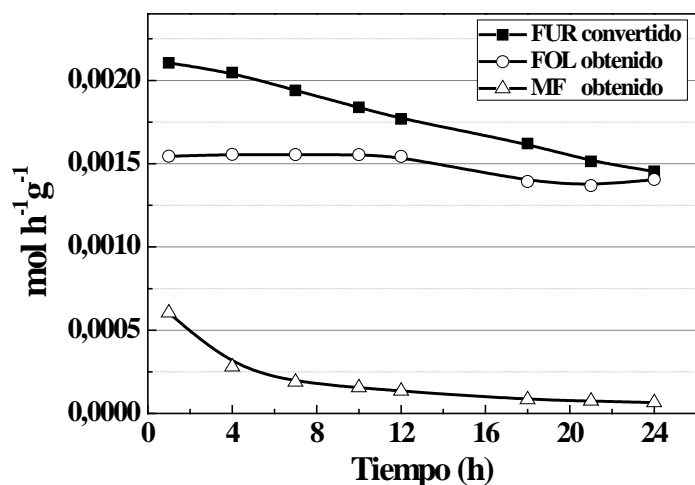


Figura 5.1.8. Conversión de FUR y formación de FOL y 2-MF con el catalizador CuZnO-0.2 en función del tiempo de reacción (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}}=150$ mg; $T=190$ °C; Flujo de $\text{H}_2=10$ ml min^{-1} ; Flujo alimento= 2.3 mmol FUR h^{-1})

Para confirmar la existencia de sitios metálicos con diferente capacidad hidrogenante, responsables de la formación de FOL y 2-MF, se ha alimentado una disolución de FOL en CPME (5 vol.%). Los resultados obtenidos muestran una conversión del 35%, a 190°C tras 1 h de TOS, con una alta selectividad hacia 2-MF, pero tras 5 h de reacción la actividad decae hasta la desactivación total del catalizador (Figura 5.1.9). Este hecho podría demostrar que la actividad de los sitios hidrogenantes de FOL a 2-MF, inicialmente selectivos hacia la formación de MF, disminuye más fácilmente que aquellos centros de hidrogenación de FUR a FOL, que mantendrían su actividad durante un mayor periodo de tiempo. Esta desactivación se puede justificar por la formación de agua en el proceso de hidrogenólisis de FOL a 2-MF, que provocaría la desactivación de los sitios activos.

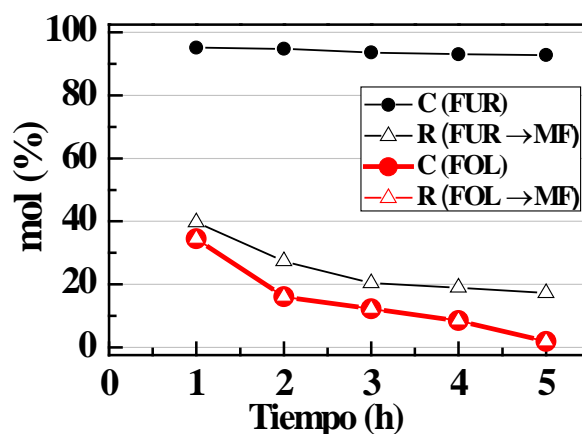
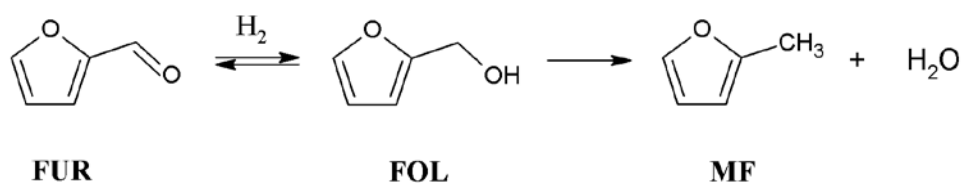


Figura 5.1.9. Conversión y rendimiento hacia 2-metilfurano, alimentando furfural y alcohol furfúrico. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}}=150$ mg; $T=190$ °C; Flujo de $\text{H}_2=10$ ml min^{-1} ; Flujo alimento= 2.3 mmol FUR(FOL) h^{-1})

Por lo tanto, en este proceso catalítico, en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo, el furfural se convierte primero en FOL sobre los sitios metálicos con baja y alta capacidad hidrogenante, y posteriormente tiene lugar su hidrogenólisis a MF en sitios altamente activos, los cuales son rápidamente desactivados, dejando disponibles solamente aquellos centros con baja capacidad hidrogenante, originando FOL como principal producto de reacción conforme la reacción avanza. En el *Esquema 5.1.1* queda representada estas dos etapas, previamente propuestas por Sitthisa y col. [14].



Esquema 5.1.1. Reacción de hidrogenación del FUR

Por otro lado, Nagaraja y col. demostraron la ventaja de usar el método de coprecipitación para la síntesis de catalizadores de Cu/MgO, ya que lograron una buena dispersión de las especies de cobre, favorecida por la interacción con las vacantes de oxígeno del MgO [15]. Un mecanismo similar para estabilizar las especies de cobre en un soporte de ZnO puede proponerse para explicar la excelente dispersión y actividad obtenida con los catalizadores de Cu soportados en ZnO.

En la bibliografía se han propuesto diferentes catalizadores libres de cromo para la hidrogenación de furfural en fase gas [16-19]. Si nos centramos en la naturaleza de la fase activa (cobre), Nagaraja y col. indicaron que la formación selectiva de FOL acontece sobre los centros de Cu⁰ [16]. También se ha propuesto una reacción bimolecular simple superficial que involucra tanto especies de Cu⁺ como de Cu⁰ para alcanzar un rendimiento óptimo en FOL [19, 20]. Los cálculos por DFT han demostrado una fuerte repulsión entre la superficie de los planos Cu (111) y el anillo furánico, por interacción entre la banda 3d llena de los átomos de cobre y el orbital anti-enlazante del anillo aromático del furano, lo que facilita la interacción preferencial con el grupo carbonilo, que conduce a su hidrogenación a FOL [14, 21].

Para explicar la desactivación de algunos de los catalizadores estudiados, se ha realizado la caracterización físico-química de los catalizadores CuZnO-x usados. En este sentido, los datos obtenidos por XPS revelan la coexistencia de Cu⁺ (45-61%) y Cu⁰ (39-55%), aunque no se observa ninguna tendencia (*Figura 5.1.10*). No existe una clara correlación entre el estado de oxidación del cobre y la desactivación de los catalizadores, ya que el catalizador más activo y estable (CuZnO-0.2) exhibe un mayor porcentaje de Cu⁺, al igual que el cobre másico que experimenta una rápida desactivación.

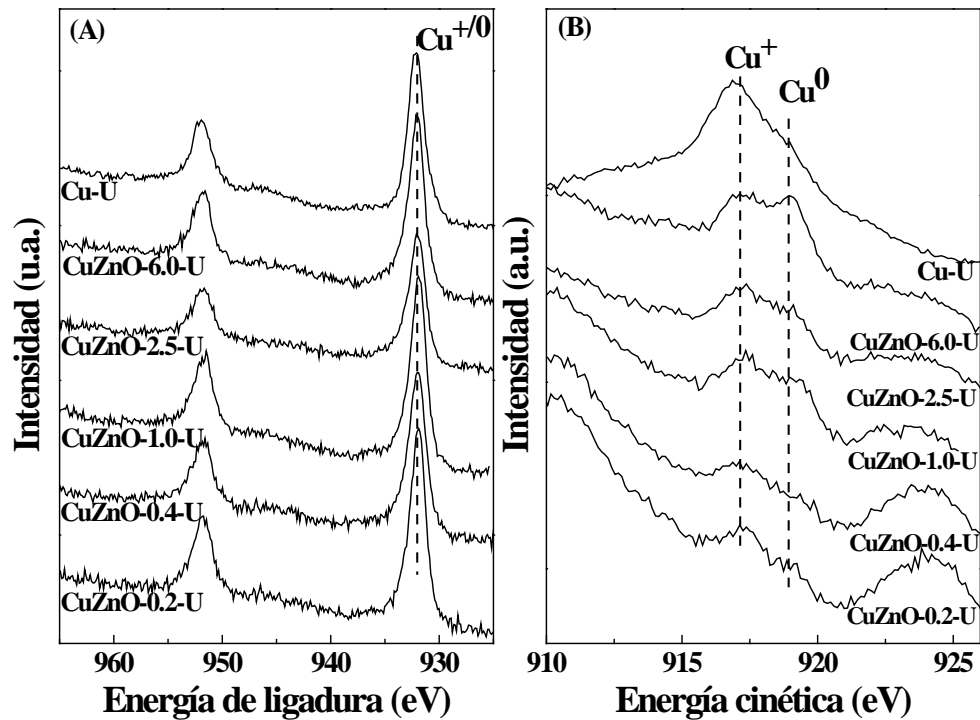


Figura 5.1.10. Espectros XPS para los catalizadores usados: (A) región del Cu 2p y (B) señal Auger Cu_{LMM}

El proceso de desactivación observado en los diferentes catalizadores durante la hidrogenación de FUR se podría también asociar a la formación de depósitos carbonosos a partir de FUR o productos de reacción, fuertemente adsorbidos sobre los centros activos, tal y como se deduce del alto porcentaje de carbono superficial (XPS). Además, la desactivación podría atribuirse a la sinterización de las partículas de Cu^0 , o a la oxidación a Cu^+ como consecuencia de la formación de H_2O en la hidrogenólisis de FOL a MF. Si nos centramos en el contenido de carbono en los catalizadores usados, en todos los casos, los valores obtenidos por análisis elemental CNH son bajos, en torno al 1.5 wt%. Sin embargo, el estudio por XPS revela porcentajes superficiales elevados de carbono (30-40 wt%) en los catalizadores usados. Este hecho indicaría que la

mayoría de los sitios metálicos accesibles se van cubriendo por depósitos carbonosos durante la reacción de hidrogenación, lo cual podría explicar la desactivación observada en esta familia de catalizadores. Su alta actividad catalítica podría favorecer la formación de estos depósitos, aunque para un catalizador de cobre soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15, estudiado en condiciones experimentales similares, se detectaron por análisis CNH mayores porcentajes de carbono (6.3%) [22]. Sin embargo, el estudio por DRX de los catalizadores usados ha demostrado la sinterización de las partículas de cobre en los catalizadores con cargas de cobre más altas. Para catalizadores de Cu-MgO se ha observado un fenómeno similar en relación con la carga de cobre en la hidrogenación del furfural [19]. No obstante, la fuerte desactivación observada para la cromita de cobre se ha atribuido principalmente a la reacción entre el Cr_2O_3 y Cu oxidado con formación de CuCrO_2 que se deposita sobre los sitios metálicos [13], además de la existencia de depósitos carbonosos.

En el presente estudio, la formación de depósitos carbonosos y el incremento en el tamaño de las partículas de cobre (disminuyendo la superficie metálica) causan un descenso de la cantidad de sitios activos metálicos disponibles para la adsorción del furfural, por lo que se favorece la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción [20]. En la *Figura 5.1.11* se representa la selectividad a FOL en función de la conversión de FUR. Se puede observar que la selectividad no se ve afectada por la variación de la conversión a diferentes tiempos de contacto, excepto para el catalizador CuZnO-0.2 que después de 1 h de TOS favorece la formación de MF para un tiempo de contacto de 1.9 segundos. Sin embargo, los valores de selectividad siguen una tendencia similar después de 5 h de TOS, confirmando así la pérdida de capacidad hidrogenante de los sitios activos responsables de la formación de MF.

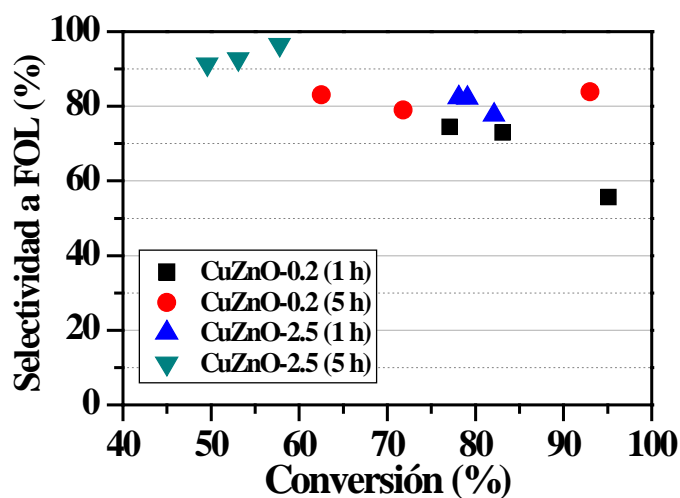


Figura 5.1.11. Variación de la selectividad a FOL en función de la conversión de furfural para diferentes tiempos de contactos (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150 \text{ mg}$; $T = 190^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ y } 5 \text{ h}$; Flujo de $\text{H}_2 = 10 \text{ ml min}^{-1}$; Flujo alimento = $2.3 \text{ mmol FUR h}^{-1}$)

Por lo tanto, los catalizadores CuZnO-x son activos en la hidrogenación de furfural, estables y selectivos hacia la formación de FOL, sobre todo para los catalizadores con partículas metálicas de cobre más pequeñas y área superficial metálica más alta. La fuerte interacción de estas pequeñas partículas de Cu con el óxido anfótero ZnO inhibe su sinterización, que es una de las principales causas de desactivación en los catalizadores con mayor contenido en Cu. De este modo, la desactivación de los catalizadores podría atribuirse a la formación de depósitos carbonosos unido a la sinterización de las especies de cobre, dependiendo de la carga metálica de cobre.

5.1.7 Conclusiones

Se ha preparado una familia de catalizadores metálicos con diferentes relaciones molares Cu:Zn (0.2-6.0) por coprecipitación, y se han evaluado en la hidrogenación de furfural en fase gas. Todos ellos presentan una alta estabilidad, con valores de conversión de FUR superiores al 55% después de 5 h de TOS a 190°C. Los mejores rendimientos catalíticos se han encontrado para el catalizador con menor carga de Cu, con valores de conversión por encima del 60 % tras 24 h de TOS y con una selectividad a FOL en torno al 98%. La fuerte interacción soporte-metal explicaría su alta estabilidad, mientras que la sinterización de las partículas de Cu se ha observado principalmente en los catalizadores con una alta carga de Cu. Al sustituir el FUR alimentado por FOL se ha demostrado la existencia de dos tipos de sitios activos con diferente capacidad hidrogenante. Los centros más hidrogenantes favorecen la formación de 2-MF, pero se desactivan rápidamente por la formación de depósitos carbonosos. En relación a la naturaleza de los sitios activos, la existencia de Cu^+ y Cu^0 en los catalizadores usados, demostrado por XPS, podría indicar su participación en el proceso catalítico.

5.2 Cu/CeO₂

En la segunda parte de este capítulo, se describe una nueva familia de catalizadores basados en cobre incorporado a óxido de cerio, preparados por el método de coprecipitación, calcinación y posterior reducción. Los catalizadores se denominan como Cu-CeO_{2-x}, siendo “x” la relación molar Cu/Ce, con valores entre 0.2 y 6.0. El objetivo que subyace a la elección de este soporte es evaluar la influencia que ejerce el empleo de un óxido metálico con propiedades redox sobre la naturaleza del cobre metálico incorporado.

5.2.1 Reducción térmica programada de hidrógeno

La determinación de la temperatura óptima de reducción de los catalizadores se ha realizado a partir de las curvas de reducción térmica programada de hidrogeno (TPR-H₂).

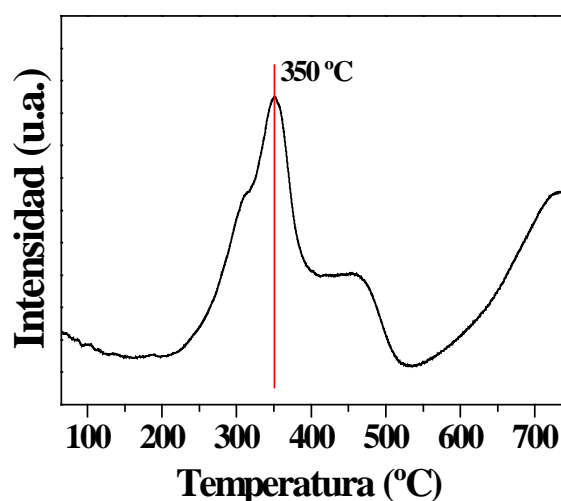


Figura 5.2.1. Curva TPR-H₂ para CeO₂

La curva de reducción del CeO₂ hasta una temperatura de 750°C refleja el proceso de reducción de Ce(IV) a Ce(III), ya que la reducción de Ce(III) a Ce(0) tiene lugar a temperaturas muy elevadas. Como se aprecia en la *Figura 5.2.1*, se observan dos bandas de consumo de H₂, lo que refleja la existencia de dos tipos de especies de CeO₂. El primer pico de consumo de H₂, que se extiende desde 225 °C hasta 375°C, con un máximo a 350°C y un hombro a menor temperatura, se debe a la reducción de las especies de cerio(IV) superficiales. Esta banda incrementa su intensidad cuando las partículas de CeO₂ son más pequeñas. El segundo consumo de H₂ se inicia aproximadamente a 400°C, y se puede atribuir a CeO₂ interfacial [23, 24]. A partir de 550°C se inicia la reducción del CeO₂ másico.

En el caso del CuO másico (Figura 5.2.2), se observa un único consumo de H₂ con un máximo a 254 °C. La incorporación del CuO al CeO₂, debido a la movilidad de las vacantes de oxígeno asociadas a la reducción de Ce(IV) a Ce(III), favorece la reducibilidad de CuO, provocando que la reducción del Cu(II) tenga lugar a temperaturas más bajas [25, 26]. Las curvas de reducción de los catalizadores Cu-CeO₂-x reflejan que un mayor contenido de cerio incrementa la reducibilidad de las especies de cobre.

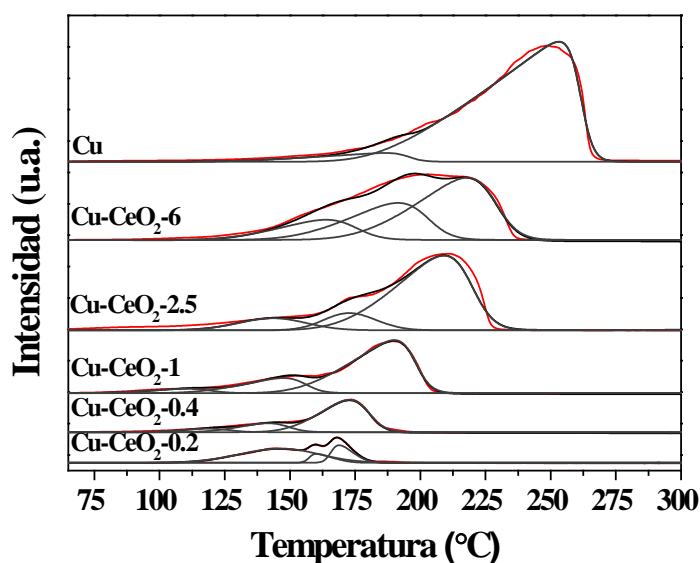


Figura 5.2.2. Curvas TPR-H₂ para CuO másico y catalizadores Cu-CeO₂-x.

En todos los casos, los perfiles de reducción se han deconvolucionado en tres contribuciones: i) a baja temperatura (T_A) se atribuye al proceso de reducción de las partículas aisladas de CuO que interaccionan con el CeO₂, ii) a temperaturas medias (T_B), las partículas de CuO están altamente dispersas y en contacto con el CeO₂ y, iii) a temperatura más elevada (T_C), las partículas de CuO de mayor tamaño interaccionan débilmente con el CeO₂ [25]. Además, es difícil distinguir consumos de hidrógeno que pudieran asociarse a la reducción del

óxido de cerio(IV), ya que aparecen a mayores temperaturas, aunque no se pueden descartar cierto solapamiento entre ambos procesos.

Los perfiles de reducción muestran que el pico T_c es mayoritario en todos los catalizadores, excepto en el caso del catalizador con menor contenido en cobre (Cu-CeO₂-0.2), el cual es más fácil de reducir, probablemente debido a que presenta una mayor dispersión de las partículas de cobre en comparación con los catalizadores con una carga más elevada.

En la *Tabla 5.2.1* se recogen los datos obtenidos a partir de las curvas TPR-H₂ para el CuO másico y los catalizadores de Cu-CeO₂-x. El consumo de H₂ es ligeramente superior al valor teórico, lo que se puede atribuir al solapamiento entre el proceso de reducción de las partículas de CuO a Cu⁰ y la reducción del Ce(IV) superficial [24]. Por otra parte, las relaciones atómicas obtenidas por análisis de Fluorescencia de rayos X (TXRF) son cercanos a los valores teóricos usados en el proceso de síntesis de estos catalizadores.

Tabla 5.2.1. Datos de TPR-H₂ para el Cu y para los catalizadores Cu-CeO₂-x

Catalizadores	Relación atómica Cu/Ce	T _{A max} (°C)	T _{B max} (°C)	T _{C max} (°C)	H ₂ teórico (μmol g ⁻¹)	H ₂ consumido (μmol g ⁻¹)
Cu-CeO ₂ -0.2	0.15	125	150	168	1061	1334
Cu-CeO ₂ -0.4	0.3	118	141	173	1964	2257
Cu-CeO ₂ -1.0	0.81	110	147	190	3976	4666
Cu-CeO ₂ -2.5	2.75	143	172	209	6741	7537
Cu-CeO ₂ -6.0	6.49	163	191	217	9240	9504
Cu		-	187	254	12562	12601

Teniendo en cuenta estos perfiles de reducción, se ha considerado una temperatura de reducción de 250°C para los catalizadores de Cu-CeO₂-x y de 300°C para los ensayos con Cu y CeO₂ másicos.

5.2.2 Difracción de Rayos X

Los precursores de los catalizadores, antes de su reducción para generar la fase metálica, excepto el precursor de Cu, muestran señales de difracción bien definidas a $2\theta = 25.5, 33.4, 47.5, 56.5, 59.2$ y 61.6° , que se asignan a CeO_2 con estructura cúbica tipo fluorita (PDF-00-034-0394) [27]. Los picos de difracción se hacen más anchos y menos intensos a medida que aumenta el contenido de Cu, es decir, cuando disminuye la proporción de óxido de cerio (*Figura 5.2.3*). Para los catalizadores con más carga de Cu (Cu-CeO_2-6 y el $\text{Cu-CeO}_2-2.5$), se observan otros picos situados en $2\theta = 32.5, 35.5, 38.7, 48.8, 53.5, 58.3, 61.6, 66.2$ y 68.1° , asociados a la presencia del CuO cristalino (PDF 00-048-1548) [27].

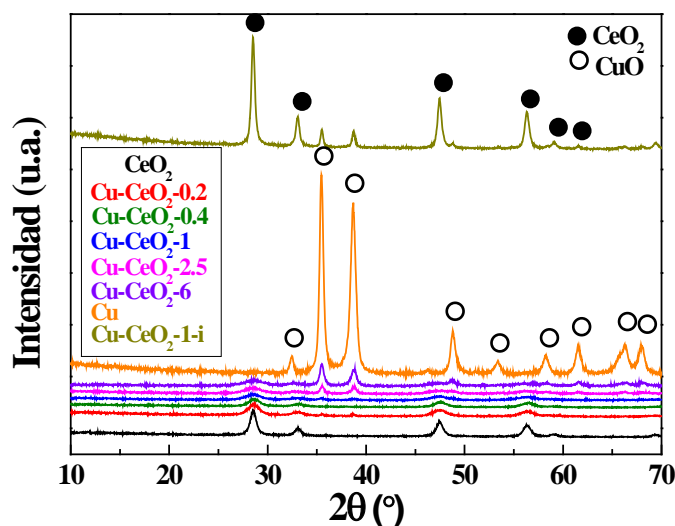


Figura 5.2.3. DRX para los precursores de los catalizadores

Los tamaños de partículas del CeO_2 y CuO se determinaron mediante la ecuación de Williamson-Hall [28], y los datos revelan que el tamaño de cristal de CeO_2 es muy pequeño en todos los casos (*Tabla 5.2.2*). Sin embargo, el tamaño de los cristallitos de CuO se incrementa conforme lo hace la cantidad de Cu

incorporada al catalizador. La ecuación de Williamson-Hall no permite resolver el tamaño de cristal para el catalizador Cu-CeO₂-0.2, ya que no se distinguen las señales de difracción en su correspondiente difractograma. Los datos reflejan un tamaño de partícula que oscila entre 3.9 y 11.9 nm para el CeO₂ y entre 6 y 41 nm para el CuO.

Tabla 5.2.2. Tamaños medios de cristalitas para los precursores de los catalizadores y después de su reducción

Catalizadores	Tamaño del cristal (nm)			
	Precursores		Reducidos	
	CeO ₂	CuO	CeO ₂	Cu ⁰
CeO ₂	11.9	-	12.2	-
Cu-CeO ₂ -0.2	6.3	-	6.6	-
Cu-CeO ₂ -0.4	6.4	6	6.0	12
Cu-CeO ₂ -1.0	4.9	16	4.8	19
Cu-CeO ₂ -2.5	4.5	21	5.2	37
Cu-CeO ₂ -6.0	3.9	39	4.8	40
CuO	-	41	-	69

Los difractogramas de los catalizadores reducidos (*Figura 5.2.4*) presentan picos asociados al CeO₂ con valores de tamaño de cristal similares a los obtenidos antes de la reducción (precursores) (*Tabla 5.2.2*), lo que demuestra la estabilidad del CeO₂ durante el proceso de reducción. Los picos asociados al CuO no se detectan en los difractogramas, lo que corrobora que el precursor de cobre se ha reducido completamente, como se puede inferir de la aparición de nuevas señales de difracción a $2\theta = 43.4$ y 50.5° que se asignan a cobre metálico (Cu⁰) [27].

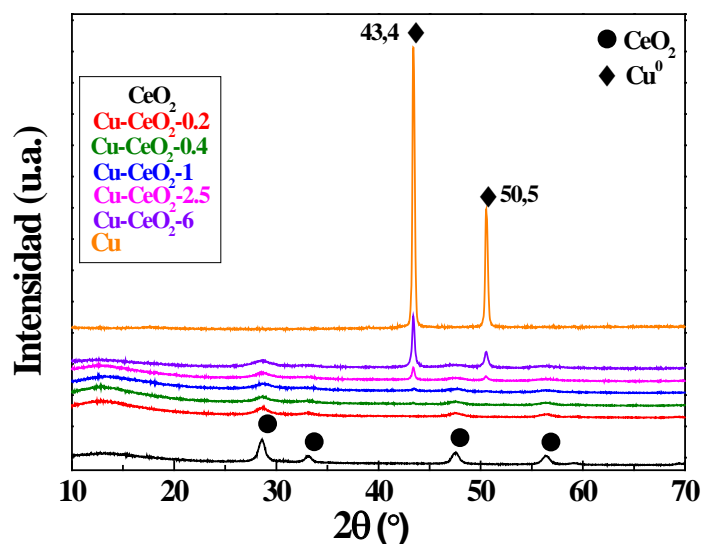


Figura 5.2.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos

Sin embargo, mientras el CeO_2 mantiene su tamaño de cristal después del proceso de reducción, el Cu^0 incrementa el tamaño de partícula en comparación a sus precursores, lo que apuntaría a un proceso de sinterización durante la reducción, pero esta tendencia no se observa para todos los catalizadores.

5.2.3 Adsorción-desorción de N_2

Las propiedades texturales de los catalizadores $\text{Cu-CeO}_2\text{-x}$ se estimaron a partir de sus isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C (Figura 5.2.5). Basándonos en la clasificación de la IUPAC, el catalizador de CeO_2 presenta una isoterma de Tipo IV típica de materiales mesoporosos, mientras que cuando se adiciona Cu, las isothermas van evolucionando a Tipo II, características de los materiales macroporosos [29]. Además, se puede observar que todas las isothermas presentan un ciclo de histéresis de Tipo H3, lo que sugiere la existencia de poros originados por agregación de partículas [30].

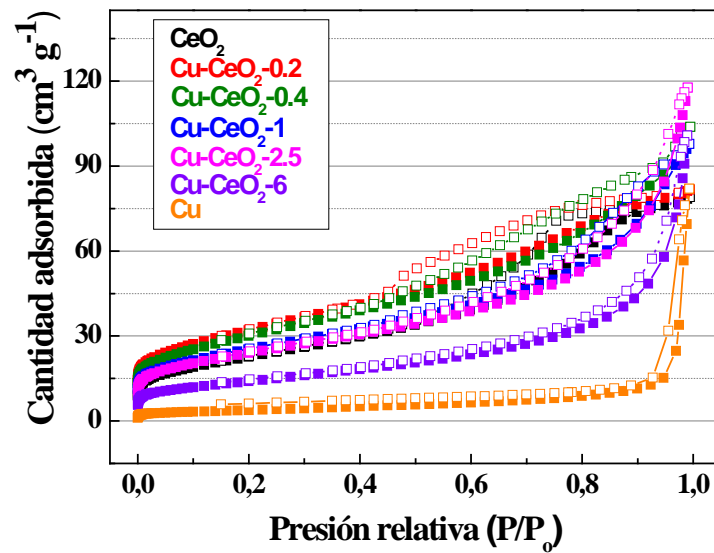


Figura 5.2.5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los distintos catalizadores

Las distribuciones de tamaños de poro (Figura 5.2.6), estimadas por el método DFT, indican la ausencia de microporos, atribuyéndose la porosidad únicamente al espacio inter-particular, principalmente en los catalizadores con partículas de cobre más pequeñas.

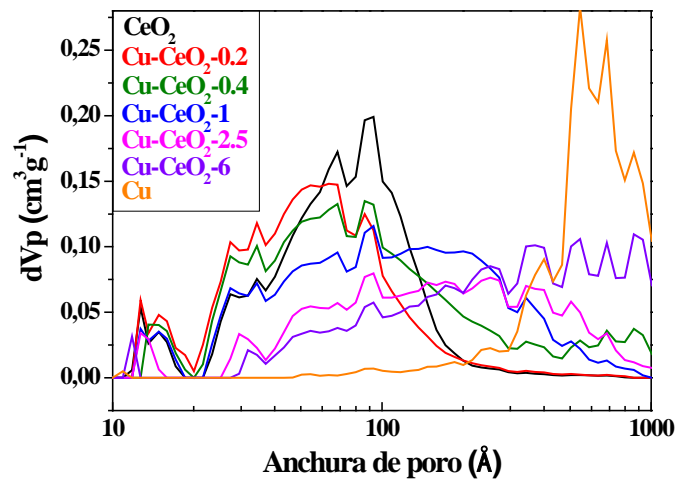


Figura 5.2.6. Distribución de poros estimado por el método DFT

Como se aprecia en la *Figura 5.2.6*, el CeO_2 muestra una distribución de tamaños de poro relativamente homogénea, en comparación al resto de catalizadores, con un máximo a 8.5 nm, lo que confirma su mesoporosidad. Además, se observa que la incorporación de Cu origina distribuciones de tamaños más heterogéneas.

Al aumentar el contenido en Cu, el incremento de los tamaños de las partículas de cobre metálico hace que se reduzca el espacio entre partículas y por tanto disminuyen los valores de S_{BET} (*Tabla 5.2.3*) [31]. Los catalizadores presentan superficies específicas que oscilan entre los 50.3 y 115.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Tabla 5.2.3. Propiedades texturales de los catalizadores Cu-CeO₂-x

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamaños cristalitas Cu metálico (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CeO ₂	82.4	-	0.122
Cu-CeO ₂ -0.2	115.2	2.4	0.126
Cu-CeO ₂ -0.4	108.8	7.7	0.161
Cu-CeO ₂ -1.0	91.1	14.2	0.151
Cu-CeO ₂ -2.5	86.4	28.4	0.182
Cu-CeO ₂ -6.0	50.3	43.9	0.155
CuO	13.7	969	0.126

5.2.4 Superficie metálica de los catalizadores

La superficie asociada al cobre metálico superficial de los catalizadores se ha estimado mediante valoración con N_2O (*Tabla 5.2.4*).

Tabla 5.2.4. Valores obtenidos mediante valoración con N₂O

Catalizador	Superficie metal (m ² _{Cu} g ⁻¹ _{cat})	Superficie metal (m ² _{Cu} g ⁻¹ _{Cu})
CeO ₂	-	-
Cu-CeO ₂ -0.2	18.9	277
Cu-CeO ₂ -0.4	11.1	87.4
Cu-CeO ₂ -1.0	14.2	47.3
Cu-CeO ₂ -2.5	11.4	23.7
Cu-CeO ₂ -6.0	10.6	15.3
CuO	0.7	0.7

Los datos indican que la superficie metálica está relacionada con el contenido de Cu, decayendo los valores desde 18.9 m²_{Cu} g⁻¹_{cat}, para el catalizador Cu-CeO₂-0.2, hasta 0.7 m²_{Cu} g⁻¹_{cat} para el catalizador CuO. Así, se puede concluir que la superficie metálica y la dispersión de la fase metálica disminuyen al incrementarse el contenido en cobre de los catalizadores.

5.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La información obtenida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de la región Cu 2*p* indica la existencia de varias contribuciones: a energías de ligadura de 932.0-932.5 eV se asocia con especies de cobre reducidas (Cu⁰ y/o Cu⁺), y a 934.3-934.6 eV se observa una contribución más débil que nos indica la presencia de Cu²⁺, por tanto, cabe la posibilidad de que puedan existir especies de CuO sin reducir (*Figura 5.2.7 (A)*). Esto puede atribuirse a diferentes razones: la temperatura de reducción usada no haya sido lo suficientemente alta, las muestras se han oxidado superficialmente con aire al manipularlas o que las especies de Cu⁰ se hayan reoxidado por la presencia del CeO₂. Finalmente, la banda situada a mayor energía de ligadura (940-945 eV) es el típico satélite *shake-up* de especies divalentes, como el Cu²⁺ [32].

Como se ha comentado previamente, para poder discernir entre Cu^0 y Cu^+ es necesario recurrir a la línea Auger del Cu_{LMN} (Figura 5.2.7 (B)). Los datos obtenidos nos indican la existencia de Cu^+ (919.0 eV) y Cu^0 (916.0 eV), demostrando la coexistencia de ambas formas reducidas de Cu.

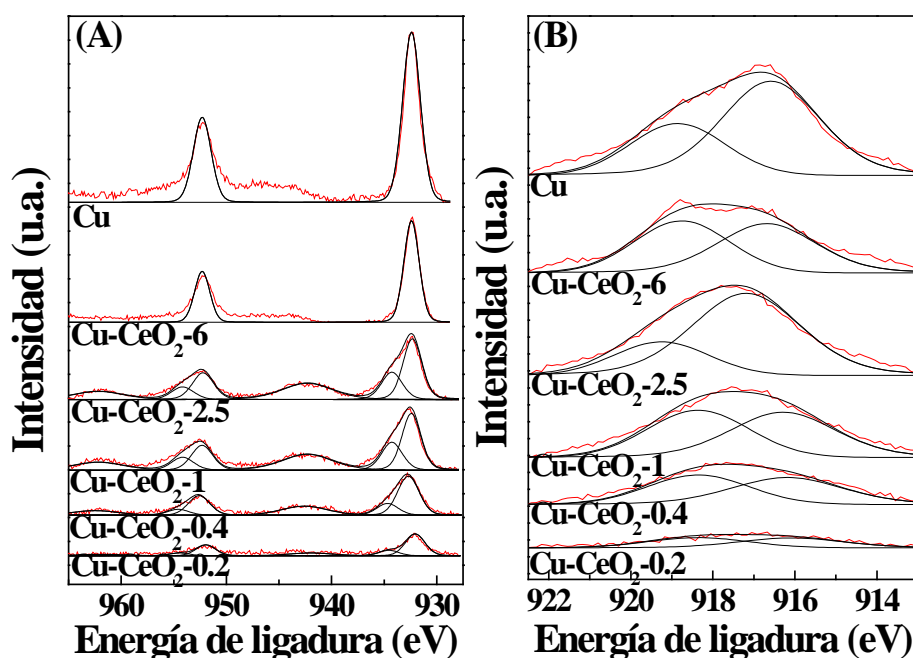


Figura 5.2.7. (A) Espectro del nivel Cu 2p y (B) Señal Auger Cu_{LMN} para los catalizadores Cu-CeO_{2-x}

El espectro en la región del Ce 3d (Figura 5.2.8) es bastante complejo, típico de este elemento químico, y se puede deconvolucionar en 6 contribuciones: v , u ($\text{Ce } 3d^1 4f^0 \text{ O } 2p^4$), v'' , u'' ($\text{Ce } 3d^1 4f^1 \text{ O } 2p^5$) y v''' , u''' (estado final de $\text{Ce } 3d^1 4f^0 \text{ O } 2p^6$) asignadas al estado final del Ce^{4+} y 4 contribuciones v^0 , u^0 ($\text{Ce } 3d^1 4f^0 \text{ O } 2p^5$) y v^1 , u^1 ($\text{Ce } 3d^1 4f^1 \text{ O } 2p^6$) asignadas al Ce^{3+} como consecuencia de la hibridación entre los 4 niveles Ce 3d y los estados del O 2p, demostrando así que Ce^{3+} y Ce^{4+} coexisten en todos los catalizadores [33].

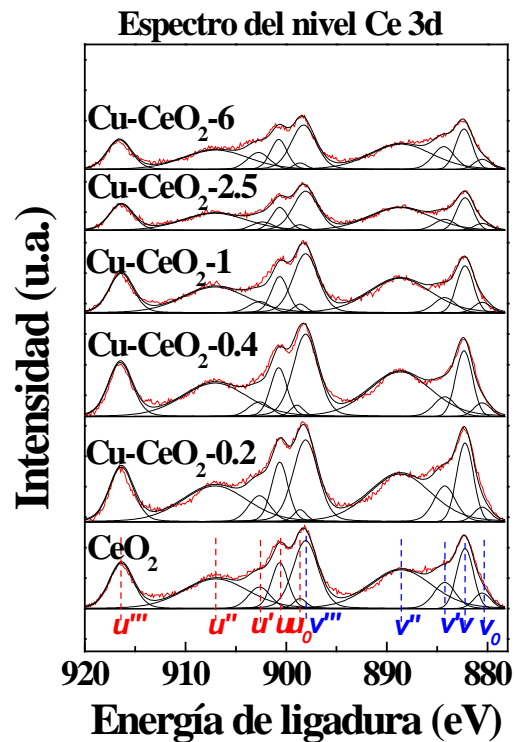


Figura 5.2.8. Espectros Ce 3d para los catalizadores Cu-CeO_{2-x}

En la *Tabla 5.2.5* se recogen los valores de las energías de ligadura, así como diferentes relaciones molares superficiales de los catalizadores reducidos. En general, la relación molar Cu⁺/Cu⁰ muestra valores cercanos a 1, lo que nos indica la coexistencia de estos dos estados de oxidación del cobre sobre la superficie del catalizador. Las bajas relaciones molares Ce³⁺/Ce⁴⁺ refleja que el estado de oxidación principal del cerio es +IV. Las relaciones molares superficiales Cu/Ce presentan valores similares a los teóricos para catalizadores con un bajo contenido de cobre. Sin embargo, los catalizadores con mayor contenido en Cu exhiben relaciones atómicas Cu/Ce superficiales inferiores a los valores teóricos, lo que está de acuerdo con la existencia de mayores tamaños de partículas de cobre metálico, de tal forma que parte del cobre presente en el

interior de estas partículas queda sin detectar debido al limitado poder de penetración (2-3 nm) de la radiación X empleada en el análisis por XPS.

Tabla 5.2.5. Datos de XPS para los catalizadores CuCeO_{2-x}

Catalizador	Cu 2p _{3/2} (eV)	Cu ⁺ /Cu ⁰	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Cu/Ce	Cu/C
CeO ₂	-	-	0.31	-	-
Cu-CeO ₂ -0.2	932.0 934.5	0.98	0.24	0.18	0.14
Cu-CeO ₂ -0.4	932.5 934.6	0.99	0.20	0.36	0.29
Cu-CeO ₂ -1.0	932.4 934.6	0.96	0.19	0.76	0.47
Cu-CeO ₂ -2.5	932.6 934.3	1.02	0.20	1.10	0.63
Cu-CeO ₂ -6.0	932.3 934.3	0.95	0.30	1.06	0.71
CuO	932.4	1.56	-	∞	0.83

5.2.6 Actividad catalítica

Tras la caracterización de los catalizadores de Cu/CeO₂ sintetizados por el método de coprecipitación, se evaluaron en la reacción de hidrogenación de furfural en fase gas usando una disolución de furfural en ciclopentilmetil éter (5 vol% FUR).

5.2.6.1. Influencia de la relación molar Cu/Ce

En primer lugar, se estudió la influencia de la relación molar Cu/Ce, alimentando furfural al 5% en volumen durante 5 h de reacción, a 190°C, con una masa de catalizador de 150 mg y un flujo de hidrógeno de 10 ml/min (*Figura 5.2.9*).

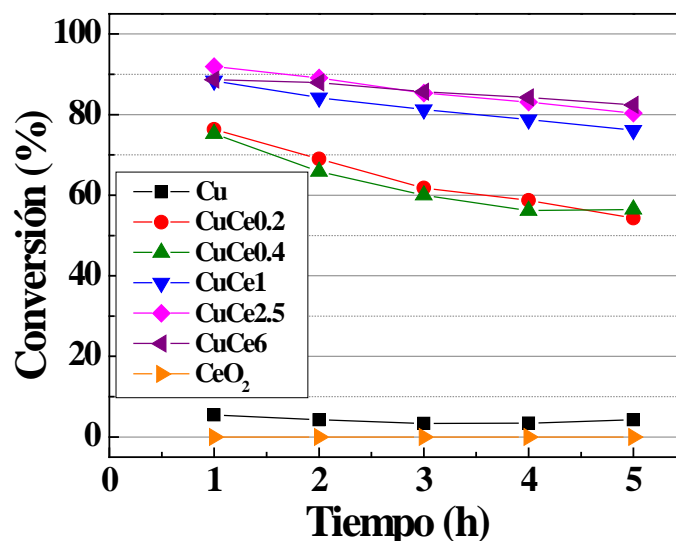


Figura 5.2.9. Conversión de furfural para los catalizadores Cu-CeO_{2-x}.
(Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; T: 190 °C; Flujo de H₂: 10 ml min⁻¹; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h⁻¹)

Los datos catalíticos demuestran que los catalizadores Cu-CeO_{2-x} son mucho más activos que el Cu⁰ y CeO₂ mássicos, lo que confirma la importancia de soportar las especies de Cu⁰ sobre óxidos inorgánicos como el CeO₂. Así, no sólo se incrementa la superficie de la fase metálica, sino que la interacción metal-soporte puede modificar la densidad electrónica sobre la superficie de la fase activa, y repercutir en el comportamiento catalítico [15, 19, 34, 35]. La presencia del CeO₂ aumenta la movilidad del oxígeno, favoreciendo la reducibilidad de la fase metálica a menor temperatura. Este hecho, junto al pequeño tamaño de cristal y la alta dispersión alcanzada por el método de coprecipitación, hace que los catalizadores sean muy activos en la hidrogenación de furfural en fase gas.

En la *Figura 5.2.9* también se observa que la conversión inicial (extrapolando a tiempo cero) es próxima al 100% para los catalizadores Cu-CeO_{2-x} con mayor contenido en cobre, mientras que los otros catalizadores

presentan valores ligeramente inferiores. En todos los casos, tras 5 h de reacción, se observa una ligera desactivación, más evidente en los catalizadores con menor relación molar Cu/Ce (Cu-CeO₂-0.2 y Cu-CeO₂-0.4), con valores de conversión del 55% tras 5 h de TOS, a 190°C. Sin embargo, los catalizadores con mayor relación molar Cu/Ce, es decir, con mayor contenido en cobre, son más resistentes a la desactivación, con conversiones de furfural superiores al 75% después de 5 h. Esto demuestra que los catalizadores con menor tamaño de partícula sufren una desactivación más pronunciada.

En relación a los productos de reacción, sólo se detectaron alcohol furfúrico y 2-metilfurano (Figura 5.2.10).

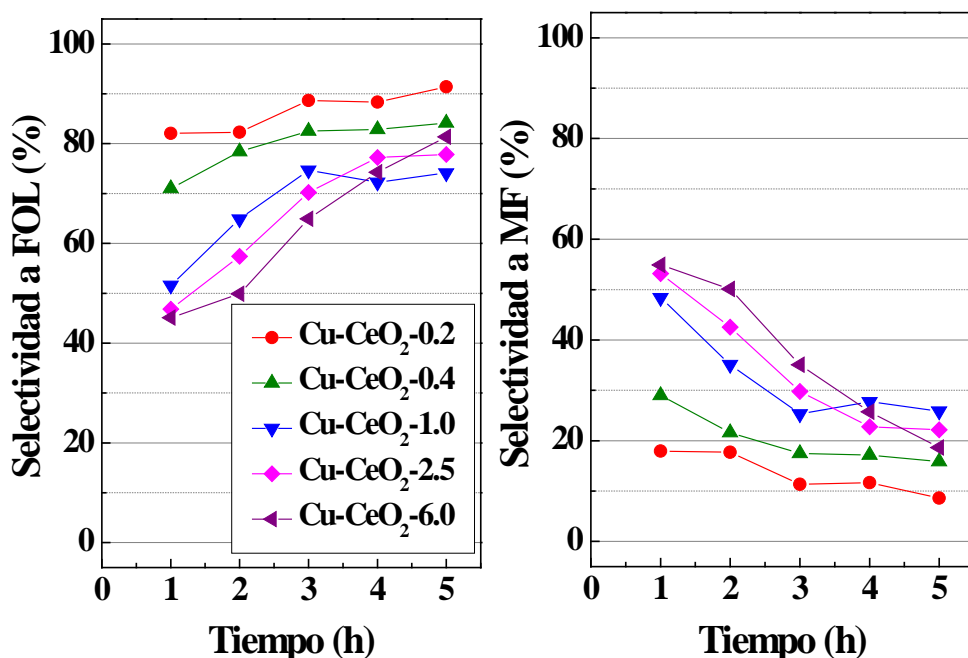
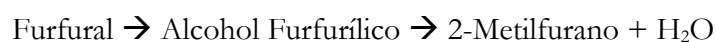


Figura 5.2.10. Selectividad a FOL y 2-MF en la reacción de hidrogenación de FUR para los catalizadores Cu-CeO₂-x. (Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; T: 190 °C; Flujo de H₂: 10 ml min⁻¹; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h⁻¹)

La selectividad a 2-metilfurano va disminuyendo conforme se incrementa la selectividad a alcohol furfurílico. Esta evolución de la selectividad puede explicarse de nuevo considerando que los sitios más hidrogenantes, responsables de la formación de MF, se van desactivando por la formación de residuos carbonosos, o bien debido a su reacción con el H₂O formada como subproducto en el proceso de hidrogenólisis de FOL a 2-metilfurano, de acuerdo con la secuencia de hidrogenación:



El mayor rendimiento en alcohol furfurílico (67%) se alcanza con el catalizador con mayor contenido en Cu (Cu-CeO₂-6), aunque los catalizadores con menor carga de Cu (Cu-CeO₂-0.2 y Cu-CeO₂-0.4) son más selectivos a alcohol furfurílico, pero su menor conversión hace que el rendimiento sea del 50% después de 5 horas de reacción a 190°C. Este comportamiento catalítico se puede explicar por la existencia de dos tipos de centros activos, donde los más hidrogenantes conducen a la hidrogenación de furfural a 2-metilfurano y otros con menor capacidad de hidrogenación que favorecen la formación del alcohol furfurílico, pudiendo desactivarse los primeros por la formación de depósitos carbonosos [20]. También se puede dar otra explicación que implicaría la existencia de un solo tipo de centros activos en los que se produce las reacciones de forma consecutiva, de furfural a alcohol furfurílico y desde éste a 2-metilfurano, donde la desactivación por sinterización o formación de depósitos carbonosos podría dificultar la conversión de alcohol furfurílico a 2-metilfurano [13].

Tras estas reacciones, los catalizadores usados se recuperaron y se conservaron en un disolvente inerte, para su posterior caracterización por DRX y XPS. La técnica de difracción de rayos X (*Tabla 5.2.6*) refleja cómo el tamaño

de las partículas de CeO_2 y Cu^0 sufre un aumento con respecto al catalizador fresco, siendo más notable para los catalizadores con menor contenido de cobre, aunque para el catalizador $\text{Cu-CeO}_2\text{-0.2}$ siguen sin verse las reflexiones asociadas al Cu metálico. Este hecho se puede justificar con los datos de TPR- H_2 , ya que la temperatura de reducción es muy próxima a la de reacción, lo que favorecería la aglomeración de la fase activa y, por consiguiente, la pérdida de centros activos en el transcurso de la reacción.

Tabla 5.2.6. Tamaño de cristalitas de CeO_2 y Cu^0 para los distintos catalizadores frescos y después de la reacción

Catalizadores	Tamaño del cristal (nm)			
	Frescos		Usados	
	CeO_2	Cu^0	CeO_2	Cu^0
CeO_2	12.2	-	11.8	-
$\text{Cu-CeO}_2\text{-0.2}$	6.6	-	7.0	-
$\text{Cu-CeO}_2\text{-0.4}$	6.0	12	6.8	54.5
$\text{Cu-CeO}_2\text{-1.0}$	4.8	19	6.7	62.6
$\text{Cu-CeO}_2\text{-2.5}$	5.2	37	6.5	53.7
$\text{Cu-CeO}_2\text{-6.0}$	4.8	40	6.0	54.6
CuO	-	69	-	166.8

Los catalizadores usados también se analizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (Tabla 5.2.7). Los espectros de la región $\text{Cu } 2p$ continúan evidenciando la coexistencia de especies reducidas de cobre (Cu^0 y Cu^+), aunque la contribución de Cu^+ ha aumentado respecto a los catalizadores frescos, lo que indica la oxidación superficial de los catalizadores durante el proceso catalítico. Respecto al Ce, las relaciones atómicas $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ apenas varían durante la reacción, lo que confirma la alta estabilidad del cerio.

El estudio de la región C 1s revela la presencia de especies carbonosas en la superficie de los catalizadores. Este hecho se hace más pronunciado para los catalizadores con mayor cantidad en cobre. No obstante, la mayor superficie metálica de estos catalizadores puede hacerlos más resistentes al proceso de desactivación.

Tabla 5.2.7. Datos de XPS para los catalizadores CuCeO_{2-x} usados y frescos (entre paréntesis)

Catalizador	Cu 2p _{3/2} (ev)	Cu ⁺ /Cu ⁰	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Cu/Ce	Cu/C
CeO ₂	-	-	0.31 (0.31)	-	-
Cu-CeO _{2-0.2}	932.1 934.2	5.00 (0.98)	0.24 (0.24)	0.24 (0.18)	0.07 (0.14)
Cu-CeO _{2-0.4}	932.1 934.0	5.00 (0.99)	0.22 (0.20)	0.40 (0.36)	0.11 (0.29)
Cu-CeO _{2-1.0}	932.4 934.2	5.00 (0.96)	0.32 (0.19)	0.73 (0.76)	0.25 (0.47)
Cu-CeO _{2-2.5}	932.1 934.4	3.57 (1.02)	0.23 (0.20)	1.35 (1.10)	0.38 (0.63)
Cu-CeO _{2-6.0}	932.1 934.2	2.38 (0.95)	0.21 (0.30)	0.98 (1.06)	0.31 (0.71)
CuO	932.4	1.85 (1.56)	-	∞	0.27 (0.83)

En base a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se eligió el catalizador Cu-CeO₂₋₆ para evaluar la influencia de diferentes parámetros experimentales involucrados en el proceso de hidrogenación de furfural, ya que este catalizador ha mostrado la mayor conversión de furfural y además es más resistente a la desactivación.

5.2.6.2. Influencia de la temperatura de reacción

En primer lugar, se ha evaluado la influencia de la temperatura de reacción en el intervalo entre 170 y 210°C (*Figura 5.2.11*), ya que a temperaturas más altas estaríamos muy próximos a la temperatura de reducción de los catalizadores (250°C), y podría favorecerse la sinterización de la fase activa. Los resultados muestran que la conversión de furfural se incrementa con la temperatura, lo que está de acuerdo con el carácter endotérmico de esta reacción de hidrogenación [14]. Así, la conversión aumenta desde un 21%, tras 5 horas de reacción, a 170°C, hasta un 83% cuando la reacción transcurre a 190-210°C.

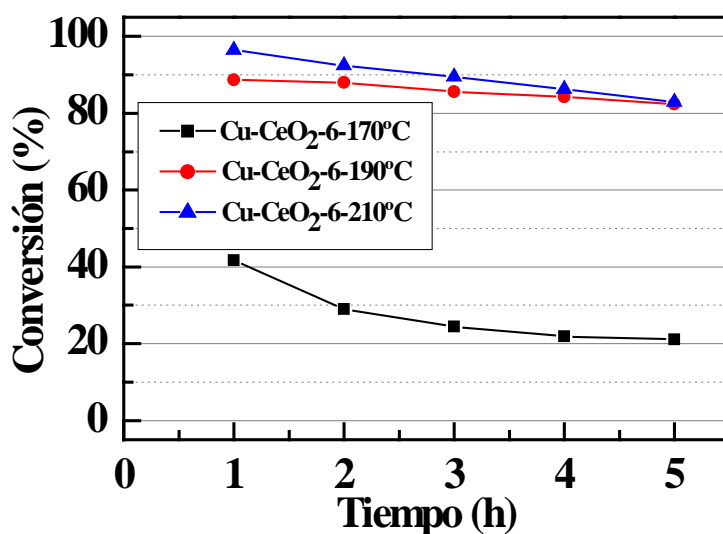


Figura 5.2.11. Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de furfural, con el catalizador Cu-CeO₂-6.0

El rendimiento en 2-metilfurano también se incrementa con la temperatura de reacción, siendo el producto mayoritario a 210°C, aunque en todos los casos disminuye con el tiempo de reacción (*Figura 5.2.12*). Así, los rendimientos en 2-MF aumentan desde un 4.3 al 43% al pasar desde 170°C a 210°C, tras 5 h de reacción. Por otro lado, el rendimiento máximo hacia alcohol

furfurílico se alcanza a 190°C, con un valor del 67% tras 5 h de reacción. Además, la disminución del rendimiento en 2-metilfurano viene asociada con un mayor rendimiento hacia alcohol furfurílico, lo que parece corroborar que los centros implicados en la reacción de hidrogenólisis de FOL a 2-MF tienden a sufrir una rápida desactivación.

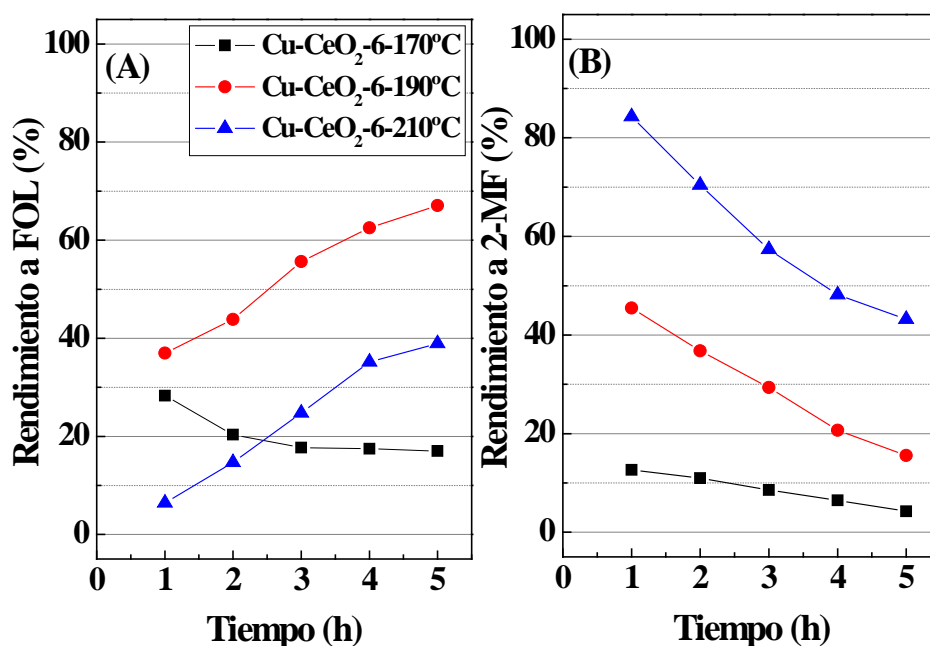


Figura 5.2.12. Influencia de la temperatura de reacción para el catalizador Cu-CeO₂-6.0 sobre el rendimiento en (A) alcohol furfurílico y (B) 2-metilfurano

Los difractogramas de rayos X para el catalizador de Cu-CeO₂-6.0, usado a diferentes temperaturas de reacción, muestran picos de difracción similares a los obtenidos para el catalizador fresco, con tamaños medios de cristalitas de Cu⁰ entre 50 y 57 nm (*Figura 5.2.13*). Este hecho podría descartar la sinterización de las especies de Cu⁰ activas durante la reacción de hidrogenación de furfural como causa de la desactivación, ya que el incremento de los tamaños para altas cargas de cobre es pequeño (*Tabla 5.2.6*).

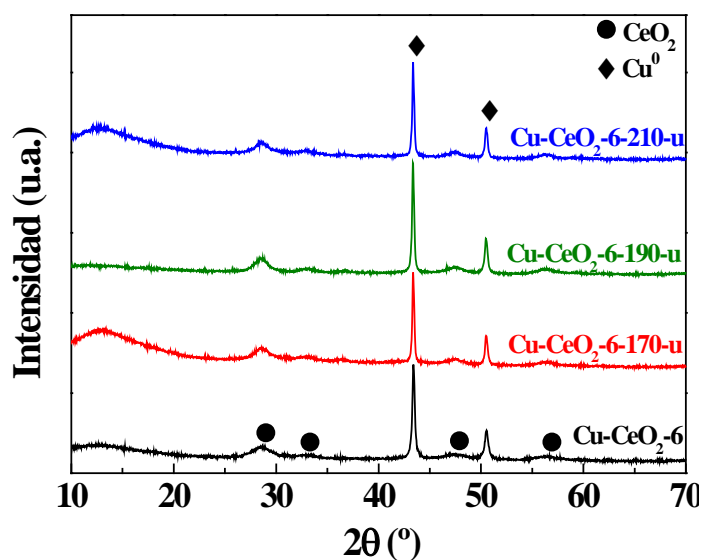


Figura 5.2.13. Difractogramas de rayos X para el catalizador Cu-CeO₂-6 a distintas temperaturas de reacción

Además, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la región del Cu *2p* refleja la estabilidad del catalizador Cu-CeO₂-6 (Figura 5.2.14), ya que presenta espectros similares al del catalizador fresco. Con respecto a la señal Auger, se puede afirmar que el catalizador tras catálisis está casi totalmente oxidado, puesto que la señal asociada al Cu⁺ (916 eV) es mucho más intensa que la del Cu⁰ a 919 eV.

Las relaciones atómicas superficiales Cu/Ce disminuyen de 1.06 a 0.92 cuando se trabaja a una temperatura de 210°C, y la relación Cu/C también sufre una pequeña disminución. Esto puede atribuirse a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador.

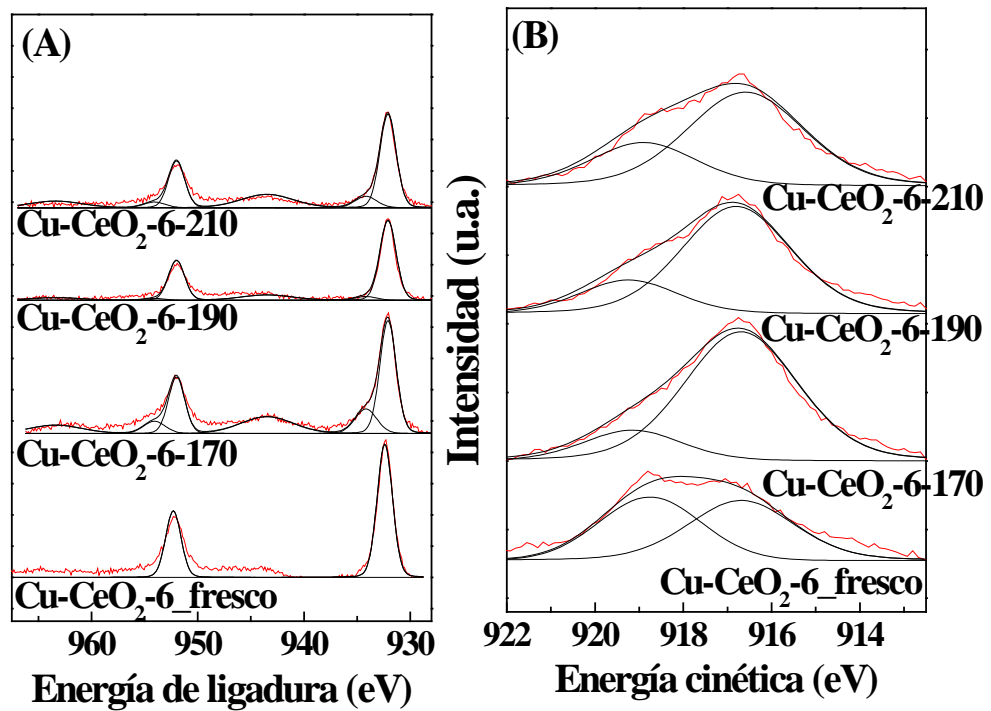


Figura 5.2.14. (A) Espectros Cu 2p y (B) señales Auger del Cu_{LMM} para el catalizador Cu-CeO₂-6.0 fresco y usado a diferentes temperaturas

5.2.6.3. Influencia del flujo de hidrógeno

Por otro lado, también se estudió la influencia del flujo de H₂, que permite variar el tiempo de contacto de las moléculas de FUR con la superficie del catalizador.

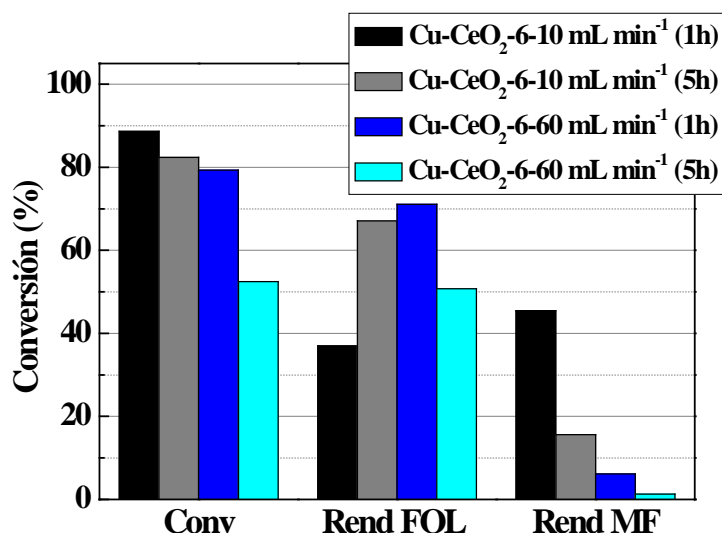


Figura 5.2.15. Influencia del flujo de hidrógeno en el catalizador Cu-CeO₂-6.0. (Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; T: 190 °C; Flujo de H₂: 10 ml min⁻¹; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h⁻¹)

Se observa que la conversión de furfural, cuando el flujo de H₂ es bajo, es decir cuando el tiempo de contacto es mayor, apenas se modifica con el tiempo de reacción (*Figura 5.2.15*). Sin embargo, cuando el tiempo de contacto disminuye (flujo de 60 ml min⁻¹), la conversión decrece y el catalizador sufre una desactivación más pronunciada. De este modo, los datos obtenidos reflejarían que un aumento del tiempo de contacto favorece que las moléculas de furfural puedan adsorberse más fácilmente en los centros activos, donde tiene lugar la reacción de hidrogenación de furfural. En relación a los rendimientos a FOL y MF, como era de esperar, menores tiempos de contacto favorecen la formación de FOL, por lo que apenas se produce desactivación del catalizador. Anteriormente se ha comentado que la desactivación se asocia al proceso de hidrogenólisis de FOL a MF, donde el agua producida pudiera ser responsable de la desactivación de los sitios metálicos con mayor capacidad hidrogenante.

5.2.6.4. Influencia del porcentaje de furfural alimentado

Por último, se estudió la influencia del porcentaje de furfural alimentado con el catalizador Cu-CeO₂-6.0 (Figura 5.2.16). Los datos obtenidos muestran que, a medida que se incrementa el contenido de furfural en el alimento, la conversión disminuye ligeramente.

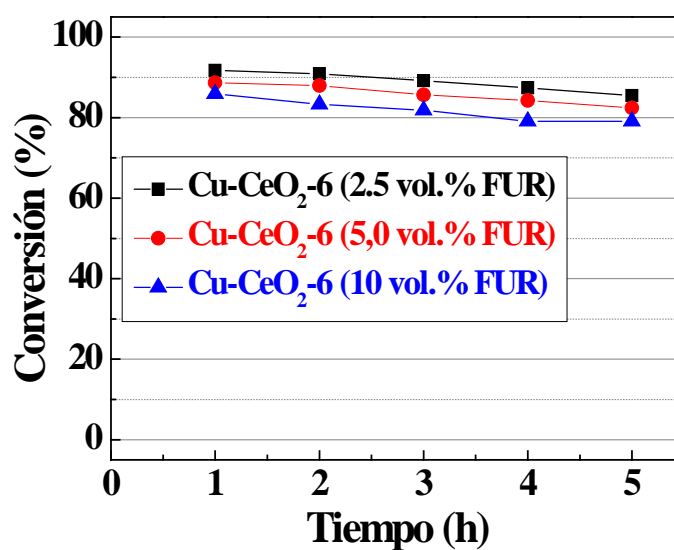


Figura 5.2.16. Influencia de la alimentación en la conversión de furfural con el catalizador Cu-CeO₂-6.0. (Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; T: 190 °C; Flujo de H₂: 10 ml min⁻¹; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h⁻¹)

En la Figura 5.2.17 se puede observar cómo los rendimientos en alcohol furfurílico y 2-metilfurano se ven afectados cuando se modifica el porcentaje de FUR en el alimento. Así, cuanto mayor es la concentración de furfural, el rendimiento hacia 2-metilfurano disminuye, lo cual viene acompañado por un incremento del rendimiento a alcohol furfurílico. Este puede explicarse por la desactivación de los centros activos responsables de la formación de 2-

metilfurano, además del hecho de que un aumento de la concentración de furfural hace que la competencia por los centros activos favorezca su hidrogenación a FOL, mientras que no permite un tiempo de residencia suficiente de las moléculas de FOL para sufrir reacciones de hidrogenólisis. Además, como los calores de adsorción son $FUR = 12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $FOL = 6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $MF = 3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $H_2 = 13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, y $H_2O = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, se ha propuesto que las moléculas de H_2 y FUR son fuertemente adsorbidas en sitios activos similares, por lo que se favorece la reacción de formación de FOL. Por otro lado, el H_2O formada en el proceso de hidrogenólisis puede competir con FUR y H_2 en sitios activos similares, ya que su calor de adsorción es similar, lo que dificultaría la conversión de FOL a MF. Por ello, el rendimiento a FOL va aumentando y el MF disminuyendo [14].

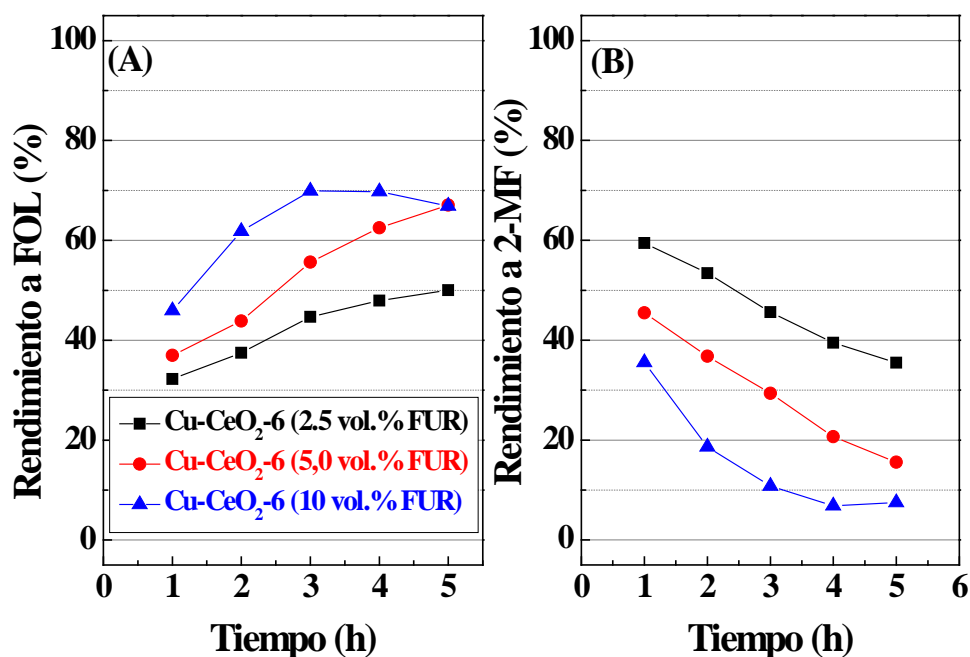


Figura 5.2.17. Influencia de la alimentación en el rendimiento en FOL y MF para el catalizador Cu-CeO₂-6.0. (Condiciones experimentales: m_{cat} : 150 mg; T: 190 °C; Flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} ; Flujo alimento: 2.3 mmol FUR h^{-1})

5.2.7 Conclusiones

Se ha sintetizado una serie de catalizadores basados en cobre incorporado a una matriz de óxido de cerio ($\text{Cu-CeO}_2\text{-x}$), con relaciones molares Cu/Ce entre 0.2 y 6.0, mediante el método de coprecipitación, y se han evaluado en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa. Estos catalizadores exhiben una alta dispersión de la fase activa, como se puede deducir de su alta superficie metálica y de los pequeños tamaños de cristalitas. Todos los catalizadores han demostrado un excelente comportamiento catalítico y una alta estabilidad debido a la fuerte interacción metal-óxido de cerio, alcanzando una conversión de furfural del 83% con el mejor catalizador ($\text{Cu-CeO}_2\text{-6-0}$) después de 5 h de TOS, a una temperatura de reacción de 190°C. FOL y MF fueron los únicos productos detectados, siendo MF el producto principal a tiempos de reacción cortos, mientras que la selectividad a FOL aumenta en el transcurso de la reacción, proceso que puede explicarse por la formación de depósitos carbonosos sobre los sitios altamente hidrogenantes y la oxidación de la fase activa por el agua generada en la hidrogenólisis de FOL a MF. La caracterización físico-química de los catalizadores usados también revela que los tamaños promedio de cristales de CeO_2 y Cu^0 no sufren un aumento muy pronunciado respecto a los de los catalizadores frescos, lo que confirma la alta estabilidad de estas especies bajo las condiciones experimentales empleadas en el proceso catalítico, principalmente para catalizadores con mayor contenido de cobre, por lo que la desactivación por sinterización puede descartarse.

Bibliografía

- [1] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlogl, Relations between Synthesis and Microstructural Properties of Copper/Zinc Hydroxycarbonates, *European Journal of Chemistry*, 9 (2003) 2039-2052.
- [2] S. Wang, *Catalysis Letters*, 117 (2007) 62-65.
- [3] M. Savosta, V. Krivoruchko, I. Danilenko, V. Tarenkov, T. Konstantinova, A. Borodin, V. Varyukhin, Nuclear spin dynamics and magnetic structure of nanosized particles of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Physical Review B*, 69 (2004).
- [4] S. Park, O. Joo, K. Jung, H. Kim, S. Han, Development of ZnO/Al₂O₃ catalyst for reverse-water-gas-shift reaction of CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction) process, *Applied Catalysis a-General*, 211 (2001) 81-90.
- [5] S. Wang, Y. Zhang, H. Liu, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu-ZnO Composite Catalysts: Structural Requirements and Reaction Mechanism, *Chemistry-an Asian Journal*, 5 (2010) 1100-1111.
- [6] K. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.*, 87 (1987).
- [7] S. Murcia-Mascaros, R. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, J. Fierro, Oxidative methanol reforming reactions on CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors, *Journal of Catalysis*, 198 (2001) 338-347.
- [8] L. Alejo, R. Lago, M. Pena, J. Fierro, Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 162 (1997) 281-297.
- [9] C. Wagner, L. Gale, R. Raymond, 2-Dimensional chemical-state plots-standardized data set for use in identifying chemical-states by X-Ray photoelectron-spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 466-482.
- [10] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 5090-5099.
- [11] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble, N.S.R.D. Jr., Version 3.4 (Web version), <http://srdata.nist.gov/xps/>, in.
- [12] K. J. Zeitsch, *Sugar Series Vol. 13*, Elsevier, The Netherlands, 2000., in.
- [13] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, J. Dumesic, J. Miller, C. Marshall, Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *J. Catal.*, 299 (2013) 336-345.
- [14] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena, D. Resasco, Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 1-13.
- [15] B. Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, B. Raju, K. Rao, A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 287-293.
- [16] B. Nagaraja, A. Padmasri, P. Seetharamulu, K. Reddy, B. Raju, K. Rao, A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route - Combination of furfural hydrogenation and

- cyclohexanol dehydrogenation, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 278 (2007) 29-37.
- [17] X. Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao, Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 233 (2002) 13-20.
- [18] L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi and K. Iwatani, *Appl. Catal., A*, 1998, 171, 117-122., in.
- [19] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. Raju, K. Rao, Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 265 (2007) 90-97.
- [20] R. Rao, A. Dandekar, R. Baker, M. Vannice, Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions, *Journal of Catalysis*, 171 (1997) 406-419.
- [21] D.E. Resasco, S. Sitthisa, J. Faria, T. Prasomsri, M.P. Ruiz, I.K.E. in: David Kubicka, *Heterogenous Catalysis in Biomass to Chemicals and -fuelds*, (2011).
- [22] D. Vargas-Hernandez, J. Rubio-Caballero, J. Santamaria-Gonzalez, R. Moreno-Tost, J. Merida-Robles, M. Perez-Cruz, A. Jimenez-Lopez, R. Hernandez-Huesca, P. Maireles-Torres, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 383 (2014) 106-113.
- [23] J. Cecilia, A. Arango-Diaz, V. Rico-Perez, A. Bueno-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, The influence of promoters (Zr, La, Tb, Pr) on the catalytic performance of CuO-CeO₂ systems for the preferential oxidation of CO in the presence of CO₂ and H₂O, *Catalysis Today*, 253 (2015) 115-125.
- [24] A. Arango-Diaz, J. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Nunez, J. Marrero-Jerez, J. Jimenez-Jimenez, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, Comparative study of CuO supported on CeO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and Ce_{0.8}Al_{0.2}O₂ based catalysts in the CO-PROX reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 4102-4108.
- [25] A. Martinez-Arias, A. Hungria, G. Munuera, D. Gamarra, Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream, *Applied Catalysis B-Environmental*, 65 (2006) 207-216.
- [26] P. Bera, K. Priolkar, P. Sarode, M. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, N. Lalla, Structural investigation of combustion synthesized Cu/CeO₂ catalysts by EXAFS and other physical techniques: Formation of a Ce_{1-x}Cu_xO₂-delta solid solution, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 3591-3601.
- [27] Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., in.
- [28] G. Williamson, W. Hall, X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.
- [29] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- [30] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.

- [31] V. P. Pakharukova , E. M. Moroz , D. A. Zyuzin , A. V. Ishchenko , L. Yu. Dolgikh, P.E. Strizhak, Structure of Copper Oxide Species Supported on Monoclinic Zirconia, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 28828-28835.
- [32] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronic Inc., (1995).
- [33] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S. Chan, Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy, *Surface Science*, 563 (2004) 74-82.
- [34] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, D. Duran-Martin, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 107-115.
- [35] 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, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 633-637.

6. Cu-SÍLICE MESOPOROSA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

6.1 Cu-sílice mesoporosa

El objetivo de este capítulo es desarrollar catalizadores metálicos de elevada área superficial por incorporación de diferentes cargas de cobre en una sílice mesoporosa (MS), mediante la complejación de cationes Cu^{2+} con los grupos amino de moléculas de dodecilamina, empleadas como agente director de la estructura mesoporosa. Los catalizadores se nombraron como xCu-MS, donde “x” corresponde al porcentaje en peso de Cu incorporado en la sílice, cuyos valores variaron entre el 2.5 y 20 wt.%. Una vez sintetizados, los materiales se calcinaron, y después se redujeron para obtener los catalizadores metálicos. Su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gas se ha comparado con otros catalizadores de cobre preparados por el método de impregnación a volumen incipiente.

6.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores reducidos se llevó a cabo por DRX. Todos los catalizadores muestran una amplia señal de difracción a $2\theta \approx 23\text{-}25^\circ$, característica de la sílice amorfa, ya que la sílice MS no exhibe orden cristalino (*Figura 6.1*). Los catalizadores con bajo contenido en cobre no presentan ningún pico de difracción; sin embargo, para contenidos más altos de cobre, se observan dos señales a 43.6 y 50.6° , asociados a la existencia de cristales de cobre metálico (Cu^0) (PDF 01-077-3038). La intensidad de estas señales se va incrementando a medida que lo hace la carga de cobre, lo que sugiere que los catalizadores con bajo contenido de cobre presentan un menor tamaño de partícula, por debajo de los límites de detección de la técnica de DRX, y una mayor dispersión en la sílice porosa.

En la *Figura 6.1 (B)* se representan los difractogramas a bajo ángulo, donde se observa que la señal de difracción localizada en torno a $2\theta \approx 2.5^\circ$ va desapareciendo como consecuencia de una pérdida del ordenamiento a largo alcance, para contenidos crecientes en cobre.

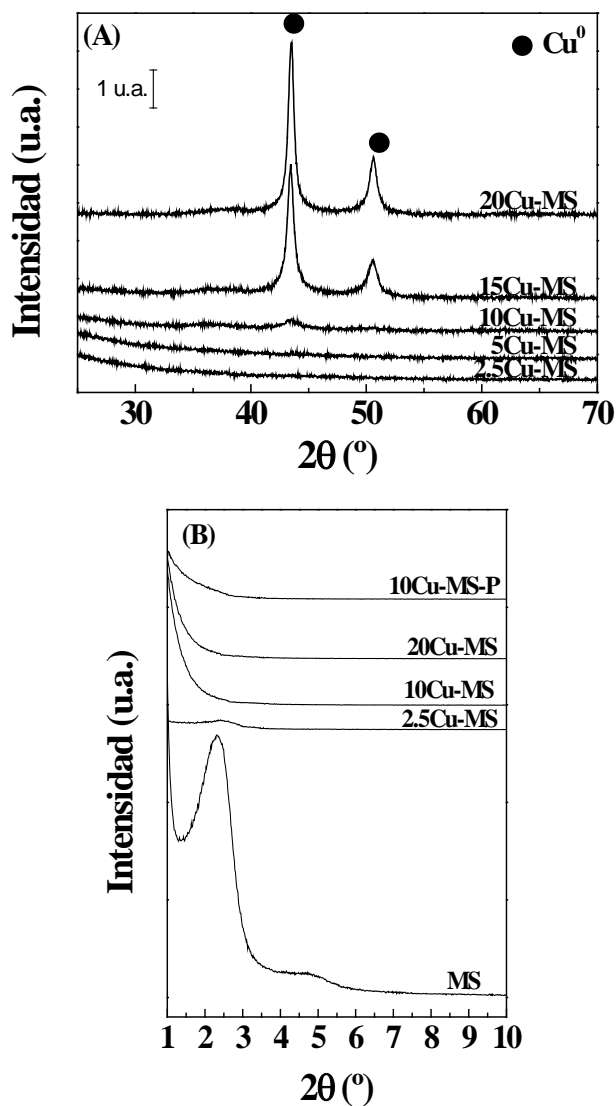


Figura 6.1. (A) Difractogramas de rayos X de la sílice mesoporosa MS y de los catalizadores de xCu-MS, reducidos a 300 °C: (A) alto ángulo y (B) bajo ángulo.

Para calcular el tamaño de los cristalitas de Cu^0 se ha empleado el pico de difracción más intenso localizado a $2\theta = 43.6^\circ$, aplicando la ecuación de Williamson-Hall [1] (Tabla 6.1). En el caso de los catalizadores con cargas de cobre más bajas (2.5Cu-MS y 5Cu-MS), el tamaño de partícula no se ha podido calcular debido a la ausencia de esta señal de difracción. A partir de una carga del 10 wt.% Cu, el tamaño de los cristalitas se incrementa de forma gradual hasta obtener un valor máximo de 16.6 nm para el catalizador 20Cu-MS.

Tabla 6.1. Valores promedio de los tamaños de cristalitas, calculados por la ecuación de Williamson-Hall (entre paréntesis, después de reacción)

Catalizador	Tamaño del cristal Cu^0 (nm)	Deformación (%)
2.5Cu-MS	-	-
5Cu-MS	-	-
10Cu-MS	8.2 (9.4)	0.570
15Cu-MS	13.9 (25.8)	0.634
20Cu-MS	16.6 (38.3)	0.522
10Cu-MS-P	35 (47.8)	0.043
10Cu-SiO ₂	40 (50.2)	0.126

El difractograma del catalizador 10Cu-MS se ha comparado con los de los catalizadores preparados por impregnación a volumen incipiente, pero con el mismo contenido en Cu (Figura 6.2) [2]. Los datos obtenidos revelan que el método de complejación en la etapa de síntesis conduce a catalizadores con picos de difracción más anchos y menos intensos, lo que resulta de una alta dispersión y menor tamaño de las partículas de cobre metálicas. La determinación del tamaño de los cristalitas de cobre revela un incremento en el tamaño de las partículas desde 8.2 nm para 10Cu-MS hasta 35 y 40 nm para los catalizadores de cobre sintetizados por impregnación (10Cu-MS-P y 10Cu-SiO₂, respectivamente). Estos datos reflejan que los catalizadores sintetizados por el método de complejación van a exhibir una mayor proporción de centros

metálicos disponibles. Además, este método de incorporación de la fase activa da lugar a mayores deformaciones en los límites de grano en comparación a los catalizadores sintetizados por el método de impregnación [1], tal y como se indica en la *Tabla 6.1*.

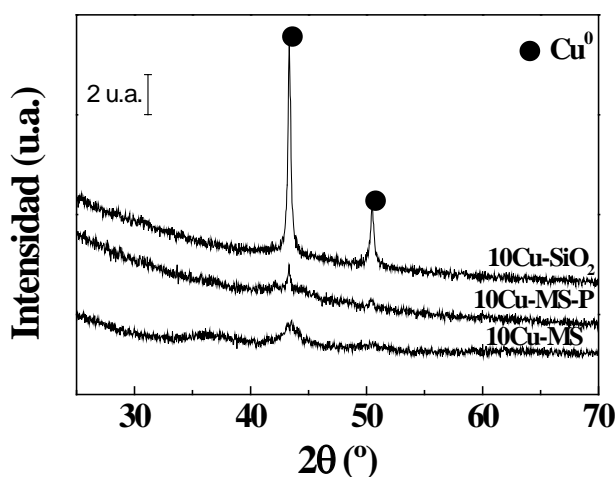


Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de catalizadores con 10 wt.% en peso de cobre en función del método de síntesis y soporte, reducidos a 300 °C

6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión y de barrido

Las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de la sílice mesoporosa (*Figura 6.3 (A)*) presentan partículas globulares con un rango de tamaño homogéneo en torno a 1 μm , mientras que su imagen de microscopía de transmisión (TEM) (*Figura 6.3 (B)*) refleja la presencia de una estructura porosa irregular de tipo gusano, que está de acuerdo con los resultados previamente publicados por Pauly y Pinnavaya [3]. El catalizador 10Cu-MS muestra la estructura del soporte junto con pequeñas partículas esféricas de cobre (*Figura 6.3 (C)*). La incorporación de un alto contenido de cobre causa un incremento

del desorden estructural y favorece la formación de partículas metálicas más grandes (*Figura 6.3 (D)*).

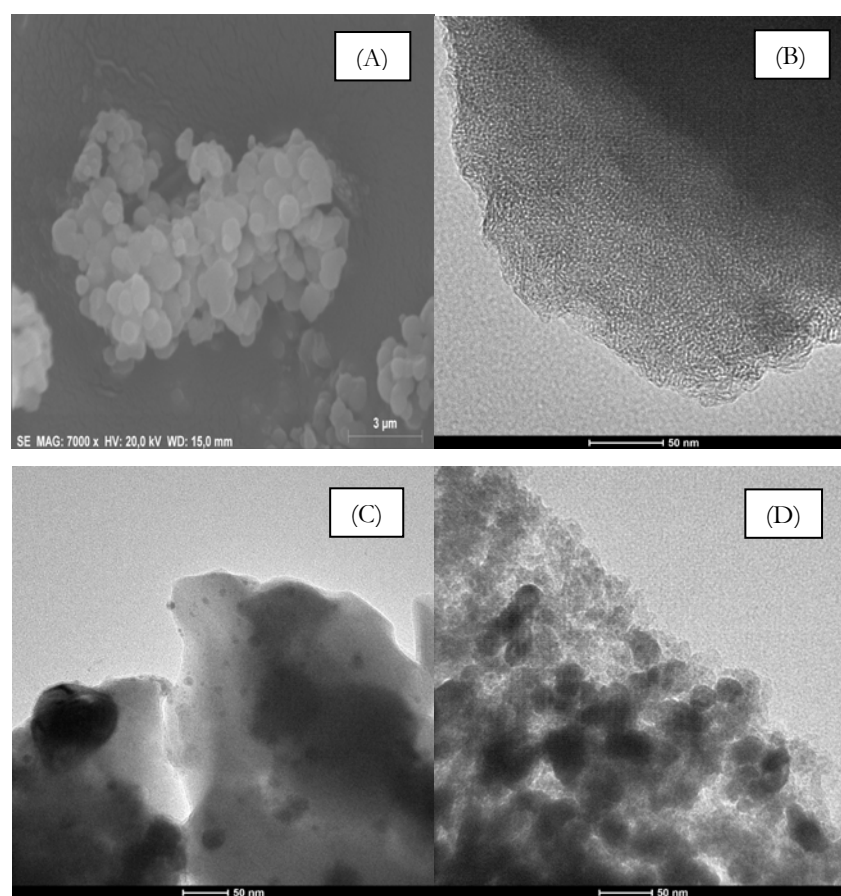


Figura 6.3. (A) Imagen de SEM para el soporte MS (escala de 3 μm), (B) imagen de TEM para el soporte MS, (C) catalizador de 10Cu-MS reducido y (D) catalizador 20Cu-MS (escala 50 nm)

6.1.3 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

Por otra parte, la determinación de las propiedades texturales se ha realizado a partir de los datos de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. En la *Figura 6.4* se representan las isothermas de adsorción-desorción del soporte MS

y de los catalizadores xCu-MS, donde se puede observar que las muestras con bajo contenido en cobre originan isoterma Tipo IV, de acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC [2]. Conforme el contenido de cobre aumenta, las isoterma evolucionan de Tipo IV a II y aparecen curvas de histéresis H3, típicas de agregados de poros generados por partículas laminares, con forma de hendidura [4, 5]. Las moléculas de dodecilamina podrían formar estructuras micelares donde la parte apolar (cadena alquílica) está hacia dentro de la micela y la polar (grupo amino) hacia afuera. El par de electrones libres del nitrógeno del grupo amino interacciona con el catión Cu^{2+} para formar complejos aminados de cobre(II). Este hecho también causa un descenso de la basicidad de la amina, lo cual afecta directamente a la polimerización de la sílice. Como consecuencia de ello se forman estructuras menos ordenadas donde la micro- y mesoporosidad disminuyen de forma progresiva, obteniéndose materiales más macroporosos donde la porosidad de los mismos estaría asociada con el espacio interparticular (*Figura 6.4 (B-D)*).

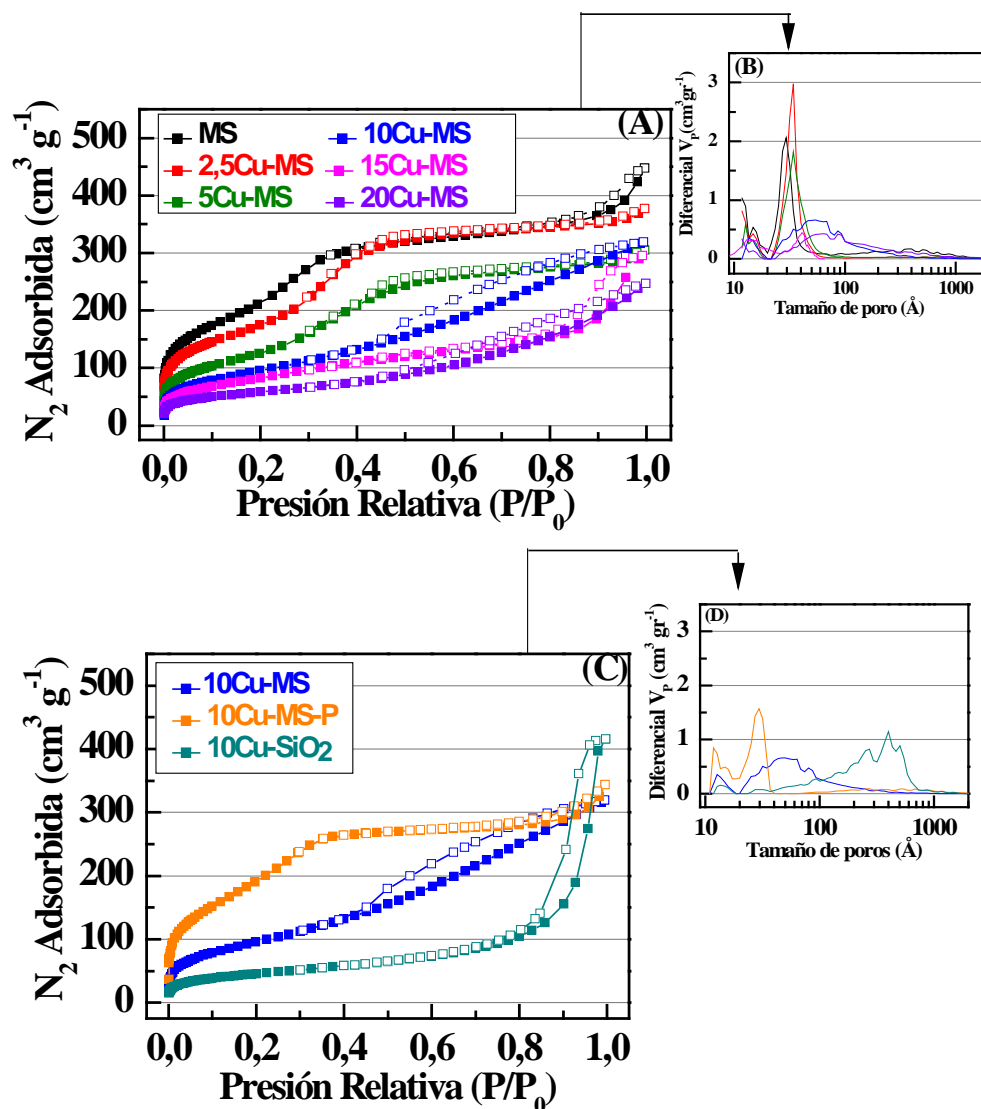


Figura 6.4. (A, C) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y (B, D) distribuciones de tamaños de poro de los catalizadores reducidos

Con el incremento del contenido en cobre, el área superficial específica (S_{BET}) disminuye desde $805\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, para el soporte MS, hasta $209\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para el catalizador 20Cu-MS (Tabla 6.2). Este descenso del área superficial también conlleva una disminución del volumen de poros. Sin embargo, la incorporación

de las especies de cobre por el método de impregnación a humedad incipiente mantiene valores superiores de superficie específica ($717 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 10Cu-MS-P frente a $354 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ del catalizador 10Cu-MS) y volumen de poro, debido probablemente a que la incorporación del Cu en la etapa de formación del material mesoporoso afecta a la polimerización de la sílice.

La distribución de los tamaños de poro, estimada por el método DFT (Figura 6.4 (B)), revela que el soporte MS presenta una distribución más homogénea que los catalizadores de Cu, donde los diámetros de poro se hacen más heterogéneos a medida que se incrementa el contenido en cobre. En estos casos, los poros de mayor tamaño podrían asociarse principalmente al espacio interparticular, tal y como ocurre en el caso de la sílice comercial (10Cu-SiO₂).

Tabla 6.2. Propiedades texturales de los catalizadores xCu-MS

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamaño medio de los poros (nm)
MS	805	0.692	3.4
2.5Cu-MS	642	0.583	2.8
5Cu-MS	470	0.472	3.1
10Cu-MS	354	0.492	5.2
15Cu-MS	307	0.457	7.3
20Cu-MS	209	0.382	7.2
10Cu-MS-P	717	0.532	3.4
10Cu-SiO ₂	165	0.643	17.1

La comparación de los diámetros medios de poros (adsorción-desorción de N₂) y los tamaños de cristalitos metálicos de cobre (Tabla 6.1, difracción de rayos X) permitiría afirmar que la fase metálica se encuentra localizada sobre la superficie externa de la sílice mesoporosa, ya que son partículas de mayor tamaño que sus poros, aunque no se pudiera descartar que

también existan dentro de ellos, al tratarse de valores medios. No obstante, y teniendo en cuenta que la sal de cobre (II), precursora de la fase metálica, se incorpora en la etapa de síntesis de los catalizadores, donde se compleja con los grupos amino de las moléculas de dodecilamina, usadas como agente director de la estructura mesoporosa, no se puede inferir ningún efecto de la mesoporosidad sobre la morfología de las partículas metálicas. Sin embargo, es evidente que esta metodología permite obtener partículas metálicas soportadas sobre una sílice mesoporosa de menor tamaño que las derivadas del método de impregnación a humedad incipiente.

6.1.4 Reducción térmica programada de hidrógeno (TPR-H₂)

La reducibilidad de los precursores de cobre depende fuertemente de la naturaleza del soporte y de su interacción con el precursor metálico, y se ha estudiado mediante TPR-H₂. En la *Figura 6.5* se muestran las curvas de reducción, cuya forma permite inferir la presencia de dos tipos de partículas de CuO, ya que se distinguen dos bandas de reducción a 210 y 230 °C, que pueden asignarse a partículas de diferente tamaño, siendo la temperatura de reducción superior para mayores tamaños de partícula. Además, conforme el porcentaje de cobre aumenta, la contribución atribuida a las partículas más grandes se hace cada vez más pronunciada. Así, los precursores de xCu-MS con baja carga de cobre (2.5Cu-MS y 5Cu-MS) se reducen fácilmente, lo que confirma la existencia de partículas de CuO aisladas y pequeñas [6].

La comparación de los catalizadores con contenido similar de cobre (10 wt.%), pero preparados por el método de impregnación, revela que el catalizador 10Cu-MS se reduce a menor temperatura (220°C) que los catalizadores 10Cu-MS-P (233°C) y 10Cu-SiO₂ (240°C) (*Figura 6.5 (B)*). Esto demuestra que la incorporación de las especies de cobre por el método de

complejación favorece la formación de partículas más pequeñas y más dispersas, tal y como indicaron los datos de DRX.

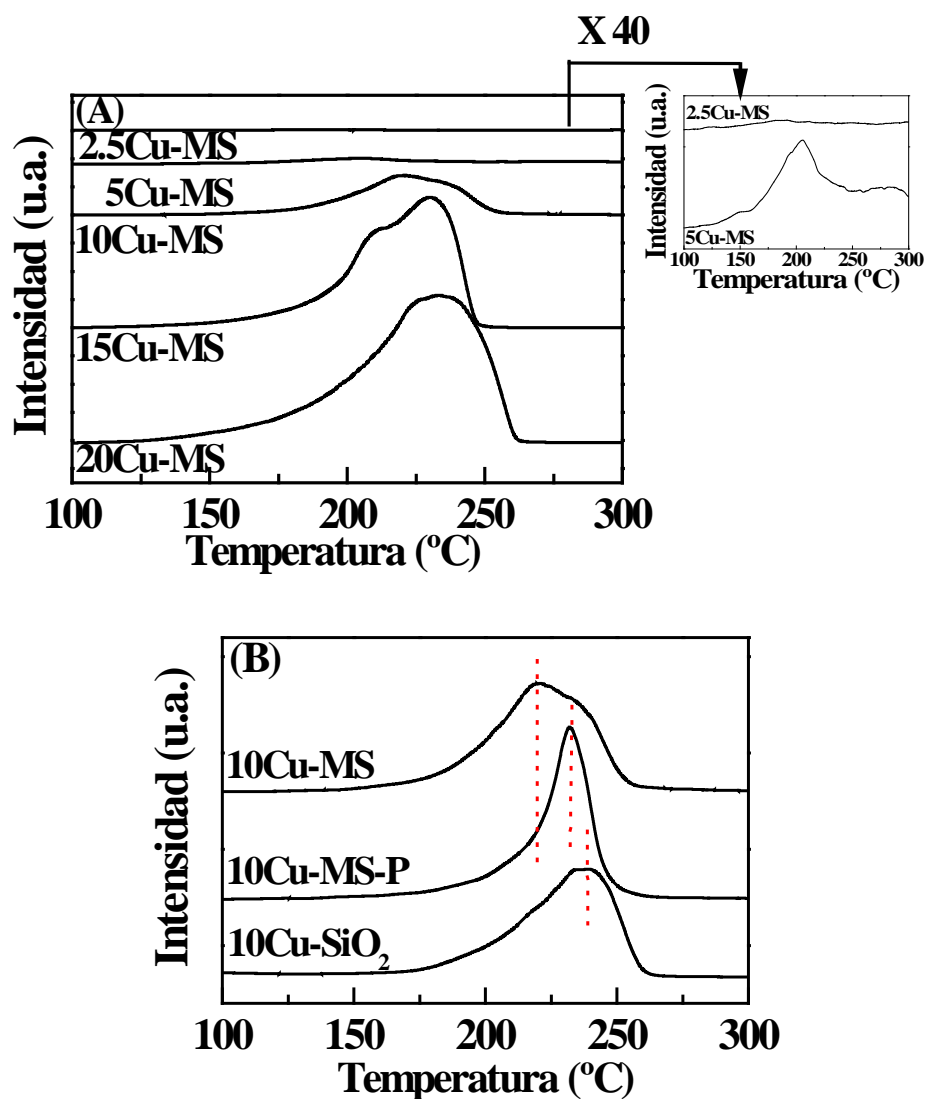


Figura 6.5. Curvas de TPR-H₂ para las muestras calcinadas: (A) xCu-MS y (B) catalizadores con un 10 wt.% de Cu sintetizados por diferentes métodos y con diferentes soportes

Las curvas de TPR-H₂ muestran que la reducción total de Cu^{II} a Cu⁰ se alcanza a 275 °C (Figura 6.5), siendo, como se esperaba, el H₂ consumido proporcional al contenido de cobre incorporado.

6.1.5 Valoración con N₂O

La cuantificación de los centros metálicos, es decir, del cobre metálico superficial, se estimó por valoración con N₂O a 60°C (Tabla 6.3). La dispersión de las especies de Cu⁰ disminuye con el contenido en cobre, desde el 49% para el catalizador de 2.5Cu-MS hasta el 10% para el catalizador de 20Cu-MS. Del mismo modo, el área metálica superficial por gramo de cobre ($m_{Cu}^2 g_{Cu}^{-1}$) presenta una tendencia similar. Con respecto al tamaño de las partículas de Cu⁰, todos los catalizadores xCu-MS poseen un pequeño tamaño de cristalito, aunque se incrementa gradualmente con el contenido en cobre, desde 6 nm para el catalizador 2.5Cu-MS hasta 20 nm para 20Cu-MS. Estos valores están en el mismo rango que los deducidos previamente por las técnicas TEM y DRX. Además, el método de impregnación causa un descenso de la superficie metálica por la formación de cristalitos de Cu de mayor tamaño, corroborando las conclusiones previamente establecidas por DRX y TPR-H₂.

Tabla 6.3. Valores promedio de los tamaños de los cristalitos de cobre estimados a partir de la valoración con N₂O

Catalizador	Tamaño del cristal Cu ⁰ (nm)	Dispersión (%)	Superficie metálica	
			($m_{Cu}^2 g_{Cat}^{-1}$)	($m_{Cu}^2 g_{Cu}^{-1}$)
2.5Cu-MS	6	49	3	112
5Cu-MS	11	39	3	60
10Cu-MS	12	25	5	55
15Cu-MS	18	15	5	37
20Cu-MS	20	10	7	31
10Cu-MS-P	25	13	3	27
10Cu-SiO ₂	35	11	2	19

6.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X proporciona información sobre la naturaleza química y la composición superficial de los catalizadores. Los parámetros espectrales se recogen en la *Tabla 6.4* y los espectros de la región Cu 2p y de la señal Auger Cu_{LMM} se representan en la *Figura 6.6*. En la región del Cu 2p aparece una única contribución en torno a 932.5 eV (*Figura 6.6 (A) y (C)*), asignada al Cu 2p_{3/2}, la cual se atribuye a especies de cobre reducidas, Cu⁺ y/o Cu⁰, descartando la presencia de especies de Cu²⁺ por la ausencia de su banda característica a 934-935 eV, aunque en los catalizadores de mayor contenido en cobre se observa la presencia del satélite *shake-up* a 943 eV, típico de especies divalentes, aunque con intensidad prácticamente despreciable [7]. Con estos datos se concluiría que los catalizadores con alto contenido en cobre presentan una reducción incompleta, aunque también podría deberse a la oxidación superficial asociada a la manipulación de las muestras para su estudio por XPS.

Para poder discernir entre las especies de Cu⁺ o Cu⁰ hay que recurrir a la energía cinética de la línea Auger del Cu_{LMM} (*Figura 6.6 (B) y (D)*). Todos los catalizadores presentan una contribución principal a una energía cinética de 919 eV, asociada a la existencia de Cu⁰, como se dedujo previamente de los datos de DRX, mientras que la contribución del Cu⁺ es insignificante (916 eV). Con respecto a la región fotoelectrónica del resto de elementos químicos analizados, en todos los casos se observa que la señal Si 2p aparece a energías de ligadura (BE) entre 103.5 y 103.8 eV, valores típicos del silicio en la sílice. En la región O 1s encontramos un único pico simétrico a energías de ligadura entre 532.9 y 533.2 eV, característico del oxígeno en una estructura sílicea.

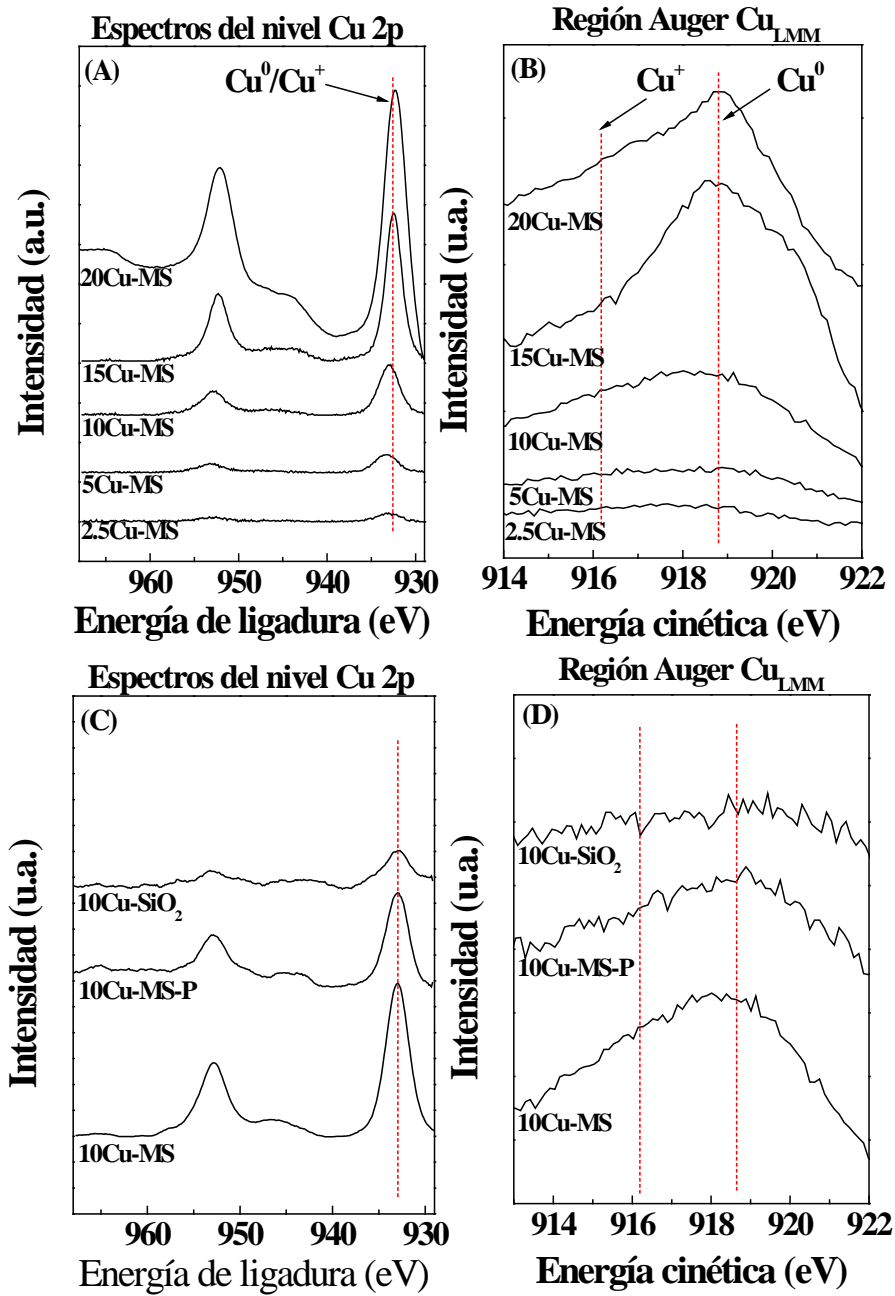


Figura 6.6. (A, C) Espectros del Cu 2p y (B, D) señal Auger Cu_{LMM} de los materiales $x\text{Cu-MS}$ reducidos y con 10 wt.% de Cu sintetizados por diferentes métodos

La determinación de las concentraciones atómicas superficiales de los catalizadores (Tabla 6.4) demuestra que la relación molar Cu/Si se incrementa al hacerlo la carga de cobre, desde 0.01 para el catalizador 2.5Cu-MS hasta 0.44 para el de 20Cu-MS, lo que es de esperar cuando se incrementa la proporción de especies de cobre superficiales, al incorporar mayores cantidades de cobre a la sílice mesoporosa MS. En el caso del catalizador sintetizado por impregnación a volumen incipiente, la relación Cu/Si es menor que la del catalizador 10Cu-MS, lo que indica que las partículas metálicas de Cu son de mayor tamaño, y teniendo en cuenta el espesor analizado por la técnica de XPS (2-3 nm), no se detecta todo el cobre presente en la superficie de este catalizador.

Tabla 6.4. Características superficiales de los catalizadores de xCu-MS deducidos a partir de los datos de XPS

Catalizador	Energía de ligadura (eV)		Relación molar superficial		
	Cu 2p	Cu _{LMM}	Cu/Si	Cu/C	Si/C
2.5Cu-MS	932.9	918.6	0.111	0.058	5.253
5Cu-MS	933.0	918.6	0.021	0.063	3.027
10Cu-MS	932.8	918.7	0.041	0.287	6.885
15Cu-MS	932.5	918.8	0.145	0.527	3.641
20Cu-MS	932.3	918.8	0.440	1.056	2.394
10Cu-MS-P	932.9	919.0	0.027	0.103	3.806
10Cu-SiO ₂	932.8	919.0	0.009	0.053	5.837

6.1.7 Actividad catalítica

En esta sección se describe el comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa a presión atmosférica de los catalizadores metálicos basados en cobre incorporado a una sílice mesoporosa por complejación. En un test preliminar, se ha estudiado la estabilidad del

ciclopentil metil éter (CPME), usado como disolvente del furfural, en las condiciones de reacción. Así, después de 5 h de tiempo de reacción (TOS) a 210 °C, el CPME fue completamente recuperado; lo que demuestra que el disolvente es estable y no sufre transformación durante los ensayos catalíticos. Además, este disolvente evita la degradación del furfural por polimerización, en las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo. El CPME es un disolvente estable, tanto en medio ácido como en medio básico, con un punto de ebullición bajo (106 °C) y posee una estabilidad más alta que otros disolventes tal como el 2-MTHF, THF, o dioxano [8].

Tras ello, se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros experimentales sobre el comportamiento catalítico, tales como el porcentaje de cobre en el soporte, la temperatura de reacción y el tiempo de contacto, entre otros.

6.1.7.1. Influencia de la carga de cobre

El estudio de la influencia de la carga de cobre revela que la conversión del furfural mejora conforme aumenta el contenido en cobre desde 2.5 hasta 10 wt.%, a una temperatura de reacción de 210°C. Sin embargo, los catalizadores con bajo contenido en cobre (2.5Cu-MS y 5Cu-MS) experimentan una fuerte desactivación, con valores de conversión del furfural del 4 y 25 %, respectivamente, después de 5 h de TOS (*Figura 6.7 (A)*). En cambio, el catalizador con un 10 wt.% Cu (10Cu-MS) mantiene una conversión próxima al 100% después de 5 h de TOS. Los otros catalizadores con porcentajes de cobre superiores también presentan una progresiva pérdida de la actividad catalítica en función del TOS, aunque en este caso, la caída de la actividad es menos pronunciada que para los catalizadores con bajo contenido en cobre.

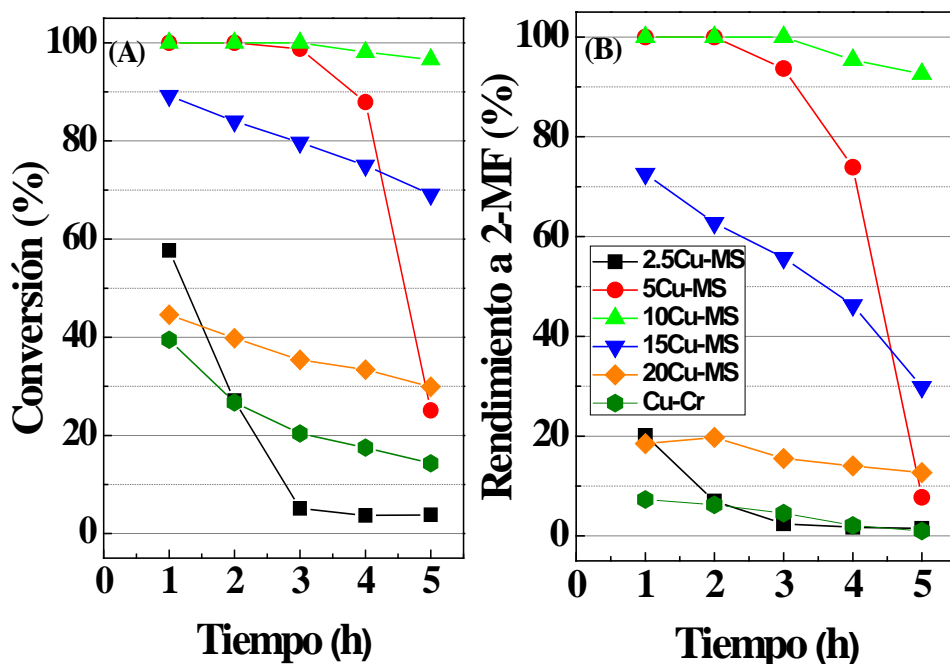


Figura 6.7. Evolución de (A) conversión del FUR y (B) rendimiento en 2-MF en función del TOS para los catalizadores de xCu-MS (condiciones experimentales $T_{\text{Red}}= 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}}=150\text{ mg}$, $T= 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, Flujo de $\text{H}_2=10\text{ ml min}^{-1}$, flujo de alimento= $2.3\text{ mmol}_{\text{FUR}}\text{ h}^{-1}$)

Para la hidrogenación de furfural sobre catalizadores de cobre se ha propuesto que la adsorción de las moléculas de FUR sobre la superficie metálica implica la interacción del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, a través de su par solitario de electrones, en un modo de enlace de $\eta^1(\text{O})$ -aldehído. Sin embargo, la interacción de los sitios metálicos de cobre con el anillo furánico aromático es de tipo repulsivo, de tal forma que éste adopta una posición inclinada respecto a la superficie metálica, debido a la repulsión de los electrones de la banda 3d del cobre metálico con los electrones de los orbitales moleculares antienlazantes del anillo furánico [9, 10]. Así, la hidrogenación en fase gas del FUR con catalizadores basados en cobre conduce a productos de

hidrogenación del grupo carbonilo, sin ruptura de enlace C-C ni hidrogenación del anillo furánico, siendo el alcohol furfurílico (FOL) y el 2-metilfurano (MF) los principales productos de hidrogenación, aunque preferentemente se forma FOL [9, 11, 12]. Sin embargo, para una fase activa con una capacidad hidrogenante mayor, como níquel o paladio, la reacción procede por rutas diferentes y puede originar productos de reacción, además de FOL y MF, tales como alcohol tetrahydrofurfurílico (THFOL), 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF), butano, y pentano, dependiendo de los parámetros de reacción y de la naturaleza de la fase activa [9].

Con respecto al patrón de selectividades obtenido con esta familia de catalizadores xCu-MS, los únicos productos detectados fueron FOL y MF, mientras que los productos no detectados solo suponen un 10%. Los catalizadores con una carga intermedia de cobre (5-15 wt.%) presentan una alta selectividad a MF, siendo además los que alcanzan valores más elevados de conversiones del FUR (*Figura 6.7 (B)*). Si comparamos con el comportamiento catalítico de la cromita de cobre (Cr-Cu, con un 40.9 wt.% Cu), se observa un cambio evidente en la selectividad, ya que este catalizador comercial favorece la formación de FOL, sufriendo una severa desactivación debido a la formación de depósitos carbonosos, sinterización de los sitios activos y oxidación del cobre metálico que origina CuCrO₂ inactivo [2, 13, 14]. En general, con los catalizadores xCu-MS, la selectividad hacia MF disminuye con el tiempo de reacción, lo cual se explicaría por la progresiva desactivación de los sitios activos más hidrogenantes, lo que favorecería la formación de FOL. No obstante, los resultados catalíticos demuestran que es factible sintetizar catalizadores libres de Cr, que permiten alcanzar conversiones de furfural más altas y son más estables que el catalizador comercial basado en cromita de cobre.

6.1.7.2. Influencia del método de síntesis, soporte y t^a de reducción

El método de incorporación de la fase activa sobre el soporte también influye en las propiedades físico-químicas del catalizador, tal y como se indicó previamente en la sección dedicada a la caracterización de esta familia de catalizadores metálicos, y por lo tanto en su comportamiento catalítico. Así, el catalizador sintetizado por el método de impregnación a volumen incipiente (10Cu-MS-P) alcanza conversiones de furfural más bajas que el material 10Cu-MS (*Figura 6.8*), pero superiores a las del catalizador soportado sobre la sílice comercial (10Cu-SiO₂).

Por otra parte, si nos centramos en los valores de rendimiento, el catalizador 10Cu-MS-P permite lograr también un rendimiento en 2-MF del 100 % tras 1 h de TOS; sin embargo, mientras el catalizador de 10Cu-MS mantiene un rendimiento a MF superior al 90% tras 5 h de TOS, el catalizador de 10Cu-MS-P cambia de forma progresiva su selectividad de MF a FOL, tal que, tras 5 h de reacción, origina un rendimiento en FOL del 50%. Este comportamiento se puede justificar por el menor tamaño de partículas metálicas, y por tanto una mayor dispersión metálica, en el catalizador 10Cu-MS, lo que conduce a una mayor cantidad de sitios activos, que permiten una resistencia a la desactivación más prolongada.

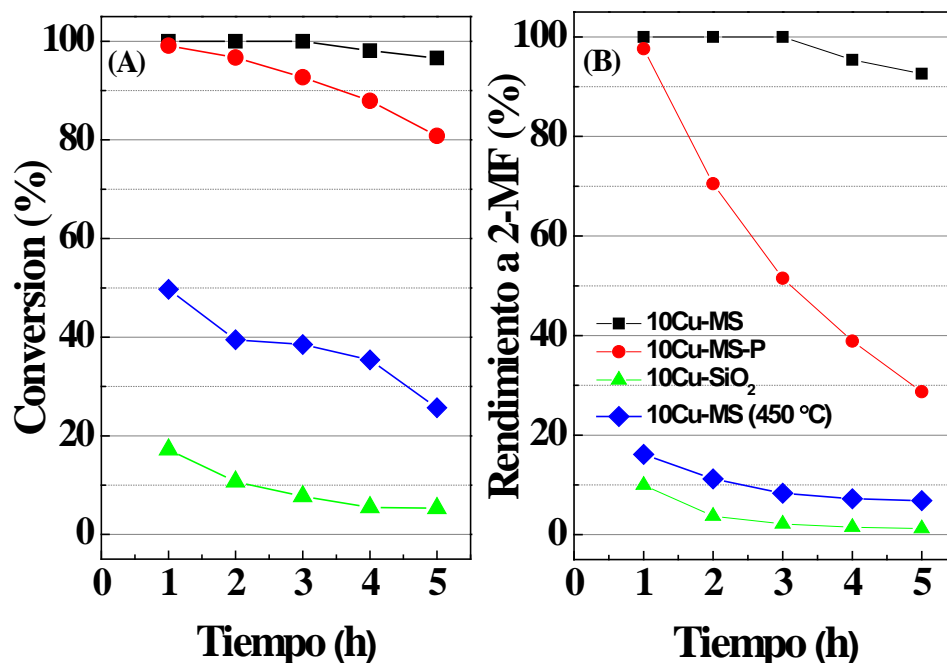


Figura 6.8. (A) Conversión de furfural y (B) rendimiento a 2-MF en función del TOS sobre catalizadores de cobre con el 10 wt.% Cu (Condiciones experimentales: $T_{\text{Red}} = 300^\circ\text{C}$, o diferentes en paréntesis, $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210^\circ\text{C}$, Flujo de $\text{H}_2 = 10$ mL min^{-1} , Flujo del alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1})

Por último, se ha estudiado la influencia de la temperatura de reducción del material 10Cu-MS, reduciendo a una temperatura de 450°C , superior en 150°C a la empleada para la familia de catalizadores xCu-MS (300°C). En la *Figura 6.8* se puede observar cómo el uso de una temperatura de reducción más elevada influye negativamente en el comportamiento catalítico. Este hecho se debe a que, al aumentar la temperatura de reducción, también se incrementa el tamaño de partícula, lo cual causa un descenso del área metálica superficial disponible y por consiguiente del número de centros activos. Además, de forma similar a otros catalizadores con mayores tamaños de partículas

metálicas, la actividad catalítica del 10Cu-MS (450°C) disminuye casi un 50 % con el tiempo de reacción, lo que revela su drástica desactivación.

6.1.7.3. Influencia de la superficie metálica

A partir de los datos catalíticos mostrados hasta ahora se puede establecer una relación entre la dispersión del cobre y la selectividad. En la *Figura 6.9*, se representa la selectividad a 2-metilfurano en función de la superficie metálica ($m^2_{Cu} g^{-1}_{cat}$), después de 1 y 5 h de TOS. Si nos centramos en los datos obtenidos para 1 h de reacción, se observa una curva con forma de campana de Gauss, donde se obtiene un valor máximo de selectividad a 2-MF para el catalizador 10Cu-MS. Sin embargo, después de 5 h de TOS, se produce una disminución progresiva de la selectividad a este producto, excepto para el catalizador 10Cu-MS, lo que nos indica que existe un valor óptimo de superficie metálica que favorece la estabilidad del catalizador. Por otro lado, cabe destacar que el descenso de la selectividad con el tiempo de reacción también está relacionado con la pérdida de sitios activos disponibles. Por lo tanto, se puede concluir que la formación de MF se ve favorecida por el incremento del área superficial, a pesar de que catalizadores con valores similares (catalizadores 10Cu-MS y 15Cu-MS) presentan un comportamiento diferente. Se puede establecer que una dispersión metálica inferior favorece la formación de FOL (*Tabla 6.3*), mientras que los catalizadores con mayor dispersión y tamaños de partícula muy pequeños muestran alta selectividad a MF. Una menor superficie metálica conduce a una desactivación más rápida, dando lugar a una mayor selectividad a FOL. Para los catalizadores con mayores cargas de cobre, se observa un descenso en la dispersión del Cu lo que mejora la selectividad a MF y la estabilidad a lo largo del tiempo. Todos los catalizadores con porcentajes de cobre inferiores al 10 wt.% poseen valores de

tamaño de cristalitas de cobre menores a 12 nm, como se dedujo por DRX y valoración con N_2O (Tabla 6.1 y 6.3, respectivamente). Finalmente, los catalizadores con mayor carga de cobre (15-20 wt.%) también experimentan una pérdida progresiva de selectividad a MF y un incremento concomitante de FOL con el TOS, e incluso los catalizadores con mayor contenido de cobre y menor dispersión parecen mantener el mismo patrón de selectividad.

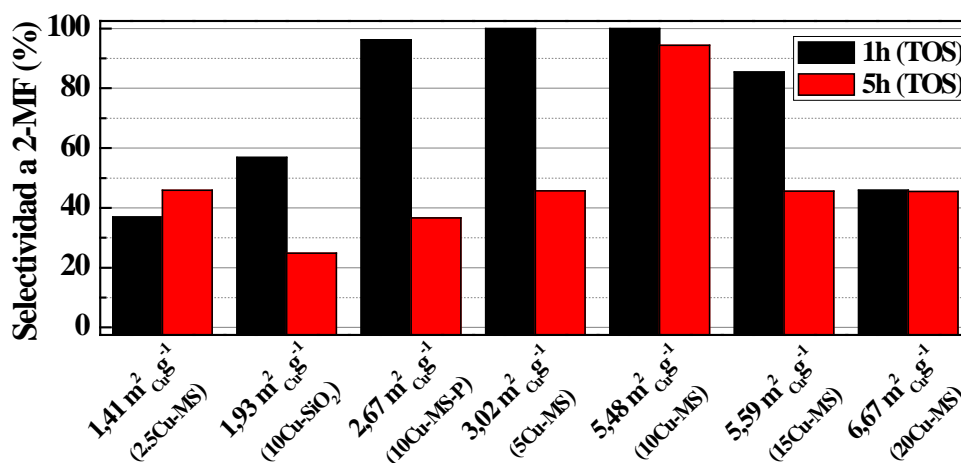


Figura 6.9. Influencia de la superficie metálica sobre la selectividad a MF después de 1 y 5 h de reacción (Condiciones experimentales: $T_{Red} = 300^\circ C$, $m_{cat} = 150$ mg, $T = 210^\circ C$, Flujo de $H_2 = 10$ mL min^{-1} , Flujo del alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1})

Teniendo en cuenta estos datos, podría considerarse que el proceso de adsorción de las moléculas de furfural sobre cristalitas pequeños de cobre ocurre a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo y la reacción procede con la disociación de las moléculas de hidrógeno adsorbidas [9]. Diferentes autores han propuesto que la hidrogenólisis del enlace C-O es promovida por sitios ácidos débiles. El uso de una sílice mesoporosa puede generar ese tipo de sitios ácidos, asociados a grupos silanoles, como se demostró en trabajos

previamente publicados [12, 15-17]. Sin embargo, la cantidad de sitios ácidos debe ser limitada, ya que un exceso de acidez podría catalizar la polimerización del furfural o reacciones de esterificación [18, 19]. De forma general, los catalizadores basados en cobre soportado en SiO₂ publicados en bibliografía son altamente selectivos a FOL [2, 9]; en cambio, en el presente trabajo se obtienen altos rendimientos a MF con esta familia de catalizadores xCu-MS. Este hecho indica que deben existir otros parámetros estructurales y químicos que favorezcan la formación de MF. En este sentido, un parámetro clave podría ser la alta dispersión de los cristalitas de cobre, ya que favorecen la adsorción del FOL y el proceso de disociación de H₂ para la formación posterior de MF. Además, una mayor superficie metálica ralentiza el poder inhibitor del H₂O que se genera como subproducto en la hidrogenólisis de FOL a MF.

6.1.7.4. Caracterización físico-química de los catalizadores usados

La evolución de la fase activa durante el proceso catalítico se ha estudiado por DRX y XPS. Para ello el catalizador usado se recogió y se guardó en un disolvente inerte (ciclohexano) para evitar la reoxidación de las partículas de Cu⁰.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores usados presentan una nueva señal de difracción a $2\theta = 38.6^\circ$, que puede asignarse a cuprita (Cu₂O, PDF no. 01-077-0199), producida por oxidación de Cu⁰ a Cu⁺ por el agua generada en la reacción de hidrogenólisis de FOL a MF, y la alta temperatura de reacción (*Figura 6.10*).

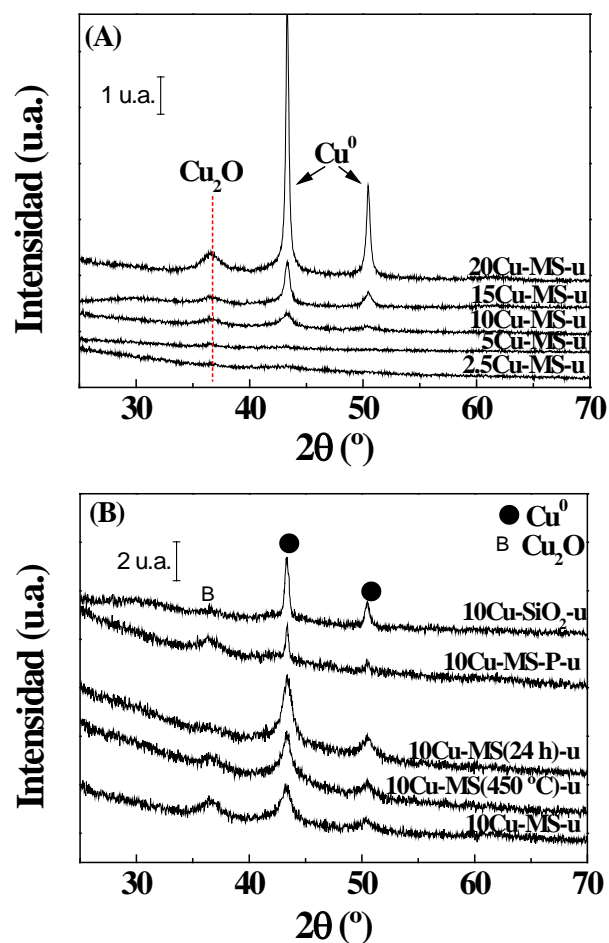


Figura 6.10. DXR de (A) xCu-MS y (B) catalizadores de Cu con 10 wt.% Cu, después del test catalítico (condiciones experimentales: $T_{\text{Red}} = 300^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210^{\circ}\text{C}$, flujo de $\text{H}_2 = 10 \text{ mL min}^{-1}$, Flujo alimento = $2.3 \text{ mmol}_{\text{FUR}} \text{ h}^{-1}$)

Con relación al tamaño de los cristalitas de Cu^0 , los catalizadores con más bajo contenido en cobre (2.5 - 10 wt.%) mantienen diámetros medios por debajo de 10 nm (Tabla 6.5). Sin embargo, los catalizadores con cargas de cobre más altas (15 - 20 wt.%) sufren la sinterización de las especies de cobre, como se deduce del aumento de los tamaños de cristalitas observadas en los catalizadores usados. Este hecho causa un descenso de la cantidad de centros

metálicos disponibles y disminuye la actividad del catalizador. La sinterización también se observa en el catalizador preparado por impregnación a humedad incipiente, lo cual puede justificarse por la interacción más débil entre las partículas metálicas voluminosas y el soporte, en comparación con los catalizadores sintetizados por el método de complejación.

Tabla 6.5. Valores promedio de los tamaños de cristalitos calculados por la ecuación de Williamson-Hall para los catalizadores usados (entre paréntesis, valores para los catalizadores frescos).

Catalizador	Tamaño de cristalito Cu ⁰ (nm)
2.5Cu-MS	-
5Cu-MS	-
10Cu-MS	9.4 (8.2)
15Cu-MS	25.8 (13.9)
20Cu-MS	38.3 (16.6)
10Cu-MS-P	47.8 (35.0)
10Cu-SiO ₂	50.2 (40.0)

Los espectros XPS de los catalizadores usados se representan en la *Figura 6.11* y los parámetros superficiales se recogen en la *Tabla 6.6*. Los espectros fotoelectrónicos del Cu 2p no revelan modificaciones en comparación con los catalizadores frescos, ya que solo se observa una banda a 932.5 eV, que se atribuye a la coexistencia de especies reducidas de cobre (Cu⁺⁰). Para la señal Auger Cu_{LMN}, aparece una contribución principal a 919.0 eV asociada con las especies de Cu⁰ y una banda poco intensa a 915.5 eV (Cu⁺). La aparición de esta última señal débil parece confirmar una oxidación parcial de la superficie del catalizador durante el test catalítico, debido a que la reacción de hidrogenólisis de formación de MF genera H₂O que oxida a las especies Cu⁰, como se pudo deducir anteriormente por DRX (*Figura 6.10*).

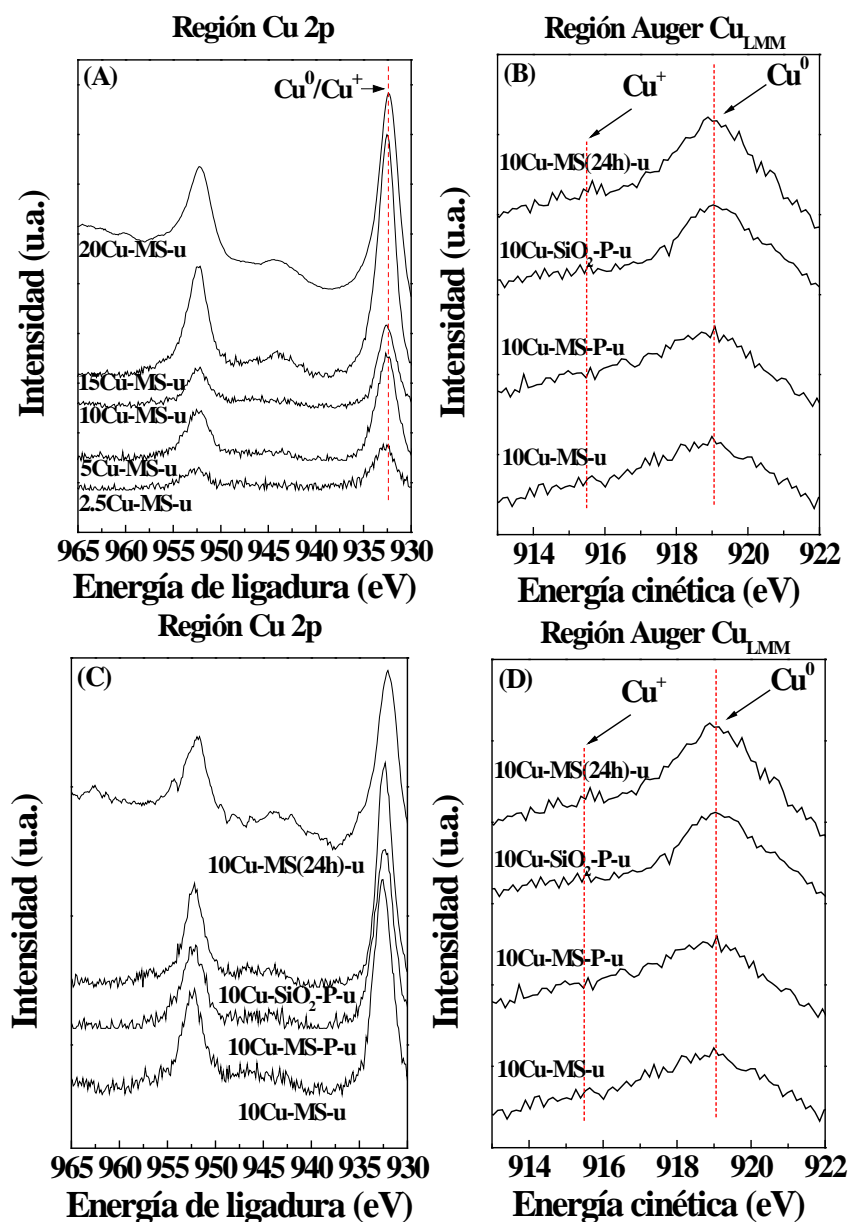


Figura 6.11. (A, C) Espectros del Cu 2p y (B, D) señal Auger Cu_{LMM} de los catalizadores usados (condiciones experimentales: $T_{\text{Red}} = 300^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210$ °C, Flujo $\text{H}_2 = 10$ mL min^{-1} , Flujo alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1})

Los datos de concentraciones atómicas superficiales de los catalizadores usados (*Tabla 6.6*) demuestran que, para bajos contenidos en cobre, apenas se modifican las relaciones molares Cu/Si en superficie, descartando una posible sinterización. En el caso de los catalizadores con alto contenido en cobre, se observa una disminución en la relación Cu/Si después de la prueba catalítica, lo que corrobora una pérdida de sitios activos debido a la sinterización de las partículas de cobre metálico, como ya se dedujo de los resultados de DRX (*Figura 6.10*).

En todos los casos se observa un aumento de la concentración de carbono en la superficie tras los ensayos catalíticos. Así, los catalizadores con contenidos de cobre más bajos presentan contenidos de carbono entre el 22-28%, pero es más significativo para los catalizadores con mayores contenidos de cobre, alcanzándose un valor máximo próximo a 42% para el catalizador 20Cu-MS. A partir de estos datos se puede deducir que la disminución de la actividad catalítica se puede explicar principalmente por la formación de depósitos carbonosos, asociados a la presencia de moléculas orgánicas derivadas de la polimerización del furfural y productos de reacción, sobre la superficie del catalizador. En este sentido, Twigg y col. [14] han propuesto que la desactivación de catalizadores de cobre soportados se atribuye a reactivos y/o productos fuertemente adsorbidos, a una temperatura de reacción relativamente más baja. El uso de una temperatura de reacción más alta puede evitar este proceso de adsorción, pero también puede favorecer la polimerización de furfural y/o alcohol furfurílico, que también genera depósitos carbonosos superficiales [13].

Tabla 6.6. Parámetros superficiales para los catalizadores de xCu-MS usados a 210°C, después de 5 h de TOS, deducidos a partir de los datos de XPS

Catalizador	Energía de ligadura (eV)		Relación molar superficial		
	Cu 2p	Cu _{LMM}	Cu/Si	Cu/C	Si/C
2.5Cu-MS-u	932.6	918.9	0.012	0.013	0.905
5Cu-MS-u	932.5	919.3	0.030	0.023	0.801
10Cu-MS-u	932.6	919.2	0.035	0.035	1.000
15Cu-MS-u	932.6	919.0	0.121	0.075	0.622
20Cu-MS-u	932.5	919.0	0.203	0.078	0.384
10Cu-MS-P-u	932.3	919.0	0.033	0.038	1.174
10Cu-SiO ₂ -u	932.4	919.0	0.034	0.109	3.274
10Cu-MS(24h)-u	932.4	919.1	0.067	0.022	0.332

6.1.7.5. Optimización de la temperatura de reacción

El catalizador más activo, 10Cu-MS, se ha elegido para realizar un estudio más detallado que permita la optimización de diferentes variables experimentales. En este sentido, la temperatura de reacción se varió entre 150 y 230 °C (*Figura 6.12*). En estudios previos sobre la reacción de hidrogenación de FUR, diversos autores han establecido que la conversión de furfural sigue una forma de campana de Gauss en función de la temperatura [13, 20, 21], obteniéndose las mayores conversiones a una temperatura en torno a 200 °C. Este hecho concuerda con los datos representados en la *Figura 6.12 (A)*, donde los valores de conversión más altos se obtuvieron a 190-210 °C, sin apenas

observarse desactivación después de 5 h de TOS. El uso de una temperatura de reacción de 170°C da resultados de conversión más bajos, mientras que un valor excesivamente alto (230°C) puede provocar la escisión de los enlaces C-C mediante descomposición térmica, así como la polimerización de FUR y FOL que conduce a depósitos carbonosos sobre los sitios activos. Con respecto al rendimiento (Figura 6.12 (B) y (C)), el uso de temperaturas de reacción más bajas favorece la formación de FOL, mientras que altas temperaturas originan MF como producto mayoritario. No obstante, temperaturas de reacción superiores a 210°C provocan disminuciones drásticas de los rendimientos de MF y FOL.

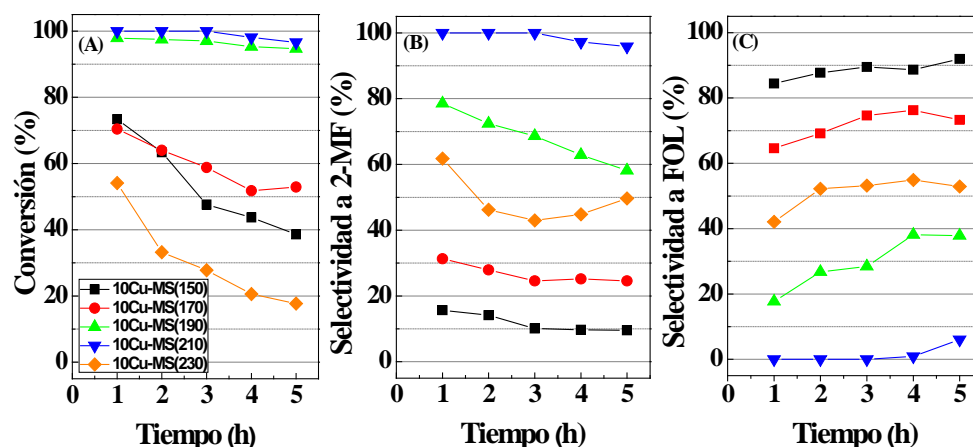


Figure 6.12. Influencia de la temperatura de reacción sobre (A) la conversión de FUR, (B, C) selectividades a MF y FOL, en función del TOS (Condiciones experimentales: $T_{\text{Red}} = 300^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 150 \text{ mg } 10\text{Cu-MS}$, Flujo de $\text{H}_2 = 10 \text{ mL min}^{-1}$, Flujo de alimento = $2.3 \text{ mmol FUR h}^{-1}$)

Este patrón de selectividad sugiere que la hidrogenación de FUR a FOL procede a una temperatura de reacción más baja, mientras que el proceso de hidrogenólisis asociado a la etapa $\text{FOL} \rightarrow \text{MF}$ tiene lugar a temperatura más

alta, lo que también podría favorecer la formación de depósitos carbonosos que provocan la desactivación progresiva del catalizador, así como la oxidación de los sitios de Cu^0 por las moléculas de agua formadas en la reacción de hidrogenólisis de FOL.

Considerando que los calores de adsorción de reactivos y productos son: $\text{FUR} = 12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\text{FOL} = 6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\text{MF} = 3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\text{H}_2 = 13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\text{H}_2\text{O} = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ [12, 22], y que el alcohol furfurílico se forma a temperaturas de reacción relativamente más bajas que el MF, se ha propuesto que la hidrogenación de FUR a FOL sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, donde ambas moléculas (H_2 y FUR) se adsorben fuertemente sobre sitios activos similares, y tras la adsorción tiene lugar la reacción [12]. Sin embargo, como el H_2 y el FOL tienen calores de adsorción diferentes, estando la adsorción del H_2 más favorecida, se puede asumir que cuando se produce la hidrogenólisis, es decir el paso de FOL a MF, opera un mecanismo Eley-Rideal en el que las moléculas de FOL en fase gaseosa no se adsorben directamente sobre la superficie del catalizador [10]. Además, el agua formada en el proceso de hidrogenólisis puede competir con el H_2 y el FUR por los sitios activos, debido a que tienen calores de adsorción similares, y esto podría impedir la reacción de FOL a MF. Adicionalmente, la presencia de depósitos carbonosos puede bloquear los sitios ácidos débiles y los centros metálicos, lo que puede limitar aún más la formación de MF.

6.1.7.6. Influencia del porcentaje de FUR alimentado

La influencia del WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*, en h^{-1}) se estudió variando el porcentaje de furfural alimentado. En la *Figura 6.13*, los datos catalíticos muestran una disminución de la conversión de FUR y una mejora de la selectividad a FOL para valores altos de WHSV. Esta tendencia puede

explicarse considerando la rápida desactivación de los catalizadores, a medida que se produce el agua durante la hidrogenólisis a MF, asociada a la deposición de coque y a la oxidación de las especies de Cu^0 . Este hecho, junto con la menor afinidad de las moléculas de FOL por la adsorción sobre los sitios activos, en comparación con H_2O o H_2 , como se mencionó anteriormente, y, principalmente con el mayor contenido de FUR, puede explicar la disminución de la selectividad a MF con el contenido de FUR. Por lo tanto, la desorción de FOL de los sitios activos dificulta su posterior hidrogenólisis a MF.

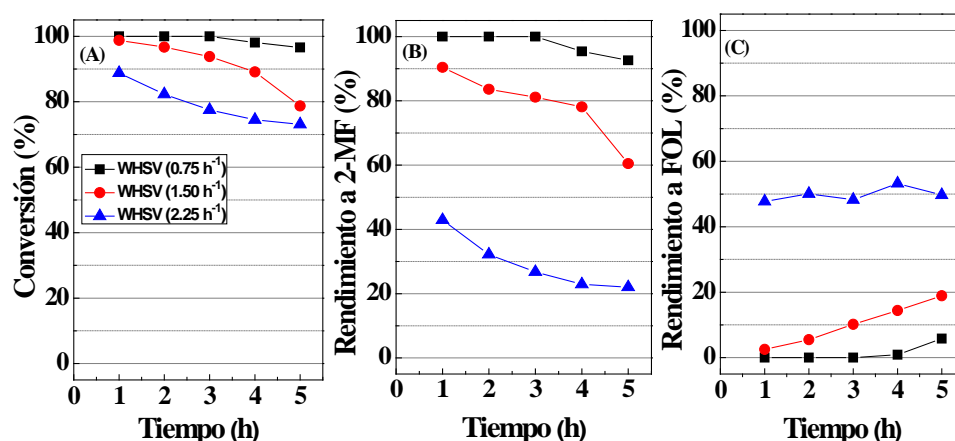


Figure 6.13. Influencia del porcentaje de furfural alimentado sobre (A) la conversión del FUR, (B, C) selectividades a 2-metilfurano y FOL, en función del TOS (Condiciones experimentales: $T_{\text{Red}} = 300^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}} = 150 \text{ mg } 10\text{Cu-MS}$, $T = 210^\circ\text{C}$)

6.1.7.7. Influencia del flujo de hidrógeno

La influencia del tiempo de contacto también se ha evaluado variando el flujo de H_2 de 10 a 60 ml min^{-1} . Los resultados catalíticos representados en la *Figura 6.14* revelan que la modificación del flujo de hidrógeno no afecta al patrón de selectividad de forma clara, obteniendo sólo MF. Un menor tiempo

de contacto debería favorecer la hidrogenación de FUR a FOL, pero la capacidad de hidrogenación de los sitios activos en el 10Cu-MS es suficientemente alta para dar lugar a MF en este intervalo de valores de tiempo de contacto.

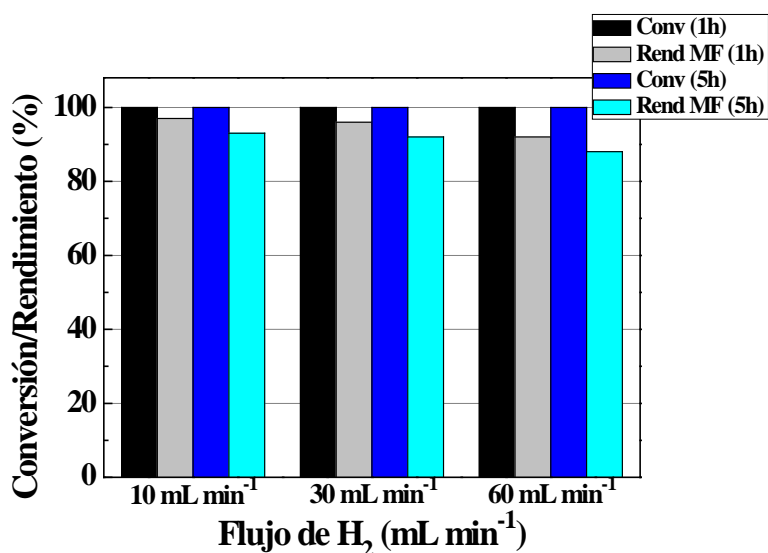


Figura 6.14. Evolución de la conversión de furfural y el rendimiento a MF en función del TOS (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg 10Cu-MS, $T = 210$ °C, Flujo FUR = 2.3 mmol FUR h⁻¹)

6.1.7.8. Estudio de la estabilidad del catalizador

Finalmente, la estabilidad del catalizador 10Cu-MS se ha evaluado extendiendo la reacción de hidrogenación hasta 24 h (Figura 6.15). En las primeras horas de reacción, el catalizador presenta valores de conversión cercanos al 100% con una selectividad total hacia MF. Sin embargo, a partir de 4 h de TOS se observa una leve desactivación, y un cambio en la selectividad, donde el FOL aparece como producto de reacción, además esta selectividad a

FOL es más pronunciada cuando aumentamos el flujo de alimento de FUR desde 1.15 a 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}}\text{h}^{-1}$.

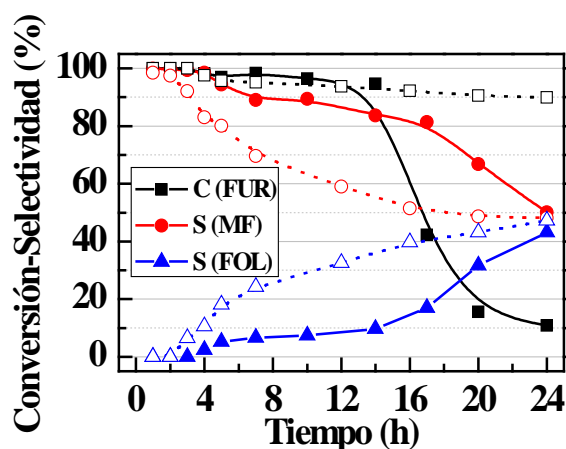


Figura 6.15. Conversión de furfural, selectividad a 2-metilfurano y selectividad a alcohol furfurílico en función del TOS, con un flujo de alimento de 2.3 (símbolos cerrados) y 1.15 $\text{mmol}_{\text{FUR}}\text{h}^{-1}$ (símbolos abiertos) (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150 \text{ mg } 10\text{Cu-MS}$, $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, Flujo $\text{H}_2 = 10 \text{ mL min}^{-1}$)

Con una alimentación de furfural de 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}}\text{h}^{-1}$ se provoca el agotamiento del catalizador transcurridas 14 h de TOS, con un valor de conversión cercano al 10% después de 24 h. Estos datos son similares a los del catalizador 5Cu-MS (Figura 6.7 (A)), aunque acontece a tiempos de reacción más largos debido a la mayor superficie metálica del catalizador 10Cu-MS. El uso de una alimentación de FUR más baja (1.15 $\text{mmol}_{\text{FUR}}\text{h}^{-1}$) ralentiza la desactivación del catalizador, manteniendo una conversión del 90% después de 24 h de TOS. Con respecto a la selectividad, con ambas alimentaciones de furfural se obtiene el mismo patrón. En las primeras horas de reacción, el producto principal es MF, pero la desactivación progresiva de los sitios activos provoca una disminución de la capacidad hidrogenante. Por lo tanto, la

selectividad hacia FOL se incrementa y se alcanza valores de selectividad a FOL y MF similares después de 24 h de TOS. Los catalizadores se recuperaron tras la reacción y se caracterizaron por DRX y XPS. Los difractogramas son similares a los del catalizador 10Cu-MS fresco y, por tanto, revelan que el tamaño de los cristalitas metálicos se mantiene (8.7 nm), lo que podría deberse a la fuerte interacción cobre-sílice.

Sin embargo, los resultados de XPS reflejan un aumento del contenido de carbono en la superficie del catalizador, alcanzando un valor cercano al 47%, por lo que parece claro que la desactivación catalítica puede atribuirse al recubrimiento de los centros activos de Cu^0 por depósitos carbonosos, o incluso por la fuerte adsorción de FUR y productos de reacción de alto peso molecular. El análisis del espectro XPS del C 1s del 10Cu-MS después de 24 h (*Figura 6.16 (A)*) muestra la presencia de varias contribuciones: a 284.8 eV se asigna al enlace C-C y al carbono adventicio, a 286.2 eV a grupos C-OH, a 287.8 eV a enlaces C=O y a 288.7 eV se asigna a enlaces O-C=O [7]. La coexistencia de estas contribuciones confirma la formación de depósitos carbonosos, así como la fuerte interacción del FUR y de los productos de reacción con la superficie del catalizador. La curva de análisis termogravimétrico del catalizador 10 Cu-MS después de 24 h de reacción (*Figura 6.16 (B)*) presenta dos etapas de pérdida de peso: entre 210 y 310°C se atribuye a la desorción del FUR quimisorbido, de acuerdo con investigaciones previas con catalizadores bimetálicos [23], y la segunda entre 310 y 485°C pudiera asociarse con la combustión de los depósitos carbonosos.

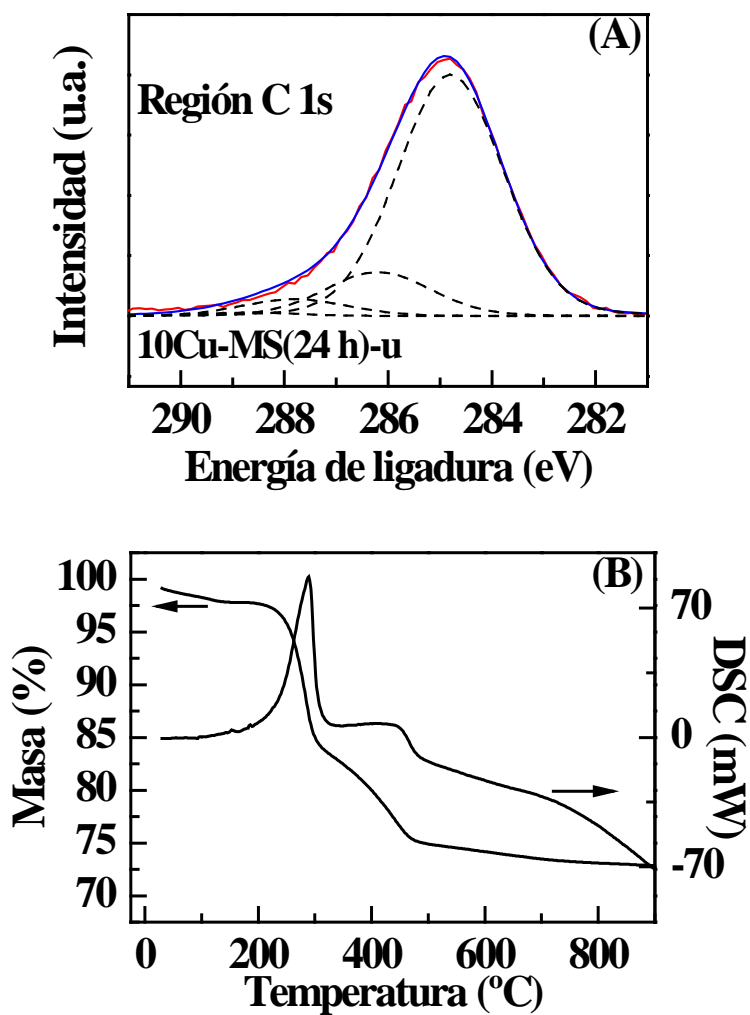


Figura 6.16. (A) Espectro del C 1s del catalizador de 10Cu-MS después de 24 h de TOS y (B) TG-DSC del catalizador de 10Cu-MS después de 24 h de TOS

6.1.8 Conclusiones

Se han preparado una serie de catalizadores metálicos basados en cobre (2.5-20 wt.% Cu), sintetizados por complejación con el grupo amino de la dodecilamina, lo que favorece la dispersión de las especies de Cu, además de

actuar esta molécula orgánica como agente director estructurante para la formación de la estructura mesoporosa. Su caracterización físico-química revela una importante mejora de la dispersión de los sitios metálicos activos en comparación con los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente. El estudio de su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa indica que se pueden alcanzar altos valores de conversión, aunque todos los catalizadores se desactivan progresivamente, principalmente los catalizadores con menor contenido de cobre. El pequeño tamaño de los cristalitas de Cu^0 resulta en un incremento en el número de sitios activos disponibles, lo que favorece el proceso de hidrogenólisis de alcohol furfurílico a 2-metilfurano, que no es muy común para catalizadores basados en cobre. Los mejores resultados catalíticos se obtuvieron con el catalizador 10Cu-MS, que alcanza un rendimiento del 95% en MF después de 5 h de reacción (TOS), a 210°C. Sin embargo, la formación de depósitos carbonosos, así como la fuerte adsorción de las moléculas de FUR y/o productos de reacción sobre los sitios activos produce el bloqueo de los centros metálicos y la desactivación de los catalizadores.

Bibliografía

- [1] G. Williamson, W. Hall, X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.
- [2] D. Vargas-Hernandez, J. Rubio-Caballero, J. Santamaria-Gonzalez, R. Moreno-Tost, J. Merida-Robles, M. Perez-Cruz, A. Jimenez-Lopez, R. Hernandez-Huesca, P. Maireles-Torres, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 383 (2014) 106-113.
- [3] T. Pauly, T. Pinnavaia, Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 987-993.
- [4] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [5] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
- [6] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂, *Applied Catalysis B-Environmental*, 67 (2006) 1-11.
- [7] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Pekin-Elmer Corporation, Minnesota, (1992).
- [8] K. Watanabe, N. Yamagiwa, Y. Torisawa, Cyclopentyl methyl ether as a new and alternative process solvent, *Organic Process Research & Development*, 11 (2007) 251-258.
- [9] S. Sitthisa, D. Resasco, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784-791.
- [10] Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang, Y. Li, H. Jiao, Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 4020-4032.
- [11] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. Raju, K. Rao, Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 265 (2007) 90-97.
- [12] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena, D. Resasco, Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 1-13.
- [13] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, J. Dumesic, J. Miller, C. Marshall, Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *Journal of Catalysis*, 299 (2013) 336-345.
- [14] M. Twigg, M. Spencer, Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions, *Applied Catalysis a-General*, 212 (2001) 161-174.
- [15] S. Sitthisa, W. An, D. Resasco, Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts, *Journal of Catalysis*, 284 (2011) 90-101.

- [16] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, Y. Li, Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 398 (2015) 140-148.
- [17] D. Fuentes-Perujo, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, R. Mariscal, Evaluation of the acid properties of porous zirconium-doped and undoped silica materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2182-2189.
- [18] A. Kumalputri, G. Bottari, P. Erne, H. Heeres, K. Barta, Tunable and Selective Conversion of 5-HMF to 2,5-Furandimethanol and 2,5-Dimethylfuran over Copper-Doped Porous Metal Oxides, *Chemsuschem*, 7 (2014) 2266-2275.
- [19] Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, K. Tomishige, Total Hydrogenation of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Pd-Ir Alloy Catalyst, *Acs Catalysis*, 4 (2014) 2718-2726.
- [20] 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, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 633-637.
- [21] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, D. Duran-Martin, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 107-115.
- [22] R. Rioux, M. Vannice, Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 362-376.
- [23] G. Dimas-Rivera, J. de la Rosa, C. Lucio-Ortiz, J. Heredia, V. Gonzalez, T. Hernandez, Desorption of Furfural from Bimetallic Pt-Fe Oxides/Alumina Catalysts, *Materials*, 7 (2014) 527-541.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

7. COMERCIALES



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

7.1 Catalizadores comerciales

Teniendo en cuenta que los catalizadores basados en Cu son altamente selectivos hacia productos de alto valor añadido como alcohol furfurílico y 2-metilfurano [1], el objetivo del presente apartado de esta Tesis Doctoral ha sido la evaluación de diferentes catalizadores comerciales, para comparar su comportamiento catalítico con los catalizadores preparados en el laboratorio, descritos anteriormente. Además, se pondrá especial énfasis en la optimización de diferentes parámetros experimentales para minimizar la desactivación de los catalizadores, ya que es uno de los mayores inconvenientes que presenta la hidrogenación de furfural en fase gaseosa.

La elección de los dos materiales comerciales libres de cromo se justifica con su naturaleza química, basada principalmente en óxidos de cobre, cinc y aluminio, que permite su comparación con los catalizadores basados en cobre incorporado al óxido de cinc. En los dos catalizadores comerciales, el porcentaje de óxido de aluminio es pequeño (7.7-18.2 % Al_2O_3) en comparación con los otros dos óxidos metálicos (48.4-62.5 wt.% CuO y 24.2-28.9 wt.% ZnO). El comportamiento catalítico de estos dos catalizadores comerciales libres de cromo se podrá comparar con el catalizador industrial (cromita de cobre) y con los catalizadores Cu-ZnO-x.

Los catalizadores estudiados han sido: HiFUEL® R120 (R120), usado en el reformado catalítico de metanol, e HiFUEL® W220 (W220), catalizador para reacciones de *water gas shift*. Los resultados obtenidos de ambos catalizadores se han comparado con la cromita de cobre comercial (CuCr_2O_4 CuO: CuCr).

7.1.1 Fluorescencia de rayos X

En una primera fase, se ha realizado el análisis químico de estos catalizadores comerciales, ya que no se poseía información sobre su composición química. Los datos de fluorescencia de rayos X corroboran la composición de cromita de cobre, compuesta principalmente por CuO (52.45%) y Cr₂O₃ (42.14%), mientras que el porcentaje del resto de elementos no supera el 0.07%. El catalizador R120 está compuesto por CuO (48.44 %), ZnO (28.89 %) y Al₂O₃ (18.23 %). Por último, el catalizador W220 presenta un mayor porcentaje de CuO (62.49 %), además de ZnO (24.18 %), Al₂O₃ (7.68 %) y MgO (1.23 %).

7.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición química superficial se ha determinado por XPS (*Tabla 7.1*). Los datos de XPS revelan que la cromita de cobre es el precursor con mayor contenido de Cu superficial (13.4%), mientras que el R120 y el W220 muestran valores inferiores, aunque muy cercanos entre si (8.5% y 7.6%, respectivamente). Con respecto a los espectros de la región Cu 2p, todos los precursores muestran una banda situada entorno 934.8 eV (Cu 2p_{3/2}), atribuida a especies de Cu²⁺, corroborada por su característico satélite *shake-up* a 942.0 eV [2] (*Figura 7.1 (A)*). La presencia de especies reducidas de Cu en los precursores queda descartada por la ausencia de señales a menor energía de ligadura [3]. El espectro de la región C 1s también muestra una pequeña contribución alrededor de 288.8 eV, que se asigna a la presencia de especies carbonato [4]. Con respecto al espectro del O 1s, todos los catalizadores muestran una única señal en torno a 529.5 – 530.0 eV, que se atribuye a la presencia de óxidos, mientras que el análisis del espectro del Al 2p indica la existencia de Al₂O₃ [4].

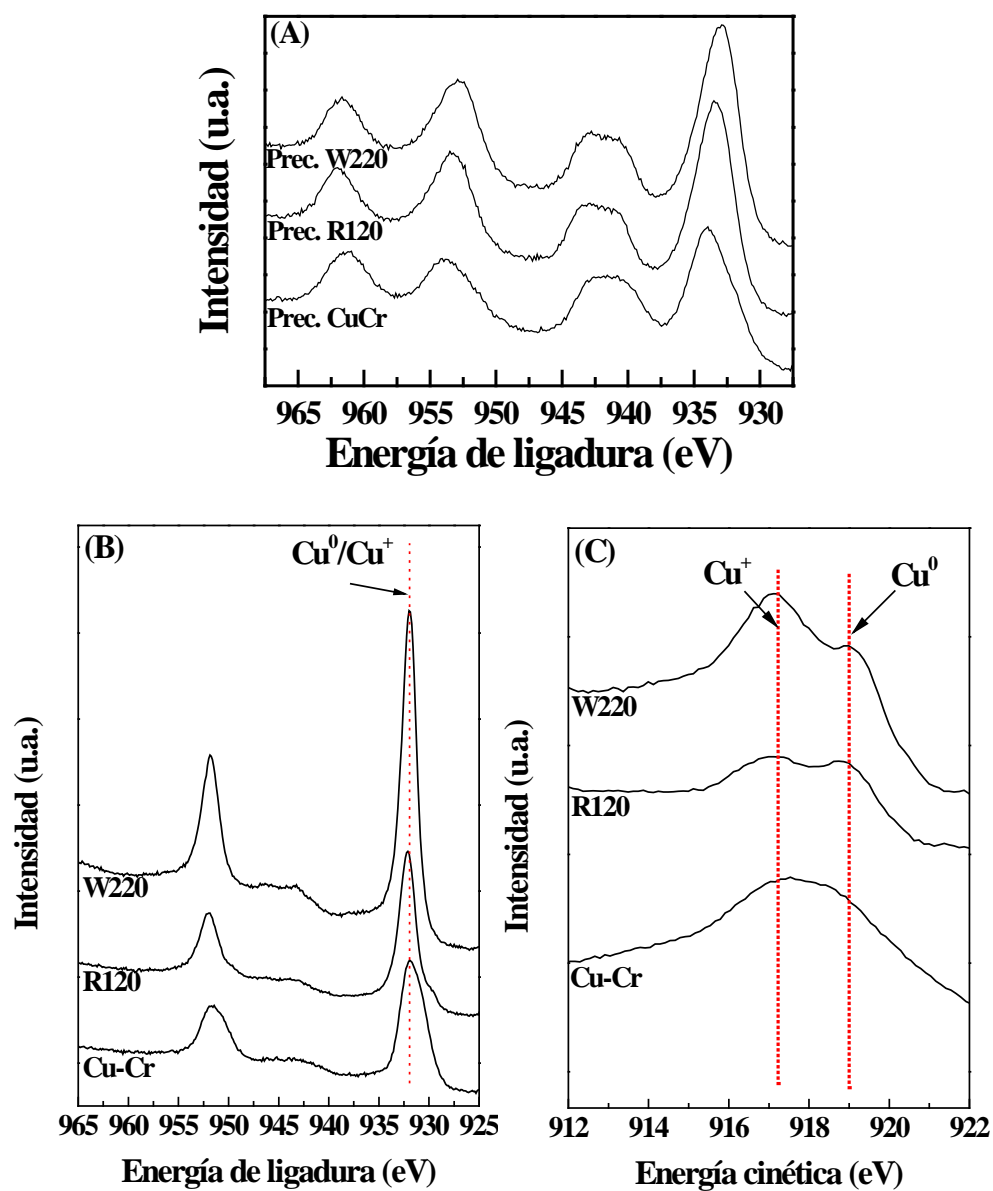


Figura 7.1. Espectros del Cu 2p de los catalizadores comerciales (A) antes y (B) después de su reducción, y (C) espectro Auger de los catalizadores reducidos

Por otro lado, se han analizado los catalizadores reducidos, donde los espectros del Cu 2p de todos los catalizadores (*Figura 7.1 (B)*) muestran un perfil similar. La región de Cu 2p_{3/2} solo muestra una contribución ubicada alrededor de 932.2 eV, típica de especies reducidas de Cu [4]. La ausencia del satélite *shake-up* descarta la existencia de especies Cu²⁺ en todos los casos. A partir de los espectros del Cu 2p, es imposible discernir entre ambas especies reducidas de Cu (Cu^{0/+}), por lo que es necesario recurrir a la línea Auger del Cu_{LMM} (*Figura 7.1 (C)*) [5-7]. Se puede observar la coexistencia de especies reducidas de Cu⁰ y Cu⁺, lo que indica la reducción parcial de las especies de Cu o la oxidación de las muestras durante su manipulación. La línea Auger Cu_{LMM} de los catalizadores comerciales revela que la contribución principal para el catalizador W220 es Cu⁺, mientras que Cu-Cr y R120 presentan proporciones similares de Cu⁺ y Cu⁰. Con respecto a la composición química superficial de los catalizadores comerciales reducidos (*Tabla 7.1*), se puede observar que la concentración de Cu sigue siendo similar para los catalizadores R120 y W220 (8.9-9.4%), mientras que el catalizador Cu-Cr muestra una mayor proporción de Cu superficial (15.4%).

Tabla 7.1. Concentración atómica superficial de los catalizadores comerciales calculados a partir de los datos de XPS (precursor, fresco y usado)

Muestras	C	O	Cu	Cr	Al	Zn
Prec. Cu-Cr	18.8	51.6	13.7	16.4	-	-
Cu-Cr	20.3	44.4	15.4	19.9	-	-
Cu-Cr (24h)	56.7	31.3	4.2	7.8	-	-
Prec. R120	36.3	33.9	8.4	-	33.3	7.9
R120	14.0	31.3	9.4	-	37.1	7.9
R120 (24h)	38.7	31.1	2.7	-	19.9	6.9
Prec. W220	31.0	29.4	7.6	-	27.6	5.0
W220	18.4	28.9	8.9	-	37.3	6.4
W220 (24h)	54.2	23.2	2.1	-	17.5	3.1

7.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

El estudio por DRX de los precursores catalíticos (*Figura 7.2 (A)*) revela la existencia de picos de difracción anchos, lo que sugiere una baja cristalinidad o un pequeño tamaño de cristalitos, en todos los casos. Los difractogramas de R120 y W220 son similares, con picos de difracción a 2θ ($^{\circ}$) = 31.8, 35.7, 38.9, 48.3, 56.7, 58.2, 61.6, 66.2 y 68.3, que se pueden atribuir a la fase cristalina CuO (PDF N: 04-006-2679), aunque la superposición con las señales de difracción del ZnO no puede descartarse. A pesar de que ambos catalizadores muestran un alto contenido de aluminio (*Tabla 7.1*), no se han observado sus señales de difracción por su baja cristalinidad. En el caso de la cromita de cobre, se observan sus picos de difracción típicos a 2θ ($^{\circ}$) = 30.4, 35.5, 37.2, 38.7, 43.1, 57.2 y 63.3 (Cu₂Cr₂O₅; PDF N: 00-034-0424).

Por otro lado, en los difractogramas de los catalizadores reducidos (*Figura 7.2 (B)*) se observan dos picos de difracción a 2θ ($^{\circ}$) = 43.4 y 50.5, que se atribuyen a la presencia de cobre metálico (Cu⁰) (PDF N: 04-0836). Las muestras R120 y W220 reducidas también presentan señales a 2θ ($^{\circ}$) = 31.8, 34.7, 36.4, 56.9, 63.0 y 68.1, asociadas al ZnO (PDF N: 01-070-2551). El tamaño de los cristalitos de Cu⁰ se ha determinado por la ecuación de Williamson-Hall [7]. Para el catalizador de Cu-Cr, los cristalitos de Cu alcanzan un tamaño cercano a 20 nm, mientras que son más pequeños para los catalizadores R120 (12.5 nm) y W220 (9.3 nm). Los valores para los cristalitos de ZnO también muestran un tamaño pequeño, concretamente de 11.1 nm y 6.7 nm para el R120 y el W220, respectivamente.

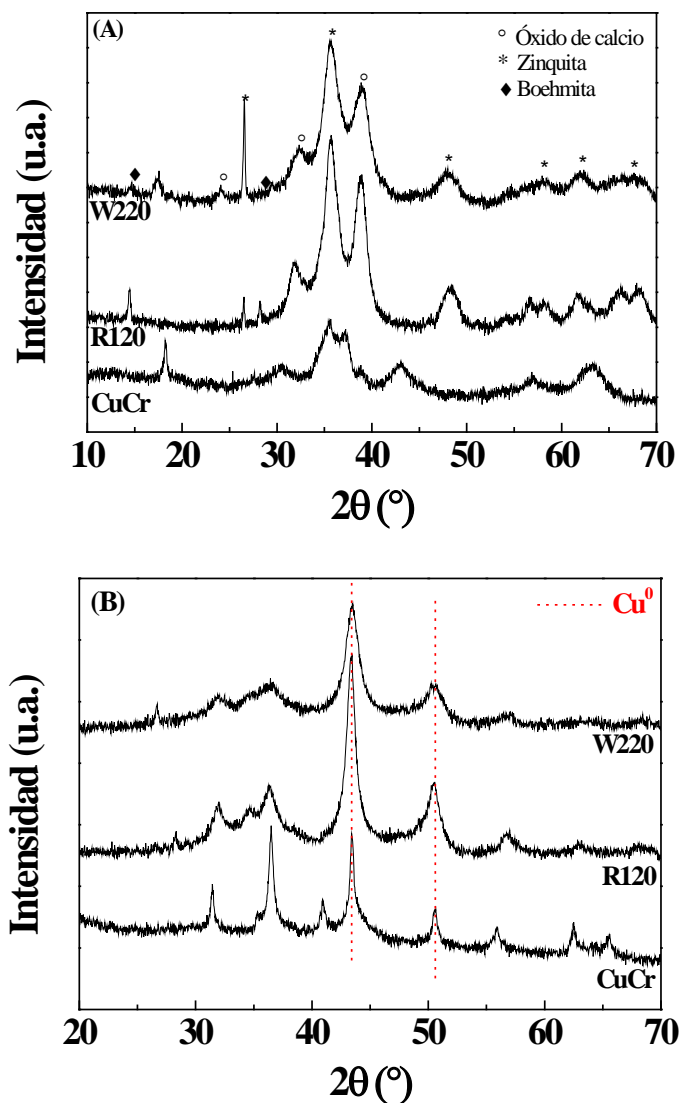


Figura 7.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores comerciales (A) antes y (B) después de su reducción

7.1.4 Reducción térmica programada de hidrógeno (TPR- H_2)

La temperatura de reducción de los catalizadores comerciales se ha deducido a partir de sus perfiles de TPR- H_2 (Figura 7.3). La cromita de cobre se

reduce a temperaturas más bajas que los otros catalizadores comerciales, ya que a 225°C está totalmente reducida, mientras que el catalizador W220 requiere 250 °C y R120 una temperatura de 275 °C. Teniendo en cuenta los resultados de XPS de los precursores catalíticos, el cobre debería ser la única especie involucrada en el consumo de hidrógeno durante el proceso de reducción entre 50 a 350 °C. Además, usando esta técnica se ha determinado el contenido de Cu en los catalizadores comerciales. Estos datos reflejan que la cromita de cobre presentaría un 39.5% de Cu, mientras que para el catalizador R120 es del 34.8%. Sin embargo, en el caso del catalizador W220 se ha obtenido un contenido superior de Cu (46%). Estos resultados, junto con el análisis por DRX, sugieren la existencia de una alta proporción de pequeños cristalitas de Cu, lo que implica una alta proporción de sitios de Cu disponibles para la hidrogenación de FUR.

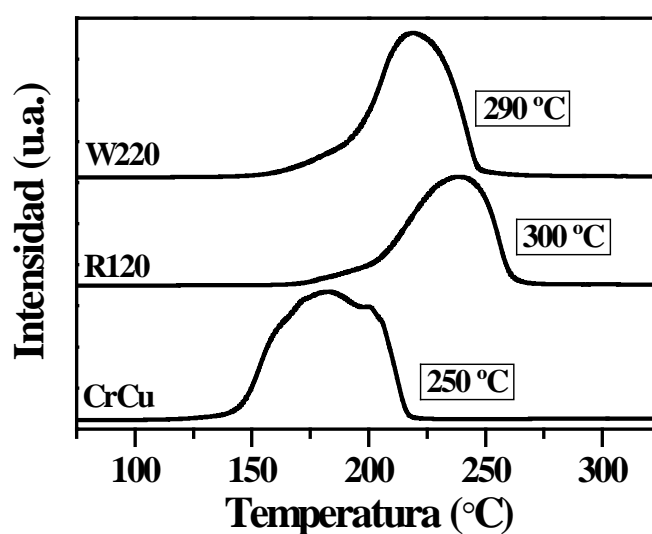


Figura 7.3. TPR-H₂ de los catalizadores comerciales

7.1.5 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

Las propiedades texturales se han determinado a partir de la adsorción-desorción de N₂ a -196°C (*Figura 7.4*). De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma del catalizador Cu-Cr es de Tipo II, característica de materiales no porosos o macroporosos, mientras que las de los catalizadores R120 y W220 podrían clasificarse como Tipo IV, la cual se asigna a los materiales mesoporosos [8]. Ambos catalizadores, R120 y W220, exhiben ciclos de histéresis que aparecen cuando el tamaño del poro es superior a 4 nm [8]. El catalizador de Cu-Cr muestra un ciclo de histéresis de Tipo H3, característico de agregados de partículas o macroporos [8]. El ciclo de histéresis de los catalizadores R120 y W220 se asemeja al de tipo H2b, el cual también está asociado a estructuras con poros parcial o totalmente cerrados [8]. El área superficial específica (S_{BET}) (*Tabla 7.2*) es menor para Cu-Cr, con un valor de 55 m² g⁻¹, mientras que R120 y W220 muestran valores más altos (93 y 103 m² g⁻¹, respectivamente). Los valores de volumen de poro muestran una tendencia similar a la observada para los valores de S_{BET} , ya que Cu-Cr posee un volumen de poro menor (0.128 cm³ g⁻¹), mientras que los catalizadores R120 y W220 alcanzan valores de 0.224 y 0.194 cm³ g⁻¹, respectivamente.

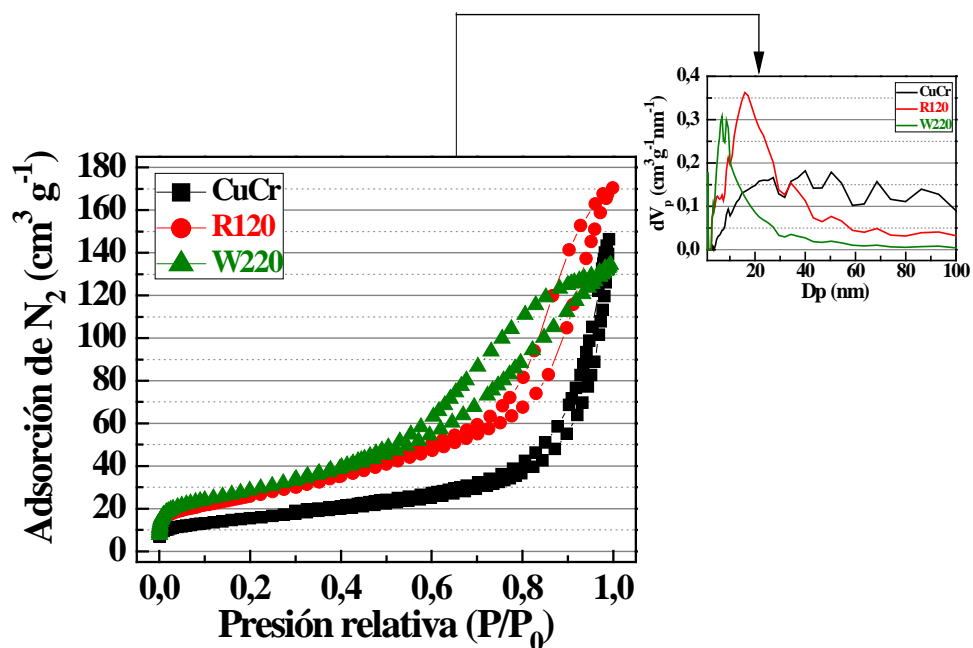


Figura 7.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y distribuciones de tamaños de poro para los catalizadores comerciales

Las distribuciones de tamaños de poro, determinadas mediante el método DFT (*Figura 7.4*) [9], nos revelan que el catalizador Cu-Cr exhibe una distribución de poros heterogénea, siendo el catalizador con la mayor proporción de macroporosidad, como nos indica la isoterma de adsorción de N_2 (*Figura 7.4*). En el caso del catalizador R120, la distribución es más homogénea, estando en el rango 1-50 nm, mientras que el catalizador W220 exhibe la distribución más estrecha de tamaños de poros (1-30 nm).

Tabla 7.2. Parámetros texturales y ácido/base de los catalizadores comerciales

Muestras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Sitios ácido-base ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		Sitios ácidos ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	
			Básicos	Ácidos	Fuertes	Débiles
CrCu	55	0.128	15	264	157	107
R120	93	0.224	29	78	2	76
W220	103	0.194	41	65	17	48

A partir de los datos obtenidos en las isotermas de adsorción y la distribución de poros, se puede deducir que la porosidad de los catalizadores se genera por los espacios inter-particulares. En el caso del catalizador Cu-Cr, donde los cristalitas son más grandes, como nos indican los datos de DRX (*Figura 7.2*), la superficie y el volumen de poro son más bajos. Sin embargo, los catalizadores R120 y W220 presentan tamaños de cristalitas más pequeños, dando lugar a una mayor cantidad de huecos entre partículas en comparación al catalizador Cu-Cr, lo que conduce a un aumento de los valores de S_{BET} y de volumen de poro (*Tabla 7.2*).

7.1.6 Desorción térmica-programada de NH_3 (TPD- NH_3)

La concentración de sitios ácidos se determinó a partir de la desorción térmica-programada de NH_3 entre 100 y 550 °C (*Figura 7.5*). Las curvas de TPD- NH_3 nos indican que los catalizadores exentos de Cr tienen una concentración de centros ácidos baja (78 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para R120 y 65 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para W220). En ambos casos, estos centros ácidos presentan poca fortaleza. Por tanto, considerando la composición química que se muestra en la *Tabla 7.1* de los catalizadores R120 y W220, la acidez que presentan debe atribuirse al carácter anfótero de Al_2O_3 y ZnO . En el caso del catalizador Cu-Cr, la concentración de centros ácidos aumenta claramente (264 $\mu\text{mol g}^{-1}$), así como

su fortaleza, lo que se justifica con el comportamiento ácido de las especies de Cr^{3+} .

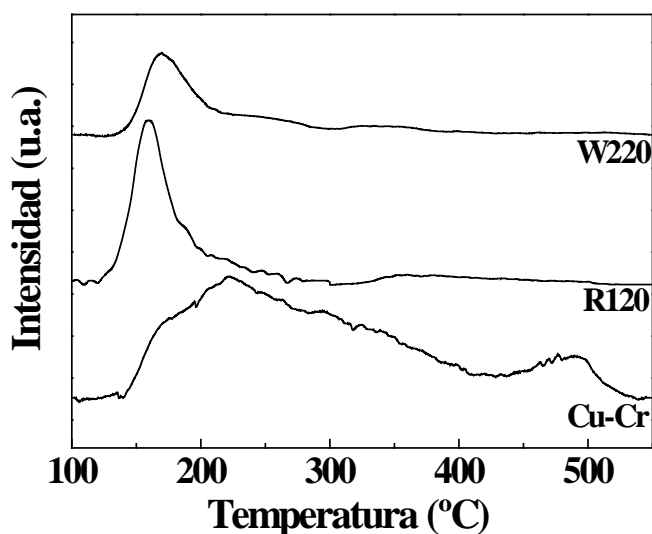


Figura 7.5. Curvas de TPD- NH_3 para los catalizadores comerciales

7.1.7 Desorción térmica-programada de CO_2 (TPD- CO_2)

La determinación de la concentración de sitios básicos se ha llevado a cabo mediante desorción térmica programada de CO_2 (Figura 7.6). Los catalizadores libres de Cr exhiben una concentración superior al catalizador Cu-Cr ($15 \mu\text{mol g}^{-1}$), con valores de $29 \mu\text{mol g}^{-1}$ para R120 y $41 \mu\text{mol g}^{-1}$ para W220, aunque la fortaleza de estos sitios básicos es relativamente débil en ambos casos. A partir de los datos obtenidos, se puede deducir que el comportamiento anfótero de los óxidos de Zn y Al proporciona una mayor basicidad para los catalizadores R120 y W220.

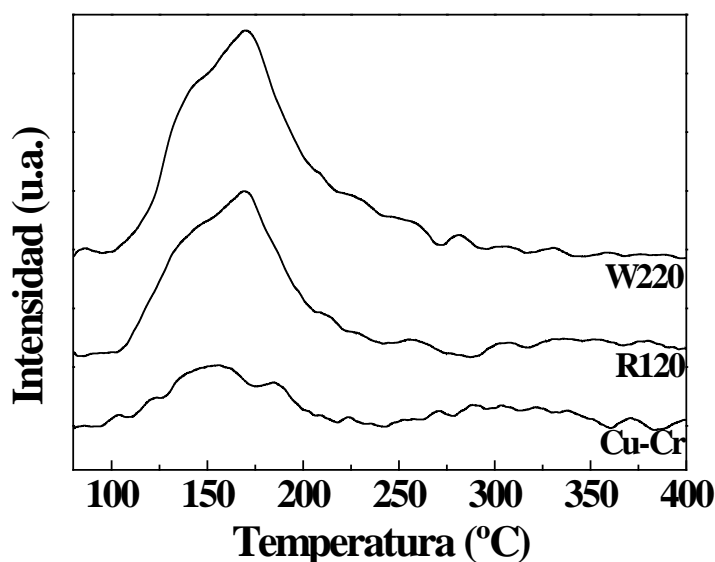


Figura 7.6. Curvas de TPD-CO₂ para los catalizadores comerciales

7.1.8 Valoración con N₂O

La cuantificación de las especies de Cu⁰ superficiales se ha realizado por valoración de N₂O [5, 10]. El catalizador Cu-Cr presenta un mayor porcentaje de Cu superficial (13%), mientras que los catalizadores libres de Cr tienen peor dispersión (3%) (Tabla 7.3). La alta dispersión de los catalizadores de Cu-Cr implica que los valores de superficie metálica sean más altos que los de los catalizadores R120 y W220. Con respecto al tamaño de los cristalitas de cobre metálico, todos los catalizadores comerciales presentan tamaños pequeños. Además, los valores obtenidos por valoración con N₂O son ligeramente más pequeños que los deducidos por DRX. Teniendo en cuenta la cantidad de especies de Cu⁰ que cada catalizador tiene en superficie, se ha seleccionado una cantidad equivalente a 30 μmol g⁻¹ de Cu disponibles para llevar a cabo todas las pruebas catalíticas en la hidrogenación de furfural en fase gas.

Tabla 7.3. Dispersión, tamaño de partículas y superficie metálica de los catalizadores comerciales estimados por valoración con N₂O

Muestras	Dispersión (%)	Tamaño de partícula (nm)	Superficie metálica	
			(m ² _{Cu} g _{Cu} ⁻¹)	(m ² _{Cu} g _{Cat} ⁻¹)
CrCu	13	7.7	87.8	34.7
R120	3	3.5	49.0	7.6
W220	3	3.4	19.7	9.1

7.1.9 Actividad catalítica

Como en los estudios catalíticos anteriores, se ha realizado un estudio preliminar para asegurarnos que el disolvente empleado en la reacción no experimenta ninguna transformación durante el proceso catalítico. Así, todos los catalizadores comerciales son inertes respecto al CPME en la hidrogenación de FUR en fase gaseosa. A continuación, con el fin de optimizar las condiciones experimentales se han modificado varios parámetros de reacción, tales como la temperatura de reacción o el tiempo de contacto.

7.1.9.1. Influencia de la temperatura de reacción

En primer lugar, se ha evaluado la influencia de la temperatura de reacción entre 170 y 230°C con cada uno de los catalizadores comerciales, después de su reducción a las temperaturas deducidas del estudio por TPR-H₂ (Figura 7.7). Los datos catalíticos obtenidos con el catalizador CuCr indican que la conversión de furfural aumenta con la temperatura, incrementándose desde el 60%, después de 5 h de TOS a 170 °C, hasta valores del 70% a 190 y 210 °C. Cabe destacar que el catalizador sufre una leve desactivación a lo largo del TOS en el rango de temperaturas evaluado, aunque esta desactivación es menos pronunciada en comparación con otros catalizadores basados en Cu [11-13],

probablemente debido a que la cantidad de Cu (39.5 %) que tiene este catalizador es más elevada.

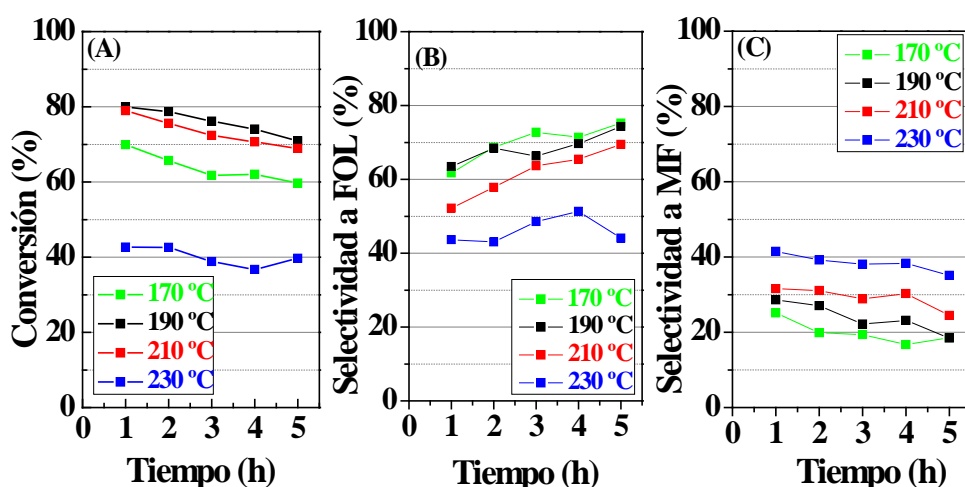


Figura 7.7. (A) Conversión de FUR, y selectividad a (B) FOL y (C) MF, en función del TOS para el catalizador CrCu. Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} , flujo alimento: $2.3 \text{ mmol}_{\text{FUR}} \text{ h}^{-1}$

En el caso del catalizador R120, utilizado tradicionalmente en el reformado de metanol, la conversión de FUR en el mismo rango de temperatura estudiado (170-230 °C) sigue una tendencia similar a la mostrada por el catalizador Cu-Cr, aunque la actividad catalítica es superior. Sin embargo, este catalizador R120 apenas sufre desactivación a 190 y 210 °C, alcanzando un valor máximo de conversión de furfural cercano al 95%, después de 5 h de TOS a 190 °C. Por otro lado, el catalizador W220 también proporciona conversiones más elevadas que el catalizador Cu-Cr en el rango de temperaturas estudiado. Este catalizador W220 presenta un valor máximo de conversión de FUR (90%) a 190 °C después de 5 h de TOS, lo que confirma su alta estabilidad.

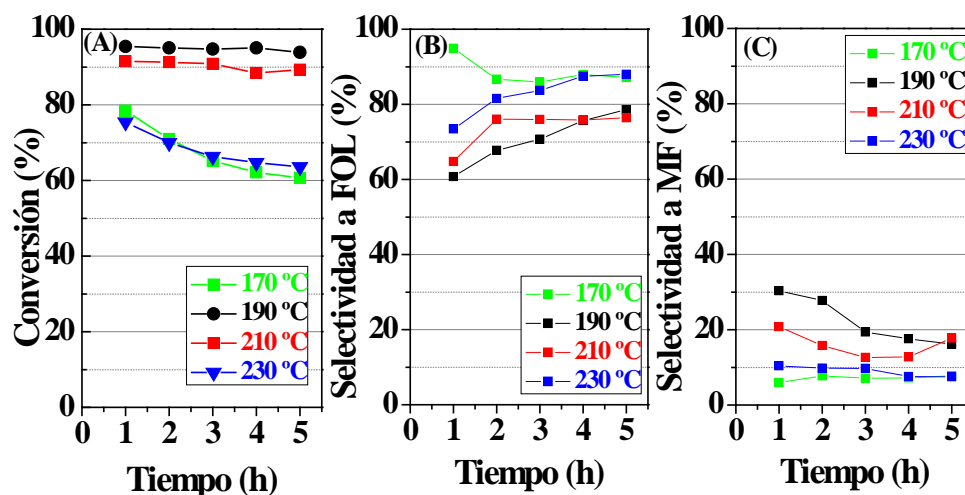


Figura 7.8. (A) Conversión de FUR, y selectividad a (B) FOL y (C) MF, en función del TOS para el catalizador R120. Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} , flujo alimento: 2.3

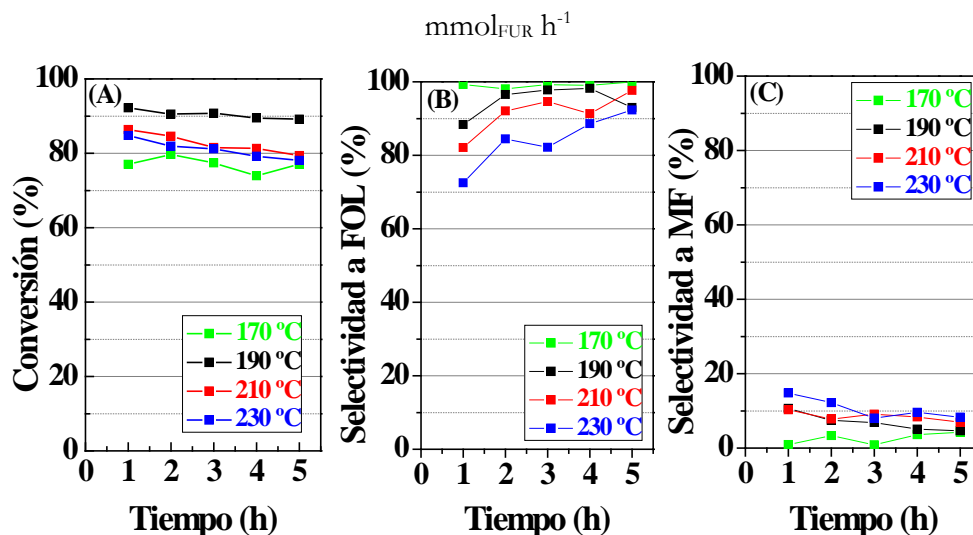


Figura 7.9. (A) Conversión de FUR, y selectividad a (B) FOL y (C) MF, en función del TOS para el catalizador W220. Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} , flujo alimento: 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}} \text{h}^{-1}$

Tal y como han observado otros autores en la reacción de hidrogenación de furfural en fase gas [14], la actividad de los catalizadores comerciales sigue una distribución gaussiana, ya que la reacción se ve favorecida termodinámicamente por un incremento de la temperatura. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción es más elevada (230 °C), los valores de conversión de FUR no mejoran, ya que el furfural en fase gas es más susceptible a polimerizar consigo mismo, dando lugar a la formación de depósitos carbonosos [10, 13]. En este sentido, varios autores han señalado que la fuerte interacción entre el FUR y/o FOL con la fase activa causa una pérdida de sitios disponibles de Cu [6, 15]. Para solventar este problema se ha propuesto el uso de soportes con acidez débil (SiO_2) [6, 16], carácter anfótero (ZnO , CeO_2) [5, 10] o básico (MgO) [17] para disminuir la interacción furfural-fase activa. Otros soportes de mayor acidez favorecen la fuerte adsorción del FUR, siendo más susceptibles a los procesos de desactivación, como consecuencia de la polimerización del FUR. En este caso, la presencia de una acidez relativamente baja (*Figura 7.5*) y una pequeña proporción de sitios básicos (*Figura 7.6*), principalmente en el caso de los catalizadores R120 y W220, parecen proporcionar una mayor estabilidad a lo largo del TOS. Del mismo modo, la existencia de un tamaño de cristalito más pequeño y un área superficial más alta para estos dos catalizadores también pudiera justificar su mayor conversión de FUR.

Con respecto al patrón de selectividad, FOL y MF son los únicos productos detectados. El catalizador Cu-Cr reducido no es altamente selectivo hacia ninguno de los dos productos de reacción, aunque la selectividad es ligeramente mayor hacia FOL (*Figura 7.7 (B y C)*). Sin embargo, parece claro que el uso de temperaturas de reacción más bajas favorece la hidrogenación de FUR a FOL, con una selectividad de aproximadamente el 75% después de 5 h

de TOS a 170 °C. Pero el aumento de la temperatura de reacción conduce a la reacción de hidrogenólisis de FOL a MF [11]. Del mismo modo, otros autores han señalado que la hidrogenólisis de FOL → MF también se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos, tal y como se ha comentado previamente [18].

Además de que los catalizadores R120 y W220 son más activos que el catalizador utilizado industrialmente en la hidrogenación de FUR (Cu-Cr), ambos también muestran una mayor selectividad a FOL (*Figura 7.8 (B y C)* y *Figura 7.9 (B y C)*), alcanzando valores de selectividad entre el 80-90 %, después de 5 h de TOS a 190 °C. Con estos valores de conversión y selectividad podemos deducir que el catalizador R120 origina un valor máximo de rendimiento en FOL de 72%, y un 83% con el catalizador W220, después de 5 h de TOS a 190 °C. Sin embargo, el catalizador CrCu proporciona sólo un rendimiento de FOL del 52% en las mismas condiciones de reacción. El mayor rendimiento de FOL para los catalizadores libres de Cr podría atribuirse a la presencia de una menor cantidad de sitios ácidos en comparación con el catalizador de Cu-Cr, los cuales favorecen la reacción de hidrogenólisis de FOL a MF [18]. A partir de los datos catalíticos se puede apuntar que el uso de estos catalizadores comerciales libres de Cr, empleados en otros procesos catalíticos, permiten alcanzar mayores rendimientos en FOL.

Teniendo en cuenta que en todos los casos los mejores resultados catalíticos se han obtenido para una temperatura de 190 °C, se ha elegido esta temperatura de reacción para llevar a cabo un estudio más detallado de la influencia de otras variables experimentales.

7.1.9.2. Influencia del tiempo de contacto

El flujo de H₂ se ha incrementado para disminuir el tiempo de contacto de las moléculas de FUR en el lecho fijo (*Figura 7.10*). A pesar de que en todos los casos se han usado 30 μmol g⁻¹ de sitios activos, el catalizador Cu-Cr se ve fuertemente afectado cuando se modifica este parámetro, ya que provoca un descenso de la conversión de FUR, desde 71 a 50% cuando el flujo de H₂ se aumenta desde 10 a 60 ml min⁻¹. Con respecto a la selectividad, conforme disminuye el tiempo de contacto, la selectividad a FOL aumenta desde 75% (Flujo H₂ de 10 ml min⁻¹) a un 94% (flujo de H₂ de 60 ml min⁻¹). Este incremento en la selectividad a FOL conlleva una disminución en la selectividad a MF y, por tanto, teniendo en cuenta que los sitios ácidos parecen estar implicados en la reacción de hidrogenólisis de FOL [18], se puede inferir que los sitios donde se da la reacción de hidrogenólisis (FOL → MF) son más susceptibles a variaciones del tiempo de contacto, como es de esperar.

En el caso de los catalizadores libres de Cr (R120 y W220), si comparamos los datos de conversión de FUR y selectividad a FOL, podemos ver que cuando se modifica el tiempo de contacto no sufren un cambio tan drástico como en el caso del catalizador Cu-Cr, excepto cuando el tiempo de contacto es más corto, ya que se produce una disminución de la conversión de FUR. Sin embargo, la selectividad a FOL apenas sufre cambios, principalmente en el caso del catalizador W220 que es el más activo y selectivo a FOL con el TOS, debido a la presencia de una menor cantidad de sitios ácidos que limita la formación de MF. A partir de los datos catalíticos, se puede establecer que los sitios activos donde ocurre la reacción de hidrogenólisis son más sensibles a sufrir modificaciones, provocando cambios en el comportamiento catalítico.

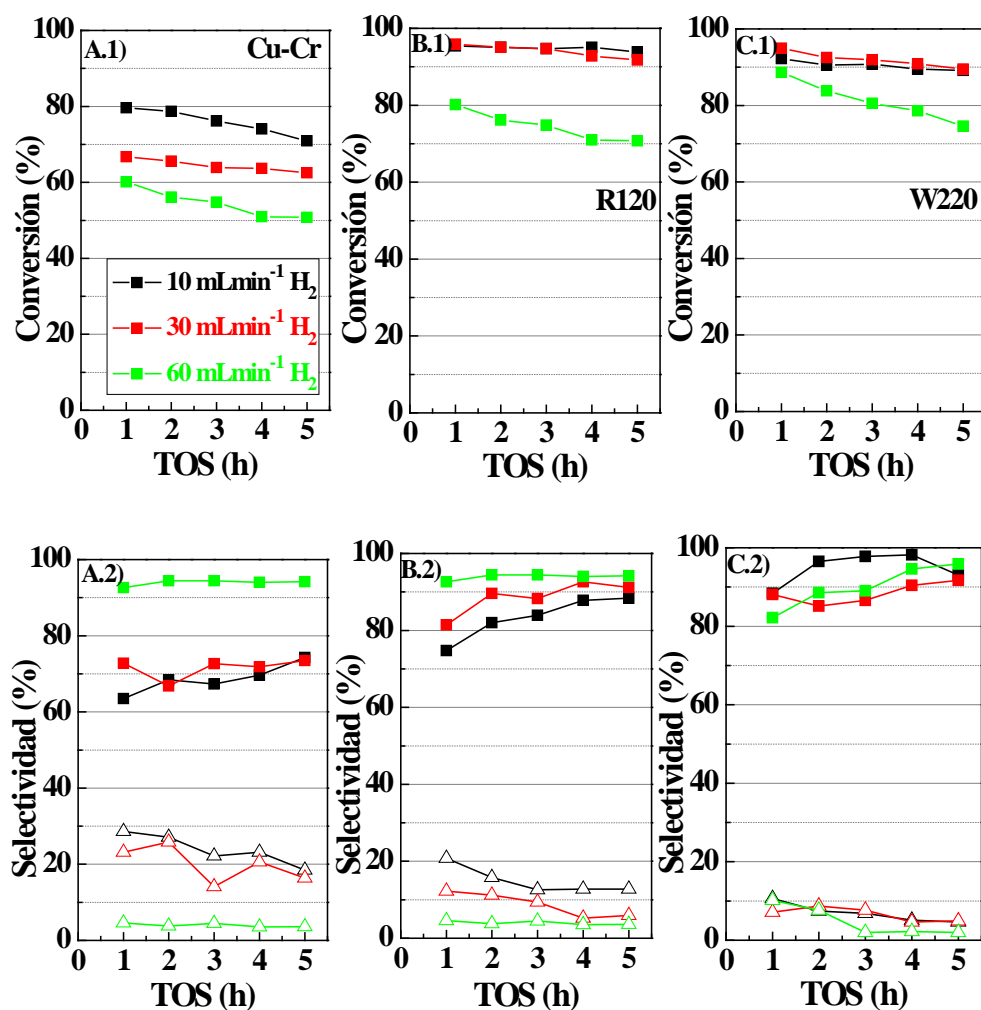


Figura 7.10. Influencia del tiempo de contacto en la conversión de FUR y selectividad (FOL icono relleno y MF icono hueco) en (A) Cr-Cu, (B) R120 y (C) W220. Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , T: 190 $^{\circ}\text{C}$, flujo alimento: 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}} \text{h}^{-1}$

7.1.9.3. Estabilidad del catalizador tras 24 h de reacción

Finalmente, se ha evaluado la estabilidad catalítica de los catalizadores comerciales durante 24 h de TOS (Figura 7.11). Los resultados catalíticos

muestran que el catalizador Cu-Cr tiende a desactivarse de forma progresiva, alcanzando una conversión de FUR de solo un 29%, después de 24 de TOS a 190°C. Sin embargo, los catalizadores libres de Cr son mucho más resistentes a los procesos de desactivación, manteniendo unos valores de conversión del 93 y 79% para los catalizadores R120 y W220, respectivamente. En el caso del catalizador Cu-Cr, los rendimientos en FOL y MF disminuyen gradualmente a lo largo del TOS, obteniendo unos valores del 13 y 9%, respectivamente. Los catalizadores libres de Cr presentan valores de rendimiento más estables, con un rendimiento a FOL del 70% a lo largo de las 24 horas de TOS para ambos catalizadores. Por el contrario, el rendimiento de MF tiende a sufrir una disminución rápida en las primeras horas de TOS, obteniéndose rendimientos hacia MF inferiores al 13% en ambos casos. Este hecho confirma que los catalizadores libres de Cr, además de ser ambientalmente más benignos por la ausencia de Cr, también son más activos y estables en comparación con la cromita de cobre.

Con el fin de evaluar los cambios del catalizador a lo largo de la hidrogenación de furfural, los catalizadores, tras ser usados en la prueba de estabilidad (24 h de TOS), se recuperaron y almacenaron en un disolvente inerte (ciclohexano) para evitar su oxidación. Tras ello, se analizaron por DRX y XPS.

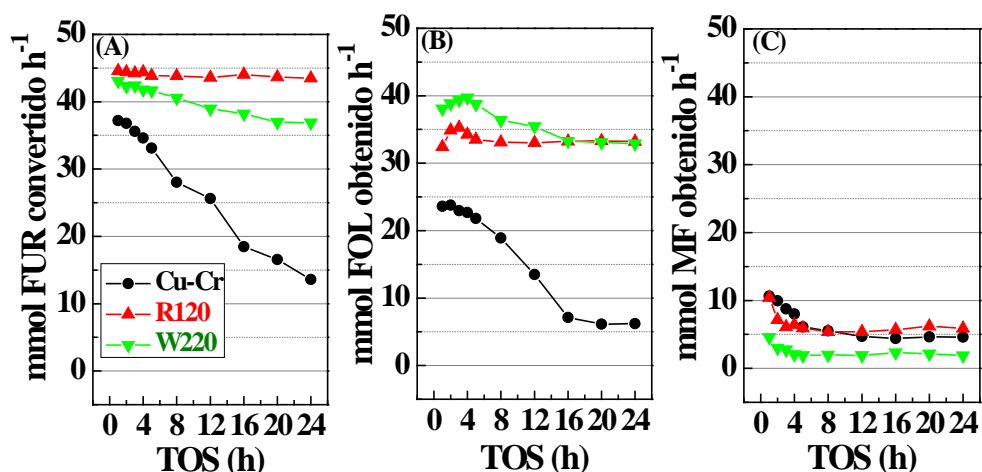


Figura 7.11. Influencia del tiempo de reacción sobre (A) mmol de FUR convertido, (B) mmol de FOL formado y (C) mmol de MF formado, en función del tiempo de reacción para los catalizadores comerciales. Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , T: 190 $^{\circ}\text{C}$, flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} ; flujo alimento: 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}} \text{h}^{-1}$

7.1.9.4. Estudio por DRX después de reacción

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores usados (*Figura 7.12*) muestran que los picos de difracción presentes en los catalizadores frescos se mantienen, descartando la formación de nuevas fases cristalinas. La baja selectividad hacia MF limita la formación de agua como subproducto, la cual podría oxidar las especies de Cu^0 a Cu^+ . La determinación del tamaño del cristalitos metálicos por el método de Williamson-Hall refleja que el catalizador Cu-Cr mantiene el tamaño de las nanopartículas de Cu^0 después de 24 h de TOS, a 190 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, el tamaño de los cristalitos metálicos del catalizador W220 aumenta ligeramente de 9.3 a 11.8 nm, mientras que, en el caso del catalizador R120, el aumento de tamaño es más pronunciado, ya que aumenta de 12.5 a 18.5 nm. En cualquier caso, la pérdida de sitios activos por

sinterización es limitada, como nos indica la alta estabilidad de los catalizadores R120 y W220, por lo que la desactivación por sinterización podría descartarse.

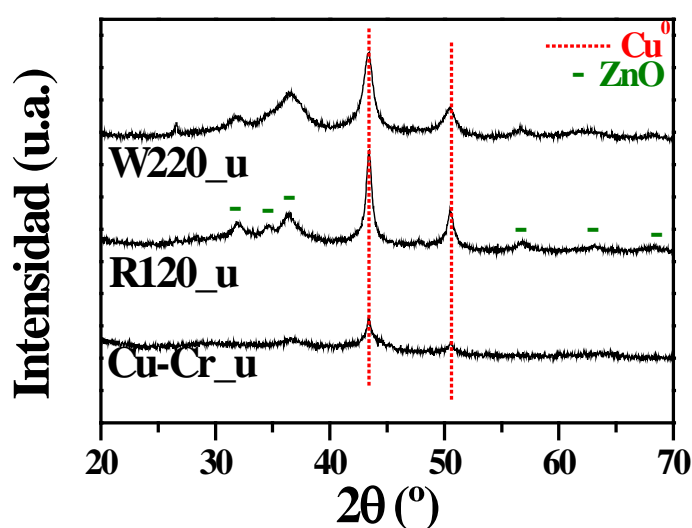


Figura 7.12. DRX de los catalizadores comerciales tras 24 h de reacción.

Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , T: 190 °C, flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} , flujo alimento: 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}} \text{h}^{-1}$

7.1.9.5. Estudio por XPS de los catalizadores usados

La evolución de la fase activa sobre la superficie de los catalizadores se ha evaluado por XPS. En todos los casos, los espectros de la región del Cu 2p exhiben una única señal a 932.5 eV (Figura 7.13), que, unido a la ausencia del satélite *shake-up*, descarta la presencia de especies Cu^{2+} . Para discriminar entre los estados de oxidación Cu^0 y Cu^+ se ha obtenido el espectro de la línea Auger Cu_{LMM} de los catalizadores, después de 24 h de TOS a 190 ° C. A partir de estos datos se puede concluir que la contribución del Cu^+ , situada aproximadamente a 917.0 eV, aumenta en todos los casos. Estas especies de Cu^+ no se han detectado por DRX, por lo que se puede inferir que estas

especies oxidadas se encuentran sobre la superficie de los catalizadores. La oxidación parcial de los sitios de Cu^0 puede atribuirse al H_2O que se haya podido formar en la reacción de hidrogenólisis, aunque se obtiene en bajas proporciones debido a que esta reacción es desfavorable, como lo indican los datos catalíticos. Sin embargo, no se puede descartar que las especies de Cu^+ puedan estar implicadas como sitios activos en la reacción de hidrogenación de FUR. A este respecto, se ha indicado en bibliografía que el Cu^0 puede llegar a actuar como promotor de las especies Cu^+ , siendo necesario un efecto sinérgico entre ambas especies para obtener un mejor comportamiento catalítico [25,34]. En cambio, otros autores han concluido que las especies Cu^0 y Cu^+ tienen que estar involucradas en la hidrogenación a baja temperatura [24,35]. Por lo tanto, parece claro que el Cu^+ puede tener un papel importante en el proceso catalítico, como sugieren los datos de XPS (*Figura 7.13 (B)*), aunque todavía no está bien definido.

La composición química superficial, después de 24 h de reacción (*Tabla 7.1*) refleja una disminución del contenido de Cu entre un 67-73%, en comparación con sus respectivos catalizadores frescos. Este hecho, junto con el aumento del contenido de carbono, parece sugerir la formación de depósitos carbonosos [6, 13]. Como se ha indicado anteriormente, estos depósitos carbonosos pueden atribuirse tanto al FUR como al FOL, que polimerizan bajo las condiciones de reacción, y su fuerte adsorción sobre los sitios activos, causando un bloqueo progresivo de los sitios de Cu disponibles, y por ello una progresiva disminución de la conversión de FUR sobre el catalizador Cu-Cr [18]. En el caso de los catalizadores libres de Cr, ambos catalizadores sufren una disminución de la cantidad de sitios de Cu disponibles, aunque son muy estables. Este hecho se puede justificar por la presencia de una acidez relativamente baja y una pequeña proporción de sitios básicos, como se

comentó anteriormente. Además, la cantidad de Cu superficial es un factor a tener en cuenta para explicar la desactivación de la mayoría de los catalizadores basados en cobre [12, 13].

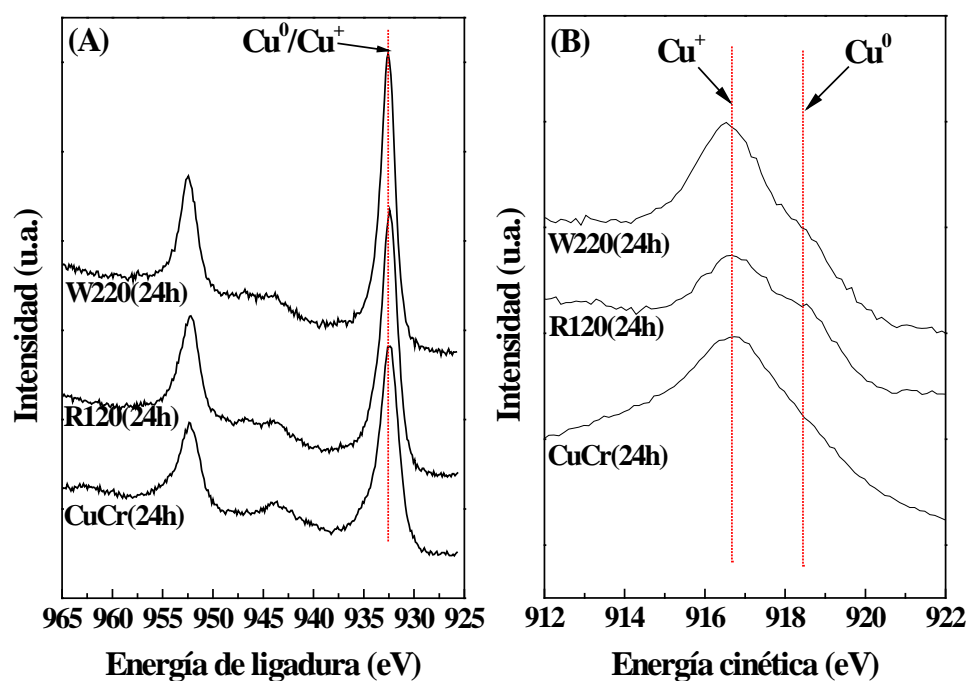


Figura 7.13. (A) Espectros del Cu 2p y (B) Auger de los catalizadores tras 24 h de reacción. Condiciones experimentales: 30 μmol de centros activos g^{-1} , T: 190 $^{\circ}\text{C}$, flujo de H_2 : 10 ml min^{-1} , flujo alimento: 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}} \text{h}^{-1}$

7.1.10 Conclusiones

La preparación de catalizadores es un parámetro clave desde el punto de vista económico, aunque algunas fases requieren el uso de precursores de alto coste. Teniendo en cuenta que los catalizadores basados en cobre son altamente selectivos a productos de alto valor añadido, en este capítulo se han comparado dos catalizadores comerciales con la cromita de cobre, que es el

catalizador usado en la producción industrial de alcohol furfúrico por hidrogenación de furfural.

Esta investigación se ha centrado en la evaluación de diferentes variables experimentales de la hidrogenación de furfural en fase gas, y su influencia sobre la desactivación de catalizadores comerciales. Los catalizadores estudiados han sido: HiFUEL® R120, empleado en el reformado catalítico de metanol, e HiFUEL® W220 (W220), catalizador para reacciones de *water gas shift*, además de la cromita de cobre comercial (CuCr_2O_4 CuO). Mediante fluorescencia de rayos X se ha encontrado un mayor porcentaje de cobre en el catalizador W220, con un 62.49%. Sin embargo, los datos de XPS muestran que la cromita de cobre (Cu-Cr) es el precursor con mayor contenido de Cu superficial (13.4%). Este catalizador Cu-Cr presenta la S_{BET} más baja ($55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mientras que los catalizadores R120 y W220 poseen 93 y $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Con respecto al tamaño de cristalitas de cobre metálico, los mayores valores (20 nm) los presenta el catalizador Cu-Cr, mientras que los catalizadores libres de Cr muestran cristales de Cu con un tamaño más pequeño ($\sim 10 \text{ nm}$).

En los estudios catalíticos se han empleado $30 \mu\text{mol}$ de sitios activos de Cu g^{-1} , de acuerdo con los datos obtenidos por valoración con N_2O . Los resultados catalíticos muestran que el catalizador Cu-Cr sufre una desactivación progresiva, alcanzando una conversión de FUR de solo un 29% después de 24 de TOS. Sin embargo, los catalizadores libres de Cr son más resistentes a la desactivación, de tal forma que los catalizadores R120 y W220 mantienen valores del 93 y 79%, respectivamente. Esta familia de catalizadores ha demostrado tener un gran potencial para realizar la reacción de hidrogenación de furfural en fase gas, manteniéndose el rendimiento en FOL en un 70%. Sin

embargo, en el caso de la cromita de cobre, el rendimiento en FOL disminuye gradualmente con el TOS, obteniéndose un valor del 13% después de 24 h.

Bibliografía

- [1] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 38 (2014) 663-676.
- [2] J. Cecilia, A. Arango-Díaz, F. Franco, J. Jimenez-Jimenez, L. Storaro, E. Moretti, E. Rodríguez-Castellón, CuO-CeO₂ supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H₂-rich stream, *Catalysis Today*, 253 (2015) 126-136.
- [3] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors, *Applied Catalysis a-General*, 288 (2005) 116-125.
- [4] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Pekin-Elmer Corporation, Minnesota, (1992).
- [5] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, D. Duran-Martin, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 107-115.
- [6] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Selective Production of 2-Methylfuran by Gas-Phase Hydrogenation of Furfural on Copper Incorporated by Complexation in Mesoporous Silica Catalysts, *Chemsuschem*, 10 (2017) 1448-1459.
- [7] G. Williamson, W. Hall, X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.
- [8] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [9] J. Landers, G. Gor, A. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 3-32.
- [10] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, I. Marquez-Rodríguez, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO₂ catalysts, *Catal. Today*, 279 (2017) 327-338.
- [11] S. Sitthisa, D. Resasco, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784-791.
- [12] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Selective Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol Using Cu-Based Catalysts Supported on Clay Minerals, *Topics in Catalysis*, 60 (2017) 1040-1053.

- [13] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, J. Dumesic, J. Miller, C. Marshall, Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *J. Catal.*, 299 (2013) 336-345.
- [14] B. Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, B. Raju, K. Rao, A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 287-293.
- [15] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena, D. Resasco, Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 1-13.
- [16] S. Sitthisa, W. An, D. Resasco, Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts, *Journal of Catalysis*, 284 (2011) 90-101.
- [17] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. Raju, K. Rao, Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 265 (2007) 90-97.
- [18] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, Y. Li, Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 398 (2015) 140-148.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

BLOQUE II:

Catalizadores a base de níquel



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



8. Ni/MgO



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

BLOQUE II: Catalizadores basados en níquel

La elección de fases activas con diferente capacidad hidrogenante es otra alternativa para obtener otros productos de alto valor añadido en la hidrogenación de furfural en fase gas, diferentes a los mostrados hasta ahora (alcohol furfurílico y 2-metilfurano). Con este propósito se han sintetizado catalizadores basados en Ni incorporado a un óxido básico (MgO), y se han optimizado diferentes variables experimentales para modular el patrón de selectividad.

8.1 Ni/MgO

Estos catalizadores se han sintetizado mediante el método de co-precipitación a partir de sus respectivos nitratos metálicos en medio básico, usando diferentes relaciones molares Ni/Mg (0.1 - 0.3). Las muestras se denominaron como Ni-MgO-x, donde x es la relación molar Ni/Mg usada en la síntesis.

8.1.1 Reducción térmica programada de hidrógeno

La temperatura de reducción de los precursores NiO-MgO, obtenidos después de calcinar los correspondientes hidróxidos metálicos, se dedujo a partir de los perfiles de TPR-H₂ (*Figura 8.1*). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la asignación de los picos de reducción de catalizadores de níquel es controvertida en la bibliografía [1]. En todos los casos, la reducción del Ni (II) se inicia entre 200-250 °C, pero se observan varios consumos de hidrógeno en el rango de temperaturas estudiado. Así, la presencia de partículas de NiO de diferentes tamaños, junto con la incorporación del níquel a la estructura del MgO para formar una disolución sólida NiO-MgO complica la interpretación de las curvas de reducción térmica programada de hidrógeno. En general, se requieren mayores temperaturas para la reducción de las especies de Ni(II)

presentes en la estructura del MgO formando la disolución sólida, ya que estos iones se estabilizan frente a su sinterizado y reducción [2]. Considerando estas curvas de TPR-H₂, se ha optado por usar una temperatura de 500°C para preparar los catalizadores Ni-MgO-x, aunque siendo conscientes de que parte del Ni (II) presente en la disolución sólida quedará sin reducir.

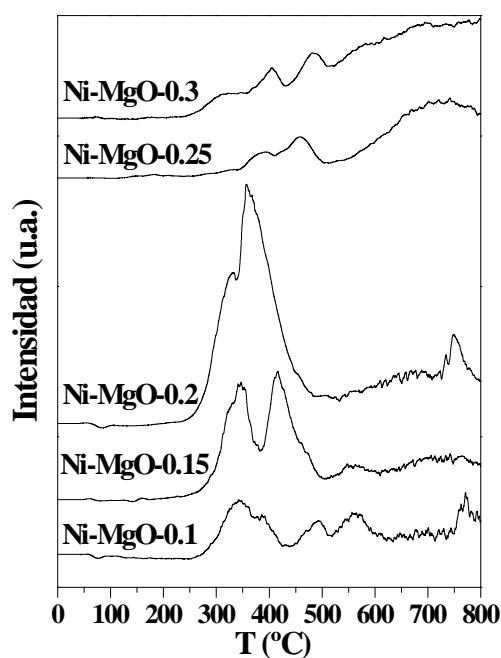


Figura 8.1. TPR-H₂ de los catalizadores de Ni-MgO-x

8.1.2 Difracción de rayos X

La única fase cristalina detectada en los catalizadores Ni-MgO-x, después de su reducción, pudiera ser MgO con estructura periclasa (PDF N: 98-002-6958), como se deduce de la presencia de tres señales de difracción anchas a 2θ (°)=36.7, 42.9 y 63.3 (Figura 8.2). Sin embargo, la disolución sólida NiO-MgO presentaría valores similares, ya que tanto el NiO como el MgO cristalizan en el sistema cúbico, con valores de celdilla unidad similares. El tamaño medio de los cristalitas de MgO (y/o de NiO-MgO), determinado con

la ecuación de Williamson-Hall [3], está en el rango 6.2-10.1 nm (*Tabla 8.1*). Por otro lado, es llamativo la ausencia de picos de difracción atribuidos a Ni metálico, con una estructura cúbica (JCPDS 01-070-1849), que deberían observarse a 44.48 (111) and 51.83° (200), por lo que se podría pensar que sus tamaños son inferiores a 3 nm, lo que impide su detección mediante difracción de rayos X. Por ello, estos resultados reflejarían la alta dispersión de la fase metálica, lo que llevaría asociada una elevada superficie metálica.

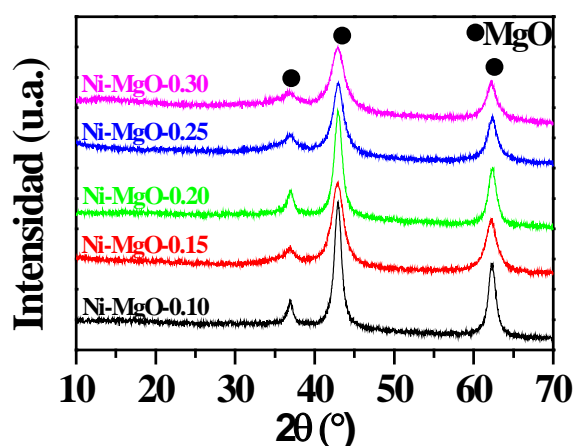


Figura 8.2. DRX de los catalizadores Ni-MgO-x reducidos

8.1.3 Microscopía electrónica de transmisión

La morfología de los catalizadores Ni-MgO-x, determinada a partir de sus micrografías TEM, consiste en estructuras laminares de tamaño nanométrico en todos los catalizadores. A modo de ejemplo, en la micrografía del catalizador Ni-MgO-0.3 (*Figura 8.3*) se observan claramente estas nanofibras, junto a partículas de muy pequeño tamaño que se podrían asociar al níquel metálico, cuyos diámetros inferiores a 10 nm confirman los datos de DRX, ya que en los difractogramas no se detectaron picos de difracción atribuidos al Ni⁰. Este hecho sugiere la formación de partículas pequeñas bien

dispersas de Ni⁰. El análisis EDX de los diferentes elementos químicos (Ni, Mg, O) muestra una similar distribución en las muestras, lo que corroboraría todo lo afirmado anteriormente respecto a la dispersión de las especies de Ni.

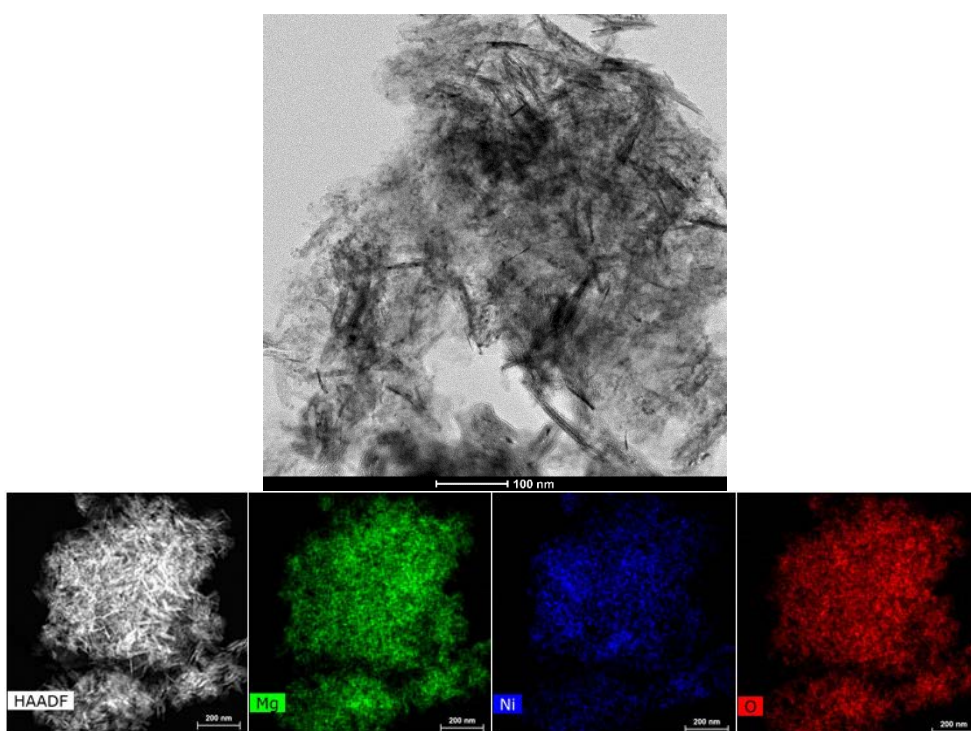


Figura 8.3. Micrografía TEM del catalizador Ni-MgO-0.30 y resultados del análisis EDX

8.1.4 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

Las características texturales de los catalizadores de Ni-MgO-x se han determinado mediante adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. En la *Figura 8.4* se representan las correspondientes isotermas, que se pueden clasificar, de acuerdo con la IUPAC, como Tipo IV, típicas de materiales mesoporosos [4]. Con respecto al ciclo de histéresis, pueden clasificarse como H₂b. La aparición

del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar [4].

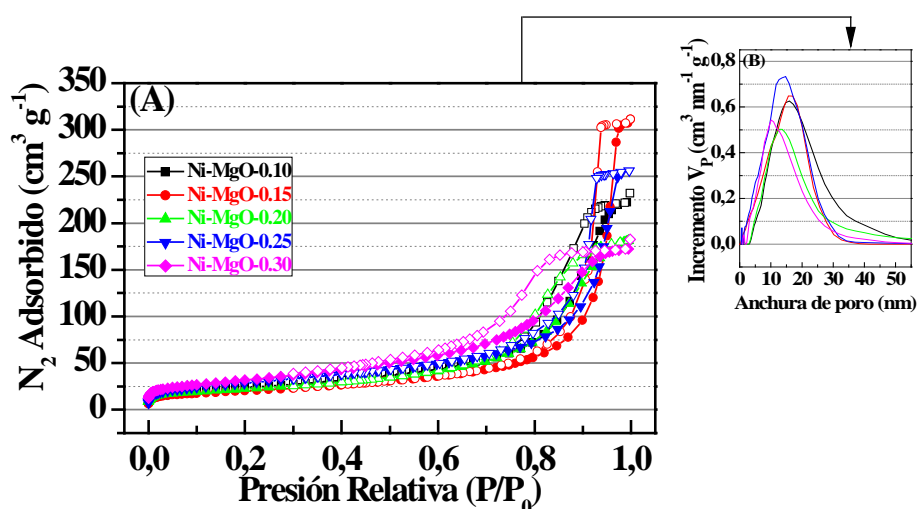


Figura 8.4. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C y (B) distribuciones de tamaños de poros

El área superficial específica BET [5] oscila entre 74 y 103 m² g⁻¹ (Tabla 8.1), pero las diferentes relaciones molares Ni/Mg no parecen traducirse en una tendencia clara en la variación de las propiedades texturales de los catalizadores. Los datos de la gráfica *t*-plot indican que ningún catalizador presenta microporosidad, por lo que la porosidad de los catalizadores debe atribuirse a las cavidades formadas entre partículas adyacentes, tal y como se había intuido a partir de las micrografías TEM (Figura 8.3). Las distribuciones de tamaños de poro (Figura 8.4 (B)), determinadas por aplicación del método DFT, revelan que todos los catalizadores Ni-MgO-x presentan dimensiones de poros heterogéneas con valores entre 1 y 45 nm, con un valor máximo de 12-18 nm [6], lo cual debe favorecer el acceso del furfural hacia los sitios activos y

la salida de los productos de reacción, y por lo tanto la ausencia de limitaciones difusionales.

Tabla 8.1. Parámetros texturales y basicidad de los catalizadores Ni-MgO-x

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	t-plot ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	TPD- CO_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Ni-MgO-0.10	84	4	0.351	0.0027	94
Ni-MgO-0.15	74	8	0.408	0.0033	107
Ni-MgO-0.20	79	2	0.280	0.0018	93
Ni-MgO-0.25	94	1	0.381	0.0008	86
Ni-MgO-0.30	103	3	0.354	0.0002	57

8.1.5 Desorción térmica programada de CO_2 (TPD- CO_2)

La concentración y fortaleza de los centros básicos de los catalizadores Ni-MgO-x se evaluaron a partir de sus perfiles de TPD- CO_2 (Figura 8.5). Estos datos indican que los catalizadores con bajo contenido de Ni (relaciones molares Ni/Mg entre 0.10 y 0.20) poseen sitios básicos de fortaleza baja y media, como se deduce del máximo de desorción localizado entre 140-180 °C y el hombro a 230 °C. El aumento de Ni desplaza el hombro a más altas temperaturas, por lo que estos catalizadores muestran sitios básicos más fuertes. En la Tabla 8.2 se exponen los datos de la cuantificación de los sitios básicos, los cuales nos muestran cómo los catalizadores con menor contenido de Ni tienen valores similares (93-107 $\mu\text{mol g}^{-1}$), obteniéndose los valores máximos para el catalizador de Ni-MgO-0.15. Cuando se aumenta aún más el contenido de Ni se produce una disminución de la cantidad de sitios básicos,

alcanzando un valor de $57 \mu\text{mol g}^{-1}$ para el catalizador Ni-MgO-0.30, que se atribuye principalmente a la pérdida de centros básicos más fuertes.

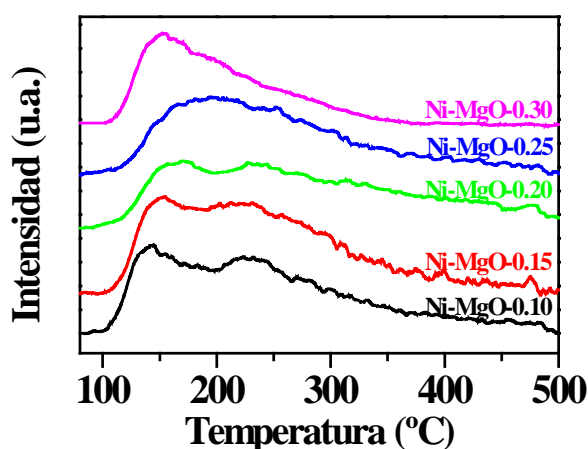


Figura 8.5. TPD- CO_2 para los catalizadores Ni-MgO-x

8.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el fin de evaluar la composición química superficial de los catalizadores Ni-MgO-x se ha llevado a cabo el análisis por XPS. En la *Figura 8.6* se representan los espectros de la región Ni $2p_{3/2}$. En todos los casos, los espectros muestran tres contribuciones: i) una banda principal a 852.4 eV debida al Ni^0 , ii) en torno a 856.8 eV se asigna a las especies de Ni no reducidas (Ni^{2+}), o a la posible oxidación del Ni^0 durante la manipulación de la muestra, y iii) a 862.6 eV aparece el satélite *shake-up*, típico de especies divalentes [7, 8]. En relación a los porcentajes de Ni (0) en los catalizadores, sus valores son muy similares, con porcentajes entre 65 y 75%, pero sin una tendencia clara. Con respecto a los espectros del nivel Mg 2p, se observa una única contribución entre 48.8 y 49.2 eV, que se asigna a las especies de Mg^{2+} en forma de hidróxido y óxido [9].

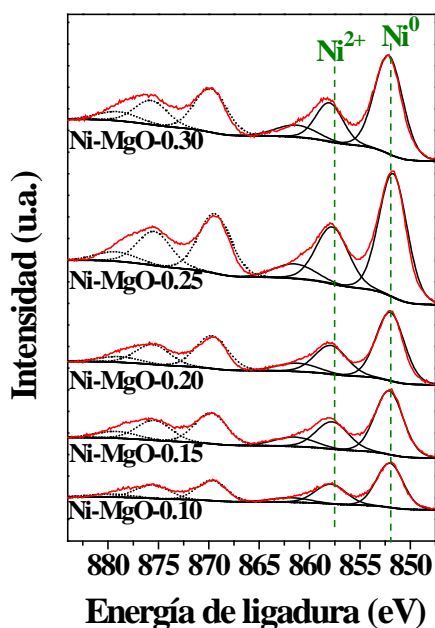


Figura 8.6. Espectros del nivel Ni 2p de los catalizadores Ni-MgO-x

A partir del análisis de la región O 1s también se confirmó la presencia de ambas especies, ya que se han detectado dos contribuciones ubicadas en 531.2 eV y 529.eV, que se atribuyen a la presencia de hidróxidos y óxidos, respectivamente [9]. Finalmente, los espectros del nivel C 1s también presentan una contribución aproximadamente a 289.0 eV, que se atribuye a la presencia de carbonato. Esta contribución también da una idea sobre la cantidad de sitios básicos, ya que en este caso, esta señal disminuye con el contenido de Ni, como ya se indicó a partir de la TPD-CO₂ (Figura 8.5 y Tabla 8.2). En todos los casos, los valores de las concentraciones atómicas superficiales Ni/Mg están por debajo de los valores teóricos empleados en la síntesis de los catalizadores. Este hecho sugiere la presencia de una mayor proporción de Mg sobre la superficie del catalizador.

Tabla 8.2. Datos deducidos del análisis XPS de los catalizadores Ni-MgO-x

Muestras	Energía de ligadura (eV)/ Concentraciones atómicas (%)								Radio molar atómico Ni/Mg
	C 1s		O 1s		Mg 2p		Ni 2p		
Ni-MgO-0.10	284.8 (11.1 %)	288.8 (3.1 %)	531.1 (23.7 %)	529.2 (28.3 %)	48.8 (31.2 %)	857.3 (0.9 %)	852.1 (1.7 %)		0.083
Ni-MgO-0.15	284.8 (10.2 %)	288.2 (2.2 %)	531.1 (20.7 %)	529.3 (28.5 %)	49.0 (33.9 %)	857.2 (1.4 %)	852.0 (3.1 %)		0.134
Ni-MgO-0.20	284.8 (13.8 %)	288.4 (2.1 %)	531.3 (20.3 %)	529.3 (28.4 %)	49.0 (31.0 %)	857.2 (1.4 %)	852.2 (2.9 %)		0.139
Ni-MgO-0.25	284.8 (13.0 %)	288.4 (2.0 %)	531.0 (18.1 %)	529.0 (30.4 %)	48.8 (30.5 %)	857.0 (2.1 %)	852.2 (3.9 %)		0.197
Ni-MgO-0.30	284.8 (16.1 %)	288.2 (1.4 %)	531.3 (17.4 %)	529.6 (33.4 %)	49.2 (26.1 %)	857.1 (1.4 %)	852.1 (3.8 %)		0.200

8.1.7 Actividad catalítica

Los catalizadores Ni-MgO-x se han evaluado en la hidrogenación de furfural en fase gas, usando también CPME como disolvente. Se ha realizado una prueba preliminar con el catalizador de Ni-MgO-0.25, alimentando CPME sin furfural, a 190 °C durante 5 h de TOS, y los resultados obtenidos confirman la estabilidad del disolvente.

Posteriormente, se ha estudiado la actividad de los catalizadores Ni-MgO-x a 190 °C (*Figura 8.7*). Los datos catalíticos revelan que todos los catalizadores son activos en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa; además, cuando aumenta el contenido de níquel se mejora la actividad catalítica, desde el 62% de conversión de FUR para el catalizador Ni-MgO-0.10, al 96% para los catalizadores Ni-MgO-0.25 y Ni-MgO-0.30, después de 1 h de reacción. El aumento de la conversión de FUR se puede relacionar directamente con la cantidad de níquel metálico presente sobre la superficie del catalizador (*Tabla 8.2*). Por lo tanto, el catalizador con menor cantidad de centros activos (Ni-MgO-0.10) es más susceptible a la desactivación.

Los únicos productos de reacción detectados fueron alcohol furfurílico (producto de hidrogenación del grupo carbonilo) y furano (producto de descarbonilación), siendo este último el producto principal en todos los casos. En la *Figura 8.7 (B y C)* se representan los valores de rendimiento a estos productos, donde se observa que el catalizador con mayores contenidos en Ni muestra una selectividad casi total hacia furano, con un rendimiento del 88% después de 5 h de TOS con el catalizador Ni-MgO-0.25.

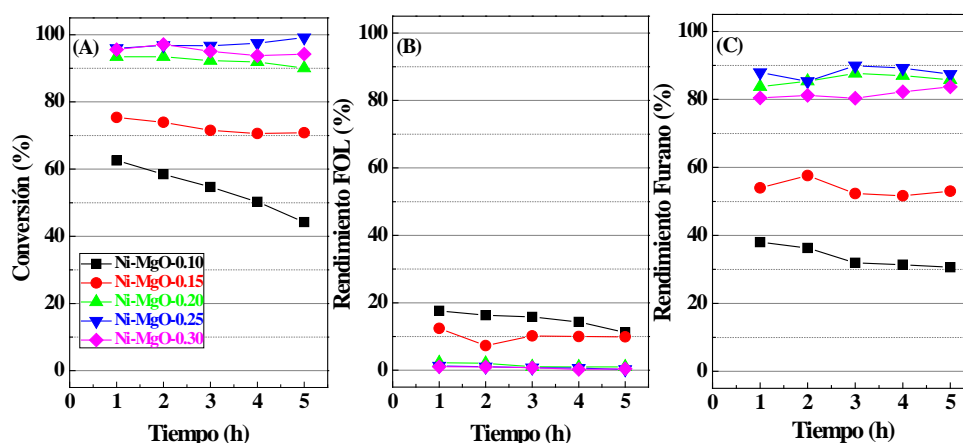


Figura 8.7. (A) Conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en furano, en función del TOS para catalizadores Ni-MgO-x. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 190$ °C, Flujo de $\text{H}_2 = 10$ ml min^{-1} , Flujo alimento = 2.3 $\text{mmol}_{\text{FUR}} \text{h}^{-1}$)

Investigaciones anteriores han demostrado que los catalizadores basados en Ni son muy activos en la hidrogenación de FUR, aunque la alta reactividad de esta fase activa también dificulta el control de la selectividad, dando lugar a una amplia gama de productos de reacción. Así, Sitthisa y col. [10] estudiaron el catalizador Ni/SiO₂, que presenta centros ácidos débiles, y detectaron productos de reacción derivados de procesos de hidrogenación, descarbonilación y reacciones de apertura del anillo, debido a que los sitios metálicos interactúan tanto con el anillo furánico como con el grupo carbonilo del furfural. Varios autores han sintetizado catalizadores de NiMgAl y NiCoAl, los cuales presentan centros ácidos débiles. Tras su calcinación y posterior reducción, alcanzando altos valores de conversión de FUR y diferentes productos de reacción, tales como alcohol furfurílico, 2-metilfurano, tetrahydrofurano y furano [11, 12]. Como se ha indicado anteriormente, la presencia de sitios ácidos juega un papel importante en la determinación del

patrón de selectividad, ya que favorecen la apertura del anillo y dan lugar a la formación de una amplia gama de productos de reacción. En el presente trabajo, el empleo de un soporte básico como MgO (*Figura 8.5 y Tabla 8.2*) minimiza la hidrogenólisis del alcohol furfurílico a metilfurano, así como la apertura del anillo furánico, como se ha observado en estudios previos [7, 10]. En todos los casos, el balance de carbono no es del 100%, y a medida que aumenta el contenido de níquel, el balance de carbono empeora ligeramente. Así, el catalizador Ni-MgO-0.3 muestra aproximadamente el 15% de productos no detectados, que pueden explicarse por la fuerte interacción entre el furfural o alcohol furfurílico con los sitios metálicos, por lo que es posible la formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador [7, 13, 14].

8.1.7.1 Influencia de la temperatura de reacción

Estos resultados catalíticos han conducido a seleccionar el catalizador Ni-MgO-0.25, que es estable y permitió alcanzar el rendimiento más elevado en furano, para estudiar la influencia de otras variables experimentales. En la *Figura 8.8* se representa el efecto de la temperatura de reacción, en un intervalo entre 170 y 210 °C. Los datos catalíticos obtenidos para temperaturas de 170 y 190 °C apenas muestran diferencias, obteniendo una conversión total después de 5 h de TOS. Sin embargo, a 210 °C, el catalizador es más susceptible a la desactivación de los sitios activos, alcanzando una conversión de FUR del 76% después de 5 h de TOS, probablemente debido a la polimerización de FUR a altas temperaturas, como se ha comentado previamente en esta Memoria para otros catalizadores metálicos. A pesar de que se observa una conversión total a 170 °C, se ha decidido no bajar más la temperatura de reacción en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa, porque el punto de ebullición del furfural es de 162 °C, aunque el disolvente presenta un valor de 106°C. En la

Figura 8.8 (B y C) se puede observar cómo el patrón de selectividad es diferente en todos los casos. Cuando la temperatura de reacción es más baja (170°C) se favorece la formación de alcohol furfurílico, con un rendimiento de un 56% después de 5 h de reacción, mientras que a mayores temperaturas su formación es despreciable. Estos datos revelan que la reacción de hidrogenación se favorece a temperaturas bajas, mientras que la reacción de descarbonilación requiere una temperatura de reacción un poco más alta [10].

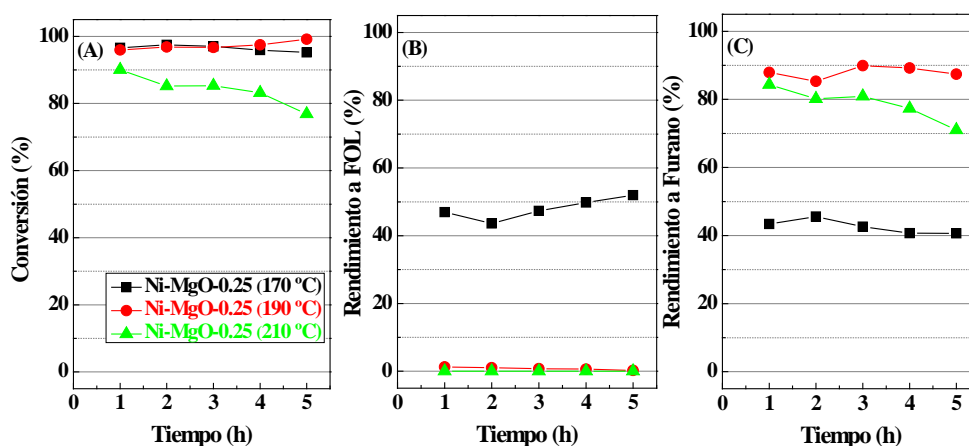


Figura 8.8. Influencia de la temperatura de reacción en (A) conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en Furano, en función del TOS para el catalizador Ni-MgO-0.25. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, Flujo de $\text{H}_2 = 10 \text{ ml min}^{-1}$, Flujo alimento = $2.3 \text{ mmol}_{\text{FUR}} \text{ h}^{-1}$)

8.1.7.2 Influencia de la alimentación de alcohol furfurílico

En una prueba adicional se ha alimentado una cantidad equimolar de FOL que la alimentada de FUR en ensayos precedentes con el fin de elucidar el mecanismo de formación de furano (Figura 8.9). En este caso, la reacción también muestra altas conversiones, aunque tiende a la desactivación del catalizador a lo largo del TOS, alcanzando una conversión de FOL del 68%

después de 5 h. Sorprendentemente, se ha observado la misma proporción de furano y 2-metilfurano en la hidrogenación de FOL. El MF debe provenir de la hidrogenólisis de FOL, reacción que requiere la presencia de sitios ácidos débiles, ya que el uso de sitios ácidos más fuertes puede favorecer la apertura del anillo furánico. Estos sitios ácidos más débiles pudieran asociarse a la presencia de Ni^{2+} sin reducir en la disolución sólida NiO-MgO, que no se han reducido a Ni (0) a la temperatura de reducción usada (500°C). Con respecto a lo descrito en bibliografía, varios autores han evidenciado que el MgO puede mostrar tanto sitios básicos de Lewis como de Brönsted [15, 16], los cuales pueden favorecer la deshidratación/hidrogenación del FOL. Cuando la reacción se lleva a cabo usando FUR como alimento, la cantidad de MF es despreciable, por lo que se espera que el furano pueda provenir de la descarbonilación directa del FUR. Investigaciones previas han establecido que la presencia de sitios ácidos fuertes favorece la interacción entre el anillo furánico y los orbitales d del Ni metálico [10]. Sin embargo, el uso de sitios ácidos débiles disminuye esta interacción en comparación con la interacción del grupo carbonilo y los sitios de Ni, favoreciendo las reacciones de hidrogenación y descarbonilación.

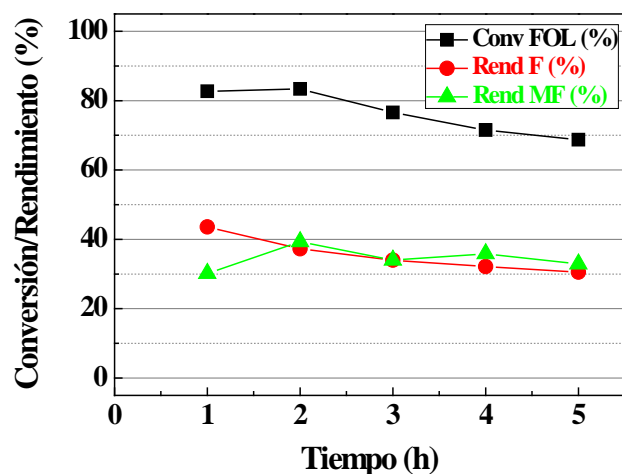


Figura 8.9. Variación de la conversión de alcohol furfúrico, y de los rendimientos en 2-metilfurano y furano, en función del TOS para el catalizador Ni-MgO-0.25. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 190$ °C, Flujo de $\text{H}_2 = 10$ ml min^{-1} , Flujo alimento = 2.3 mmol_{FOL} h^{-1})

8.1.7.3 Influencia del tiempo de contacto

La influencia del tiempo de contacto también se evaluó modificando el flujo de H_2 en el rango 10 - 60 ml min^{-1} (Figura 8.10), aunque simultáneamente también se ha incrementado la relación molar H_2/FUR . Los resultados revelan que un aumento del flujo de H_2 , es decir, un menor tiempo de contacto, origina conversiones de FUR más bajas, disminuyendo desde 100% con un flujo de H_2 de 10 ml min^{-1} hasta 55% para 60 ml min^{-1} , después de 5 h de reacción a 190 °C. La modificación del tiempo de contacto también afecta al patrón de selectividad (Figura 8.10 (B y C)), ya que cuando el tiempo de contacto es mayor se favorece la formación de furano, mientras que el uso de tiempos de contacto menores conduce a un aumento del rendimiento en FOL. Estos datos sugieren que la descarbonilación se favorece con tiempos de contacto más largos,

mientras que la reacción de hidrogenación lo hace para tiempos de contacto cortos, lo que coincide con investigaciones previas [10].

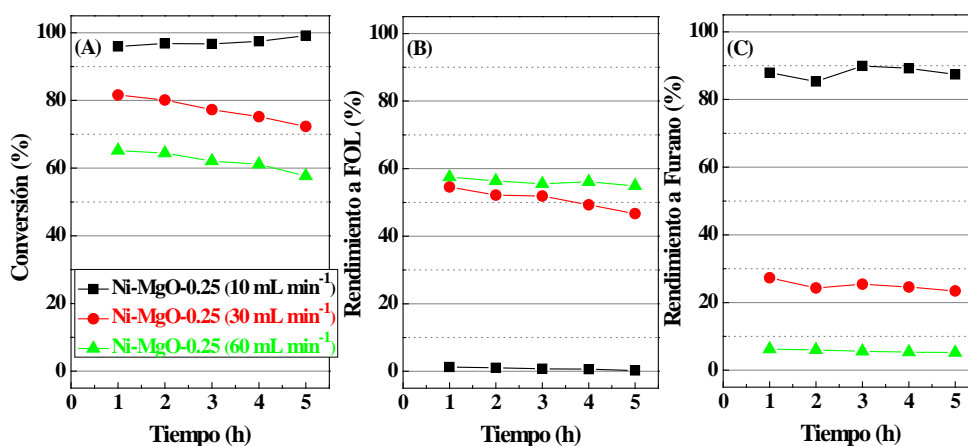


Figura 8.10. Influencia del tiempo de contacto en (A) conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en Furano, en función del TOS para el catalizador Ni-MgO-0.25. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 190$ °C, Flujo de $\text{H}_2 = 10\text{-}60$ ml min⁻¹, Flujo alimento = 2.3 mmol_{FUR} h⁻¹)

8.1.7.4 Caracterización de los catalizadores usados

Para comprender los fenómenos implicados en la hidrogenación de FUR en fase gaseosa durante el transcurso del proceso catalítico, los catalizadores Ni-MgO-x se recuperaron y analizaron mediante diferentes técnicas físico-químicas. Así, los difractogramas de rayos X apenas muestran modificaciones en comparación con los catalizadores frescos, descartando una posible sinterización durante el proceso catalítico (Figura 8.11).

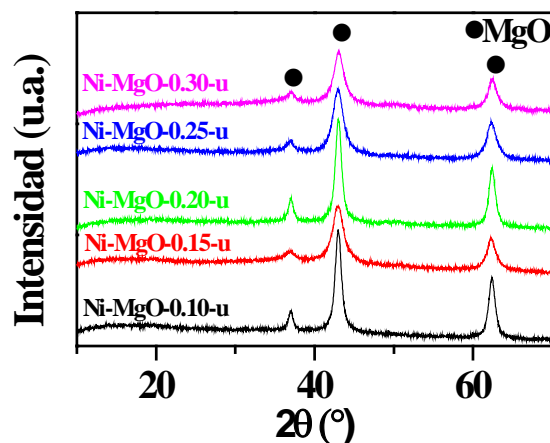


Figura 8.11. DRX para los catalizadores usados a 190 °C y 5 h TOS

Con respecto a los datos XPS de los catalizadores, después de la reacción a 190 °C, se detecta un aumento de la concentración de carbono superficial en todos los casos (*Tabla 8.3*). Curiosamente, los catalizadores con menor contenido de Ni muestran una mayor proporción de carbono en su superficie, como se deduce de sus mayores relaciones C/Ni, lo que pudiera explicar su rápida desactivación, en comparación con los catalizadores con mayor cantidad de níquel, donde la presencia de una alta concentración de sitios activos hace que mantengan su actividad durante un mayor tiempo de reacción. Investigaciones previas han demostrado que el grupo carbonilo de FUR y el grupo hidroxilo de FOL interaccionan fuertemente con los sitios metálicos, lo que podría dificultar la desorción de los reactivos y productos formados. Sin embargo, el calor de adsorción de otros productos, como el furano o MF, es menor por lo que la desorción de estos productos se ve más favorecida [14].

Tabla 8.3. Datos XPS de los catalizadores Ni-Mg-O-x usados a 190°C después de 5 h TOS

Catalizador	Concentración atómica				Radio atómico molar	
	C 1s	O 1s	Mg 2p	Ni 2p	Ni/Mg	Ni/C
Ni-MgO-0.10-u	46.38	33.77	18.92	0.93	0.049	0.020
Ni-MgO-0.15-u	48.80	32.14	19.96	2.10	0.105	0.043
Ni-MgO-0.20-u	35.68	37.68	24.02	2.62	0.109	0.073
Ni-MgO-0.25-u	25.66	43.79	28.19	2.36	0.084	0.091
Ni-MgO-0.30-u	33.27	40.82	22.97	2.94	0.128	0.088

8.1.7.5 Estudio de la desactivación con el tiempo de reacción

Para evaluar el proceso de desactivación y con ello su tiempo de vida, se ha realizado un ensayo catalítico durante 24 h con el catalizador Ni-MgO-0.25, a 190 °C (*Figura 8.12*). Los datos obtenidos revelan que el catalizador sufre una desactivación gradual a lo largo de la reacción, obteniendo un valor de conversión del 65% después de 24 h. Con respecto al rendimiento en furano sigue una tendencia similar a la mostrada en la conversión, alcanzándose un valor cercano al 55%, mientras que el rendimiento del FOL es casi insignificante, solo del 6%. Una vez realizado el test catalítico, el catalizador se recuperó para su regeneración. Para ello, el catalizador se calcinó a 500 °C, de acuerdo con los datos de DTA/TG de investigaciones previas [7], para posteriormente repetir el ensayo catalítico. Así, el catalizador se redujo de nuevo a 500 °C, y se realizó el estudio a 190 °C durante otras 24 h. Los datos catalíticos muestran que el catalizador recupera ligeramente su actividad catalítica, aunque nunca alcanza los valores de conversión del catalizador fresco. Estos cambios son más notorios en el patrón de selectividad, ya que el rendimiento de furano disminuye, estando en el mismo rango del FOL. Por lo tanto, la calcinación de la materia orgánica, que es un proceso exotérmico,

puede favorecer la sinterización de la fase activa, disminuyendo la cantidad de sitios de Ni disponibles y modificando el patrón de selectividad.

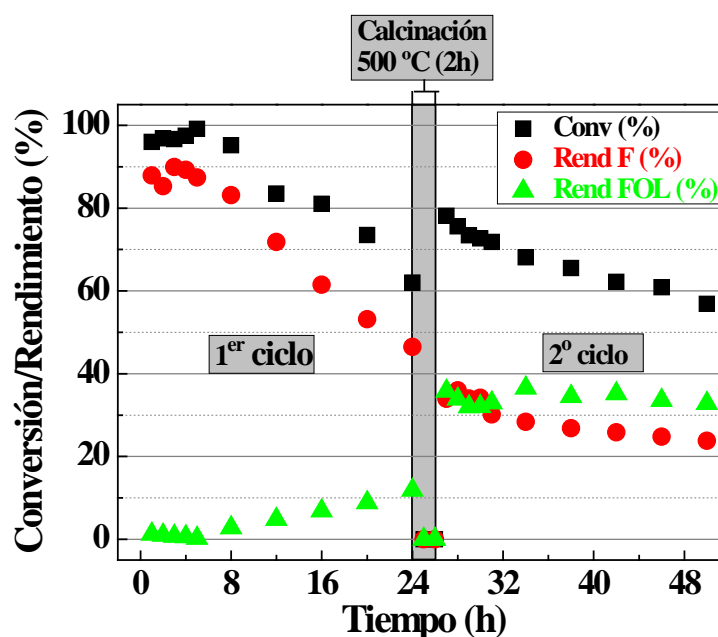


Figura 8.12. Estudio de la actividad catalítica del catalizador Ni-MgO-0.25 en función del tiempo de reacción a 190 °C.

8.1.8 Conclusiones

Se ha sintetizado una serie de catalizadores metálicos a base de Ni incorporado a una matriz inorgánica de MgO, usando el método de coprecipitación, con relaciones molares Ni/Mg entre 0.1 y 0.3. Estos catalizadores se han estudiado en la hidrogenación de furfural, en fase gas, donde todos los catalizadores son muy activos y altamente selectivos a furano. Los valores más altos de conversión se han obtenido con el catalizador Ni-MgO-0.25, con un valor cercano al 100%, y un rendimiento a furano del 90% después de 5 h de TOS a 190 °C. El análisis de la influencia de la temperatura de reacción, entre 170 y 210°C, ha revelado que el mejor rendimiento catalítico

se alcanza a una temperatura intermedia de 190 °C. Sin embargo, todos los catalizadores sufren una desactivación progresiva durante el transcurso del proceso catalítico, por deposición de reactivos y productos.

Este comportamiento catalítico se puede explicar por los pequeños tamaños de partículas metálicas (inferiores a 3-5 nm), con una alta dispersión de la fase metálica, y los sitios ácidos débiles asociados a la existencia de Ni(II) en la disolución sólida NiO-MgO, además del efecto del óxido básico que minimiza la desactivación de los sitios activos. Por otro lado, los datos de adsorción-desorción de N₂ reflejan una amplia distribución de tamaños de poros en estos catalizadores, en el rango de los mesoporos, lo que favorece la difusión de reactivos (furfural) y productos de reacción (furano y alcohol furfurílico), minimizando las limitaciones difusionales.

Bibliografía

- [1] G. Wurzler, R. Rabelo-Neto, L. Mattos, M. Fraga, F. Noronha, *Applied Catalysis a-General*, 518 (2016) 115-128.
- [2] R. Villa, C. Cristiani, G. Groppi, L. Lietti, P. Forzatti, U. Cornaro, S. Rossini, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 204 (2003) 637-646.
- [3] G. Williamson, W. Hall, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31.
- [4] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [5] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [6] J. Landers, G. Gor, A. Neimark, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 3-32.
- [7] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Chemcatchem*, 9 (2017) 2881-2889.
- [8] J. Cecilia, I. Jimenez-Morales, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 368 (2013) 78-87.
- [9] L. Li, D. Xu, X. Li, W. Liu, Y. Jia, *New Journal of Chemistry*, 38 (2014) 5445-5452.
- [10] S. Sitthitha, D. Resasco, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784-791.
- [11] M. Manikandan, A. Venugopal, K. Prabu, R. Kumar Jha, R. Thirumalaiswamy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417 (2016) 153-162.
- [12] T. Sulmonetti, S. Pang, M. Claire, S. Lee, D. Cullen, P. Agrawal, C. Jones, *Applied Catalysis a-General*, 517 (2016) 187-195.

- [13] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Chemoschem*, 10 (2017) 1448-1459.
- [14] Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang, Y. Li, H. Jiao, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 4020-4032.
- [15] T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete, E. Lopez-Salinas, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13 (1998) 1043-1047.
- [16] D. Cornu, H. Guesmi, J. Krafft, H. Lauron-Pernot, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 6645-6654.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

9. FOSFUROS DE NÍQUEL-SÍLICE



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

9.1 Fosfuros de níquel soportado en sílice

Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores de Ni son muy hidrogenantes, por lo que para disminuir su carácter hidrogenante y hacer que la reacción sea más selectiva a productos hidrogenados de valor añadido, se han preparado una serie de catalizadores soportados basados en fosfuro de níquel. La incorporación de fósforo disminuye parcialmente el carácter hidrogenante del níquel, como se ha demostrado en procesos catalíticos de hidrodechloración, hidrodeshulfuración o hidrodeoxigenación [1-3].

Esta fase activa se ha soportado sobre una sílice comercial mediante el método de impregnación a humedad incipiente, con cargas de Ni que oscilan entre 5-20 wt.% y una relación molar inicial P/Ni de 2. Además, se han preparado catalizadores con un 15 wt.% de níquel, pero con relaciones molares P/Ni de 0, 1 y 3. Los catalizadores se han nombrado como Ni₂P-x-y, donde “x” corresponde al porcentaje en peso de Ni incorporado a la sílice e “y” es la relación molar P/Ni. Los precursores catalíticos se redujeron y se caracterizaron por diferentes técnicas de caracterización, tales como difracción de rayos X, quimisorción de CO, TPD-NH₃, adsorción-desorción de N₂ a -196 °C y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y, finalmente se estudiaron en la reacción de hidrogenación de furfural en fase gaseosa.

9.1.1 Difracción de rayos X

La identificación de fases cristalinas para los catalizadores a base de níquel y fosfuro de níquel reducidos a 550 y 620 °C, respectivamente, se ha realizado por difracción de rayos X (*Figura 9.1*). Los patrones de DRX de los catalizadores con diferentes cargas de Ni₂P revelan un aumento en la intensidad de los picos de difracción situados a $2\theta = 40.7, 44.6, 47.4, 54.2$ y 55.0° (*Figura 9.1. (A)*), asociados a la fase cristalina Ni₂P (PDF 01-089-4864),

conforme la carga de níquel pasa del 5 a 20 wt.%. Los tamaños de los cristalitas, determinados por la ecuación de Williamson-Hall, muestran un valor máximo de 29.1 nm para el catalizador Ni₂P-20-2.

El catalizador Ni-15 (Figura 1B) presenta dos picos de difracción a 2θ= 44.6 y 51.8 °, que se atribuyen a níquel metálico (Ni⁰) (PDF 01-070-1849), pero la incorporación de fósforo hace desaparecer esta fase cristalina, y aparecen las señales asociadas al Ni₂P.

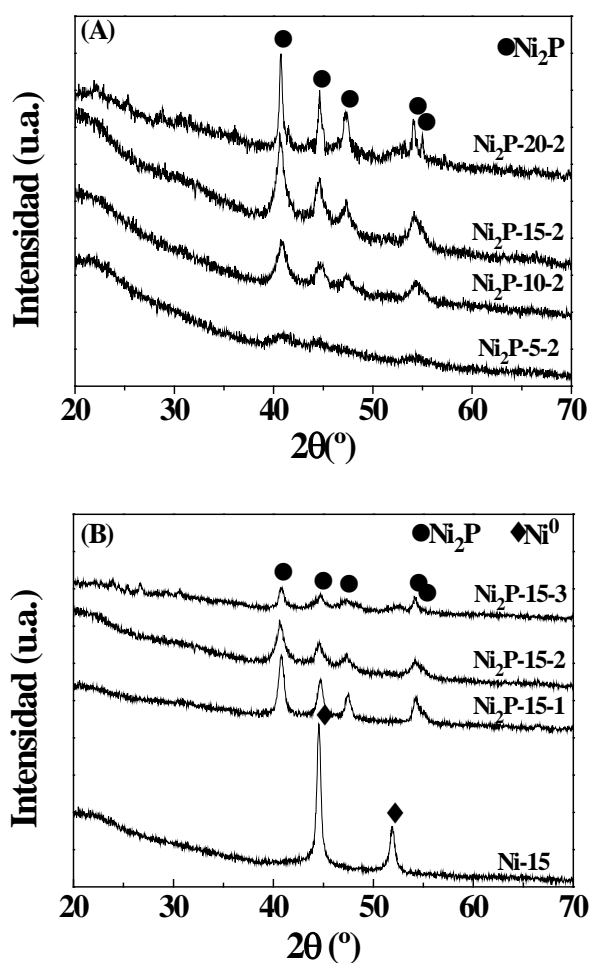


Figura 9.1. DRX de los catalizadores (A) Ni₂P-x-2, y (B) Ni₂P-15-y

Sólo se han detectado picos de difracción asociados al Ni₂P, aunque otros investigadores han observado que la modificación de la relación molar inicial P/Ni puede originar varias fases cristalinas: Ni₅P₄, Ni₁₂P₅ y Ni₅P₂ [4].

La determinación del tamaño del cristal indica que la incorporación de fósforo disminuye ligeramente el tamaño del cristalitos, desde 20 nm para los cristalitos de Ni(0) en el catalizador Ni-15 hasta 14 nm para la fase Ni₂P en el caso del catalizador Ni₂P-15-3.

9.1.2 Quimisorción de CO

Los sitios metálicos de Ni disponibles se han evaluado por quimisorción de CO, suponiendo que cada molécula de CO interacciona con un único centro de Ni (*Tabla 9.1*). En el caso de los catalizadores con una relación P/Ni= 2, la cantidad quimisorbida de CO es independiente de la carga de Ni hasta alcanzar un 15 wt.%; sin embargo, cuando el contenido de Ni aumenta se produce una disminución del CO quimisorbido. Este hecho implica que la superficie metálica por unidad de masa de Ni y la dispersión disminuyen directamente con la carga de Ni. A pesar de que todos los catalizadores basados en fosforo de níquel muestran la fase Ni₂P como única fase cristalina, los datos de quimisorción de CO revelan que la incorporación de fósforo en el sistema catalítico disminuye la cantidad de especies de Ni expuestas sobre la superficie del catalizador. Este hecho implica que la superficie metálica y la dispersión de las especies de Ni disponibles disminuyen [1, 4]. Respecto a la influencia de la relación molar P/Ni, se observa que la adición de fósforo provoca un efecto negativo sobre la dispersión del Ni y, por consiguiente, sobre la superficie metálica.

Tabla 9.1. Datos de quimisorción de CO de los catalizadores de fosfuros de níquel y tamaños de partícula calculados por la ecuación de Williamson-Hall

Catalizador	CO consumido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Dispersión metálica (%)	Superficie metálica		Tamaño partícula (nm)
			$\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$	
Ni ₂ P-5-2	39	4.55	1.52	30.31	-
Ni ₂ P-10-2	41	2.43	1.61	16.18	10
Ni ₂ P-15-2	39	1.52	1.55	10.33	15
Ni ₂ P-20-2	18	0.53	0.72	3.60	29
Ni-15	57	2.23	2.22	14.80	20
Ni ₂ P-15-1	44	1.72	1.75	11.67	17
Ni ₂ P-15-2	39	1.52	1.55	10.33	15
Ni ₂ P-15-3	10	0.39	0.40	2.60	14

9.1.3 Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

Las propiedades texturales de los catalizadores se evaluaron por adsorción-desorción de N₂ a -196 °C (Tabla 9.2 y Figura 9.2). De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la sílice empleada como soporte y los catalizadores muestran isotermas Tipo II, típicas de materiales no porosos o macroporosos. Este hecho se atribuye a que la sílice utilizada como soporte está formada por nanoesferas con un diámetro de 200-300 nm, por lo que el área superficial BET y los tamaños de poros podrían asociarse a espacios interparticulares. La incorporación de níquel y fósforo a la superficie del soporte disminuye los valores de S_{BET} de 195 a 8 m² g⁻¹ debido a que los poros se van llenando, como se deduce de las correspondientes distribuciones de tamaños de poro representadas en la Figura 9.2 (B) y (D). De la misma manera, las propiedades texturales también muestran que un incremento del contenido de fósforo conduce a una disminución de la S_{BET} y un desplazamiento de la distribución del tamaño de poro a valores más altos.

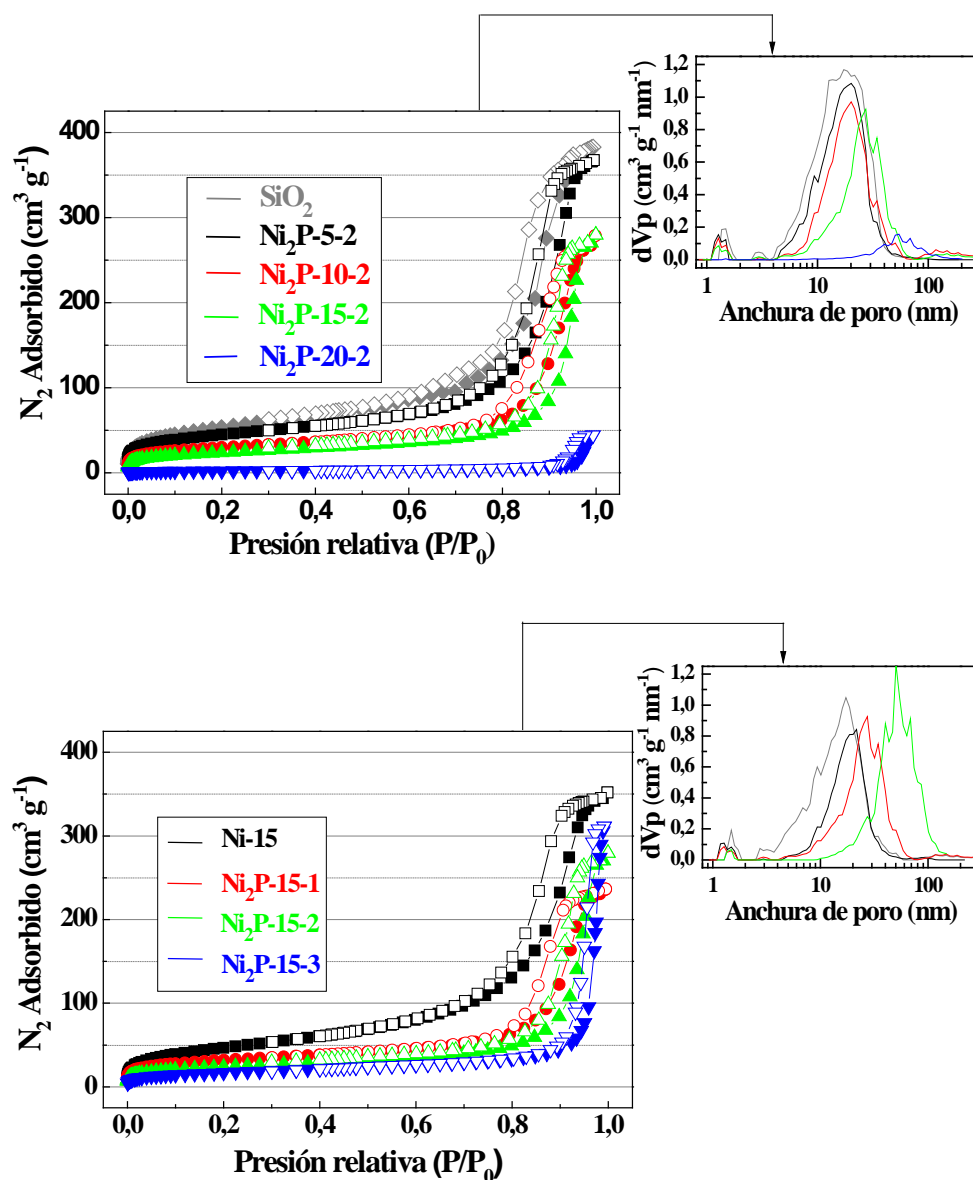


Figura 9.2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C y curvas de distribución de tamaños de poros para los materiales $\text{Ni}_2\text{P-x-2}$ y $\text{Ni}_2\text{P-15-y}$

Tabla 9.2. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores reducidos

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂	195	0.662
Ni ₂ P-5-2	161	0.568
Ni ₂ P-10-2	106	0.410
Ni ₂ P-15-2	86	0.281
Ni ₂ P-20-2	8	0.067
Ni-15	172	0.594
Ni ₂ P-15-1	114	0.366
Ni ₂ P-15-2	86	0.281
Ni ₂ P-15-3	62	0.188

9.1.4 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Las propiedades ácido/base pueden desempeñar un papel importante en la hidrogenación de furfural, ya que las reacciones de hidrogenólisis y apertura de anillo se promueven sobre centros ácidos [5].

Los datos mostrados en la *Tabla 9.3* reflejan que la cantidad y densidad de sitios ácidos aumentan a medida que la carga de níquel y la relación molar P/Ni se incrementan. Las curvas de TPD-NH₃ (*Figura 9.3*) evidencian una distribución heterogénea de fortaleza de sitios ácidos. Entre todos los catalizadores preparados, el catalizador Ni₂P-20-2 desorbe la mayor cantidad de amoníaco y a temperaturas más altas, lo que indica la presencia de centros ácidos de mayor fortaleza. En estudios realizados previamente se ha demostrado que las especies de fósforo no reducidas (P-OH) son responsables de la acidez tipo Brønsted [6]. Además, otros autores también han apuntado la existencia de sitios ácidos de tipo Lewis en los catalizadores debido a una pequeña densidad de carga positiva atribuida a la transferencia de electrones desde el níquel al fósforo. La existencia de sitios ácidos de Lewis puede

atribuirse también a especies Ni^{2+} no reducidas y/o la modificación de la densidad electrónica debido a la interacción metal-soporte [7].

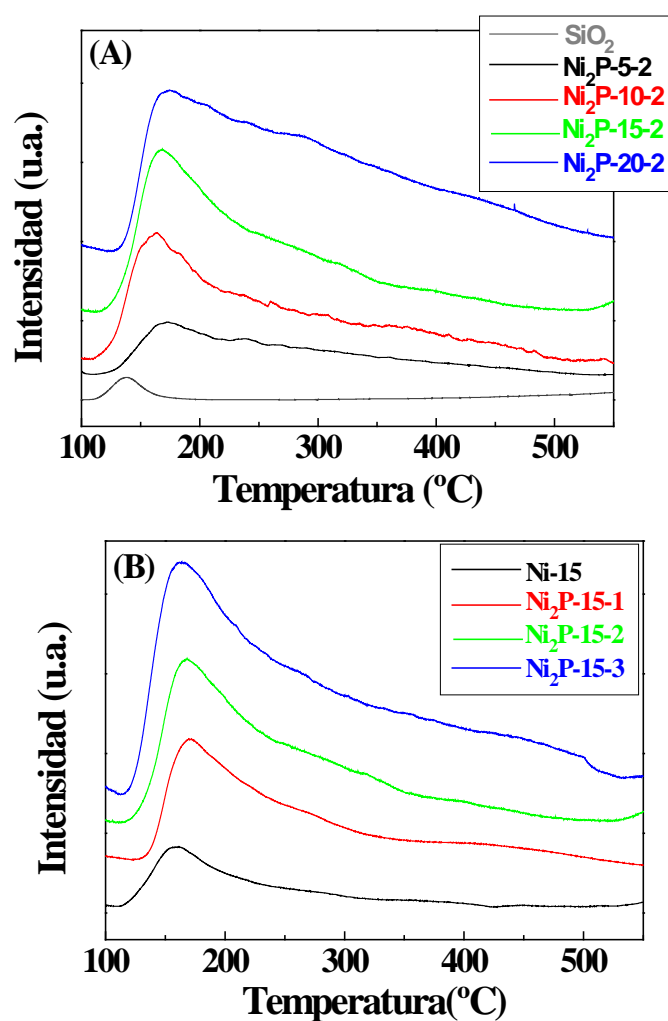


Figura 9.3. Perfiles de TPD-NH₃ de (A) Ni₂P-x-2 y (B) Ni₂P-15-y

Tabla 9.3. Datos de acidez calculados mediante TPD-NH₃

Catalizador	Concentración de sitios ácidos ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
SiO ₂	30
Ni ₂ P-5-2	214
Ni ₂ P-10-2	370
Ni ₂ P-15-2	452
Ni ₂ P-20-2	588
Ni-15	164
Ni ₂ P-15-1	376
Ni ₂ P-15-2	452
Ni ₂ P-15-3	505

9.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La *Figura 9.4* muestra las micrografías obtenidas por TEM para la serie de catalizadores Ni₂P-15-y, donde se pueden observar partículas de morfología globular, de acuerdo con resultados obtenidos por otros investigadores en estudios sobre esta familia de catalizadores [3]. El tamaño de las partículas de níquel disminuye cuando se incorporan especies de fósforo, lo cual corrobora los datos obtenidos por DRX (*Figura 9.1*). Sin embargo, un alto contenido de fósforo provoca la aglomeración del catalizador y una caída del área superficial (*Tabla 9.2*).

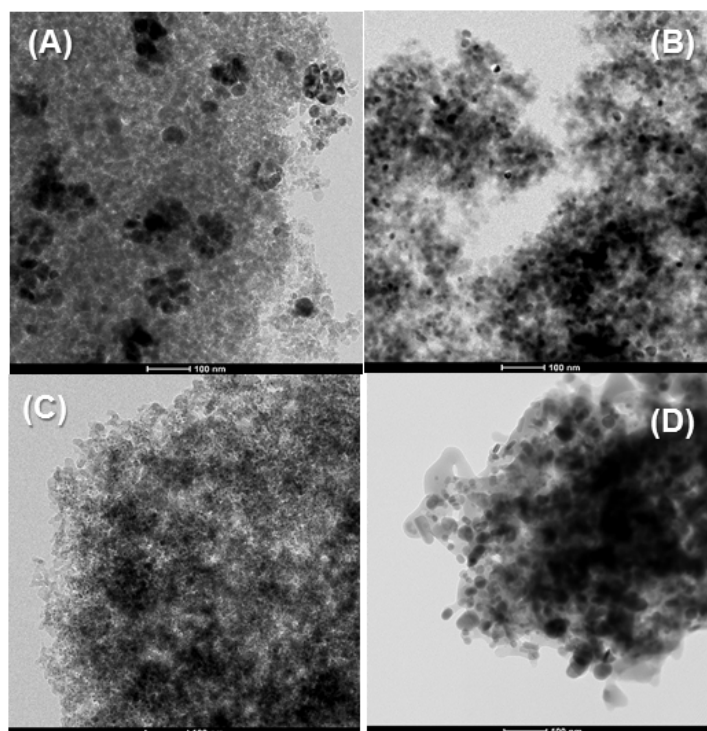


Figura 9.4. Micrografías TEM de los catalizadores (A) Ni-15, (B) Ni₂P-15-1, (C) Ni₂P-15-2 and (D) Ni₂P-15-3

9.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Con el fin de conocer la composición superficial de los catalizadores, se realizó el análisis por XPS de las regiones Ni 2p y P 2p. En todos los casos, el nivel Ni 2p_{3/2} muestra tres contribuciones: i) entre 852.7 y 853.2 eV puede atribuirse a las especies de níquel reducido, aunque el níquel (Ni^{δ+}) presente en el fosfuro de níquel y el níquel metálico (Ni⁰) no se pueden diferenciar, ya que Ni^{δ+} es un estado de oxidación cuasimetálico, ii) a 856.6 eV asociada al Ni²⁺, el cual aparece por la posible oxidación del níquel durante la manipulación de la muestra, o porque no se haya reducido en su totalidad, y iii) a 862.0 eV

corresponde con el satélite *shake-up* típico de especies divalentes, en nuestro caso el Ni^{2+} [1].

Con respecto a los espectros de la región P 2p, todos los catalizadores basados en fósforo de níquel muestran la coexistencia de dos contribuciones: la de menor valor de energía de ligadura (129 eV) se asigna al fósforo reducido como fósforo ($\text{P}^{\delta-}$) [8], mientras que la banda a 134 eV se atribuye a las especies de fósforo oxidado (PO_4^{3-} y HPO_3H) [1].

Por lo tanto, a partir de los espectros de XPS se puede inferir la coexistencia de especies de Ni y P reducidas y oxidadas sobre la superficie del catalizador (*Figura 9.5*), lo que explicaría la existencia de sitios ácidos de Lewis y Brönsted, como se comentó previamente. Además, los datos de XPS revelan que la proporción de especies de P oxidadas es más importante para el catalizador con el mayor contenido de fósforo ($\text{Ni}_2\text{P-15-3}$). Estos datos concuerdan con la información deducida de los perfiles de TPD- NH_3 , ya que este catalizador con mayor proporción de especies PO_4^{3-} o HPO_3H , presenta también una mayor acidez. Los datos obtenidos por XPS también pueden relacionarse con la quimisorción de CO (*Tabla 9.1*), puesto que una mayor proporción de especies de fósforo oxidado sobre la superficie del catalizador podría bloquear los centros metálicos y, por consiguiente, disminuir el consumo de CO.

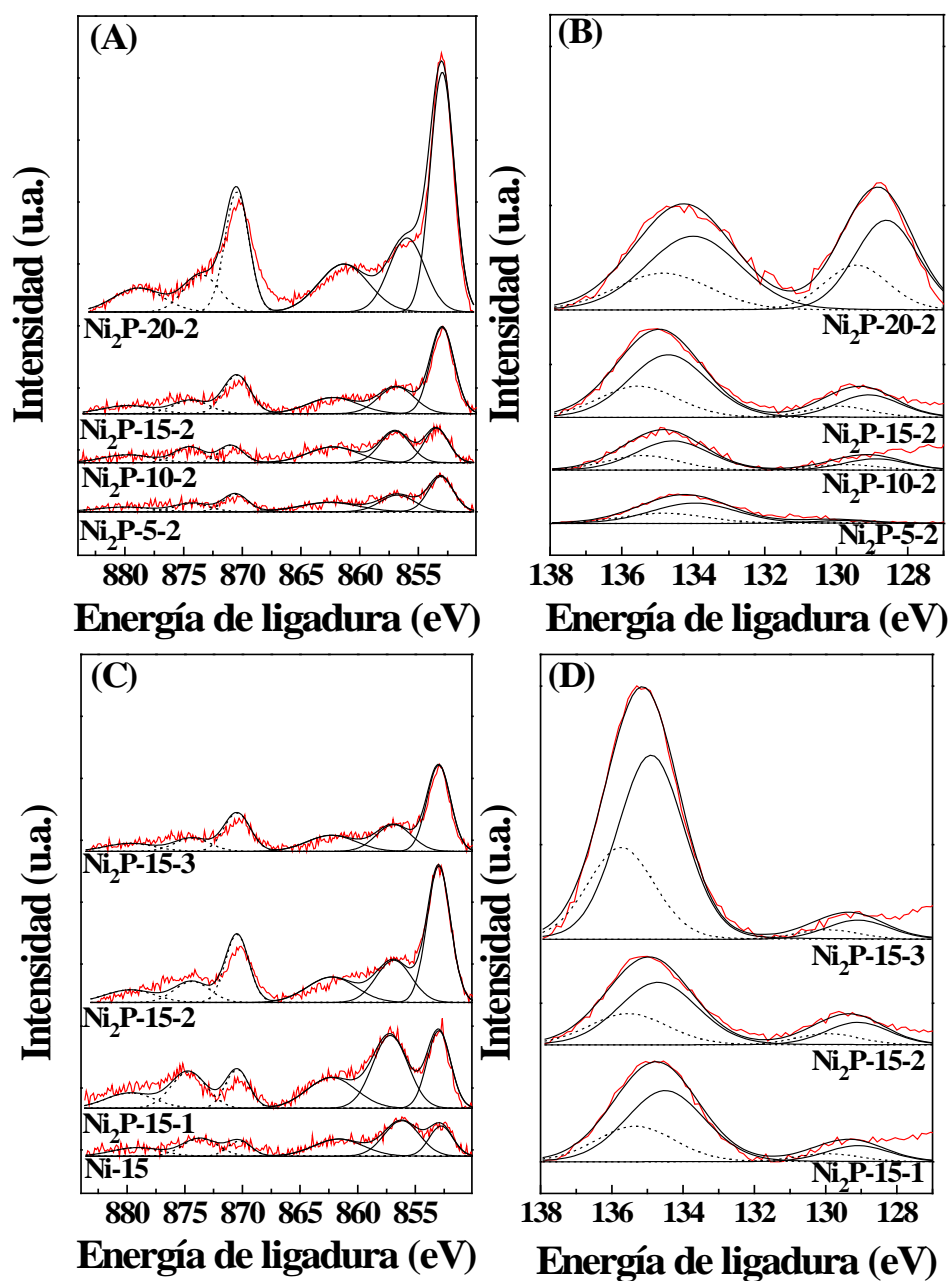


Figura 9.5. Espectros XPS de los niveles Ni 2p y P 2p para los catalizadores (A y B) $\text{Ni}_2\text{P}-x-2$ y (C y D) $\text{Ni}_2\text{P}-15-y$

Los datos de concentración atómica superficial reflejan que el contenido superficial de níquel y de fósforo aumentan con la carga, tal y como se esperaba, pero la proporción de especies de fósforo es mayor en comparación con las de níquel (*Tabla 9.4*). La dispersión de las especies $\text{Ni}^{\delta+}$ se puede evaluar a partir de sus concentraciones atómicas y de la relación molar $\text{Ni}^{\delta+}/\text{Si}$. Estos datos indican que una mayor carga de níquel conduce a un aumento del contenido de $\text{Ni}^{\delta+}$ sobre la superficie de los catalizadores $\text{Ni}_2\text{P-x-2}$. Por otra parte, la incorporación de fósforo en el sistema catalítico (catalizadores $\text{Ni}_2\text{P-15-y}$) no parece afectar al contenido de $\text{Ni}^{\delta+}$ expuesto, mientras que el contenido de fósforo, principalmente en forma de PO_x^{n-} , se incrementa.

La presencia de especies $\text{Ni}^{\delta+}$ superficiales se favorece para mayores contenidos de Ni y relaciones molares P/Ni en el caso de los catalizadores $\text{Ni}_2\text{P-x-2}$ y $\text{Ni}_2\text{P-15-y}$, respectivamente, mientras que la cantidad de $\text{P}^{\delta-}$ no sigue una tendencia clara (*Tabla 9.4*). Sin embargo, en la mayoría de los catalizadores las especies PO_x^{n-} oxidadas son más abundantes sobre la superficie.

Tabla 9.4. Datos XPS de los catalizadores de Ni y de fosforo de Ni (porcentajes atómicos superficiales entre paréntesis)

Catalizador	Energía de ligadura (eV)			
	Ni 2p		P 2p	
	$\text{Ni}^{\delta+}$	Ni^{2+}	$\text{P}^{\delta-}$	PO_x^{n-}
$\text{Ni}_2\text{P-5-2}$	853.4 (50)	856.9 (50)	128.4 (28)	134.5 (72)
$\text{Ni}_2\text{P-10-2}$	852.9 (68)	856.0 (32)	129.1 (17)	134.7 (83)
$\text{Ni}_2\text{P-15-2}$	852.9 (73)	856.8 (27)	129.1 (39)	134.7 (61)
$\text{Ni}_2\text{P-20-2}$	853.0 (76)	856.0 (24)	128.6 (55)	134.2 (45)
Ni-15	852.9 (39)	856.6 (61)	-	-
$\text{Ni}_2\text{P-15-1}$	852.9 (52)	856.9 (48)	129.1 (18)	134.5 (82)
$\text{Ni}_2\text{P-15-2}$	852.9 (73)	856.8 (27)	129.1 (39)	134.7 (61)
$\text{Ni}_2\text{P-15-3}$	852.9 (77)	856.9 (23)	129.4 (10)	134.9 (90)

9.1.7 Actividad catalítica

Estos catalizadores se han estudiado en la reacción de hidrogenación del furfural en fase gas a presión atmosférica. Al igual que en los capítulos anteriores, se realizó una prueba preliminar, donde se alimentó ciclopentilmetil éter (CPME) sin furfural, observándose que el disolvente es inerte bajo las condiciones de reacción empleadas. Se ha evaluado la influencia de diferentes parámetros catalíticos con el fin de obtener altos rendimientos hacia productos de valor añadido.

9.1.7.1 Influencia del contenido de níquel

En primer lugar, se ha estudiado cómo influye el porcentaje de níquel, empleando la relación molar estequiométrica P/Ni de 2, y se observa que la conversión de furfural aumenta con el contenido de níquel, logrando una conversión completa de furfural para el catalizador Ni₂P-15-2 (*Figura 9.6 (A)*). No obstante, un aumento mayor del contenido de níquel (20 wt.% Ni) ejerce un efecto negativo sobre la conversión de furfural (77%, después de 1 h de TOS). Como ya se ha deducido a partir de los datos de quimisorción de CO (*Tabla 9.1*), esta disminución en la conversión puede atribuirse a que la cantidad de centros metálicos disponibles superficiales es menor. En cualquier caso, los catalizadores basados en fosforo de níquel alcanzan valores de conversión de furfural superiores a la cromita de cobre reducida (2CuO.Cr₂O₃), después de 5 h de TOS. Todos los catalizadores experimentan una desactivación progresiva, siendo menos pronunciada para el catalizador Ni₂P-15-2, ya que mantiene una conversión de furfural del 88% después de 5 h de TOS.

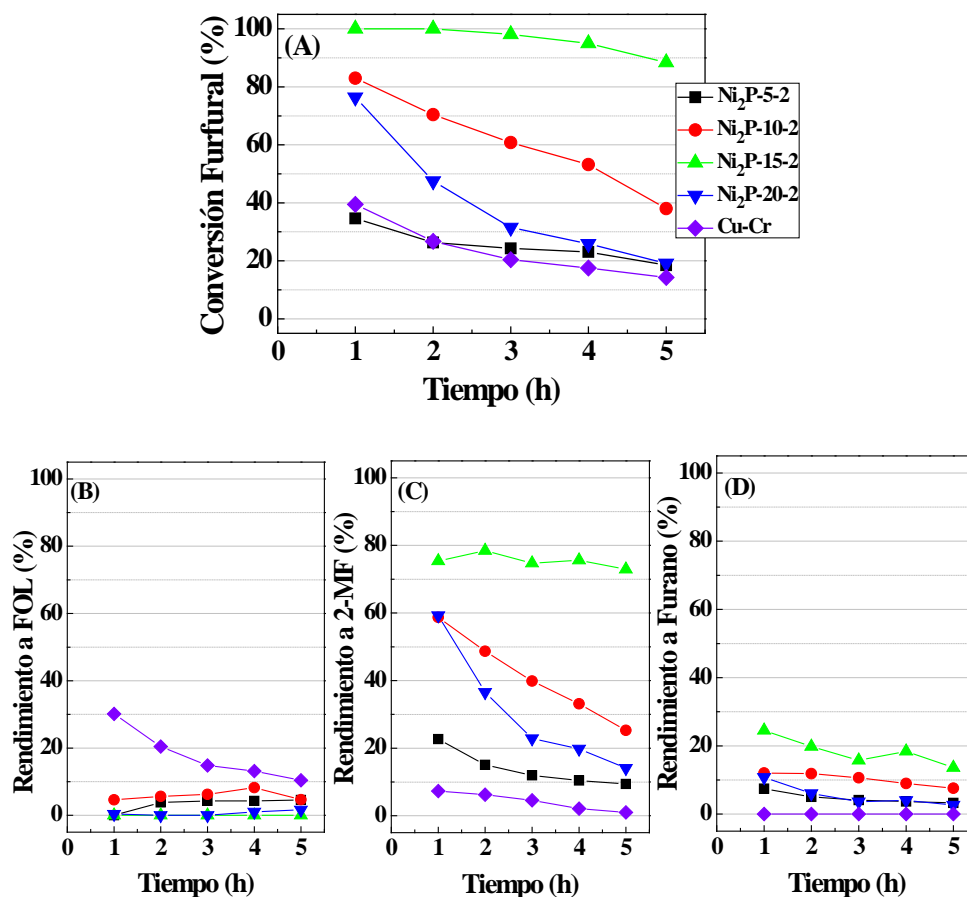


Figura 9.6. Evolución de (A) conversión de furfural, rendimientos a (B) FOL, (C) 2-MF y (D) furano, en función del TOS para los catalizadores Ni₂P-x-2. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210$ °C, Flujo de H₂ = 10 mL min⁻¹, Flujo de alimento = 2.3 mmol FUR h⁻¹)

Con respecto a los datos de rendimiento, el 2-metilfurano es el producto mayoritario, con valores entre el 22% (Ni₂P-5-2) y el 76% (Ni₂P-15-2), después de 1 h de TOS (Figura 9.6). No obstante, el rendimiento hacia MF disminuye a lo largo de la reacción como consecuencia de la desactivación del catalizador, como se deduce de la evolución de la conversión de FUR, excepto en el caso del catalizador Ni₂P-15-2 que mantiene un rendimiento de MF del

72% después de 5 h de TOS. El catalizador de cromita de cobre muestra rendimientos de MF inferiores al 10%, siendo más selectivo hacia FOL, aunque sufre una desactivación severa con el tiempo de reacción [9]. El catalizador con una actividad catalítica más alta, es decir, Ni₂P-15-2, también presenta un rendimiento notable hacia furano (25% después de 1 h de TOS), aunque el rendimiento hacia este producto disminuye durante el transcurso de la reacción. Finalmente, el rendimiento a alcohol furfurílico es insignificante para todos los catalizadores Ni₂P-x-2, siendo inferior al 8%.

9.1.7.2 Influencia del contenido de fósforo

En la *Tabla 9.5* se muestran los resultados catalíticos obtenidos en la hidrogenación de furfural modificando el contenido de fósforo, donde se puede observar que la incorporación de fósforo no parece afectar el comportamiento catalítico, ya que los valores de conversión están en el mismo rango (88.9-92.4%) después de 5 h de TOS, aunque los patrones de rendimiento difieren entre ellos. Así, el catalizador Ni-15 muestra el mayor rendimiento en FOL, alcanzando un 16.2% después de 1 h de TOS, e incluso aumenta a lo largo del TOS, con un 25.6% después de 5 h. Por tanto, la incorporación de fósforo en el sistema catalítico parece no favorecer la formación de FOL, ya que su rendimiento es insignificante.

Con respecto al rendimiento en MF, se obtiene un porcentaje más elevado para los catalizadores Ni₂P-15-1 y Ni₂P-15-2, con valores de 63.5 y 72.5%, respectivamente. Sin embargo, los catalizadores Ni-15 y Ni₂P-15-3 alcanzaron altos rendimientos hacia furano, 44.6 y 61.4%, respectivamente, mientras que THF sólo se detectó con Ni₂P-15-3.

Tabla 9.5. Conversión de furfural y rendimientos en FOL, 2-MF, F y THF después de 1 h y 5 h (valor entre paréntesis) de TOS para catalizadores de Ni₂P-15-y

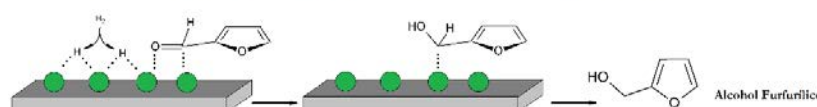
Catalizador	Conv. (%)	R (FOL) (%)	R (MF) (%)	R (F) (%)	R (THF) (%)
Ni-15	90.5 (92.3)	16.2 (25.6)	11.5 (10.4)	56.6 (44.6)	- (-)
Ni ₂ P-15-1	97.9 (88.9)	- (0.12)	67.5 (63.5)	24.3 (23.3)	- (-)
Ni ₂ P-15-2	100 (88.4)	- (-)	75.4 (72.5)	24.5 (12.0)	- (-)
Ni ₂ P-15-3	99.7 (92.4)	- (-)	20.7 (24.7)	49.8 (61.4)	30.3 (6.9)

*Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210$ °C, Flujo de H₂ = 10 mL min⁻¹, Flujo alimentado = 2.3 mmol FUR h⁻¹

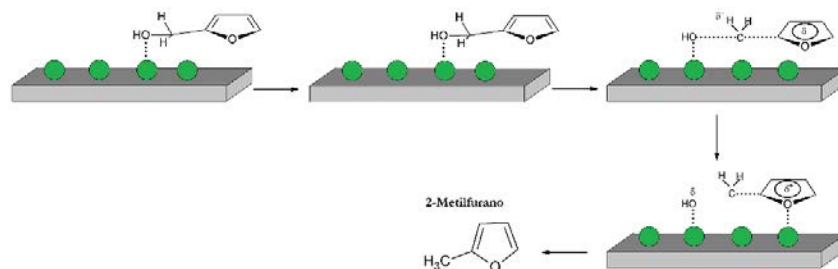
Los catalizadores de níquel se han estudiado ampliamente en la hidrogenación del FUR en fase líquida, pero los trabajos sobre la hidrogenación en fase gas son escasos [10-12]. Sitthisa y Resasco [10] propusieron un mecanismo para la reacción de hidrogenación de furfural en fase gas, donde previo a la interacción FUR-sitios activos, las moléculas de H₂ sufren una ruptura homolítica sobre la superficie del Ni. Tras ello, los centros de Ni interactúan fácilmente a través del orbital *d* con un orbital aceptor π del grupo carbonilo (Figura 9.7). Esta interacción tiene lugar adoptando una configuración ² η (C, O)-aldehído, que es el modo de adsorción más estable [13]. El proceso de hidrogenación puede ocurrir a través de un intermedio hidroxialquilo para formar FOL, aunque esta ruta sólo se ve favorecida a temperaturas suaves. Cuando la temperatura de reacción es alta se modifica la conformación adoptada por las moléculas de furfural sobre la superficie metálica, adoptando una configuración ¹ η (C)-acil que favorece la descarbonilación del intermedio hidroxialquilo para formar furano [10, 14]. Los

datos obtenidos para el catalizador Ni-15 muestran la formación de Furano, FOL y MF, de modo que la adsorción del FUR puede tener lugar adoptando ambas conformaciones. Los trabajos anteriores han señalado que es necesario la presencia de sitios ácidos débiles para favorecer la reacción de hidrogenólisis [5, 15]. En el caso del catalizador Ni-15, esta acidez sólo puede ser proporcionada por el Ni^{2+} que ha quedado sin reducir (sitios ácidos de Lewis); por tanto, como la acidez del catalizador de Ni-15 es baja (Tabla 9.3), se espera un rendimiento a MF bajo. Con respecto al rendimiento del FOL, el catalizador de Ni-15 presenta un aumento del rendimiento a lo largo del estudio catalítico, lo que puede atribuirse a la pérdida de sitios metálicos por la reacción de descarbonilación, como sugiere la disminución del rendimiento de furano.

A) Hidrogenación de furfural para obtener alcohol furfurílico



B) Hidrogenación + hidrogenólisis de furfural para obtener 2-metilfuran



C) Descarbonilación de furfural para obtener furano

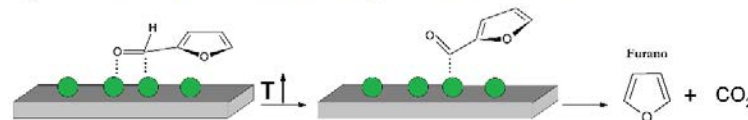


Figura 9.7. Mecanismo de la hidrogenación de furfural con catalizadores de níquel (adaptado a la referencia [16])

La incorporación de fósforo provoca una disminución del Ni expuesto, lo que puede modificar la estructura cristalina e influir en los procesos de desactivación [1]. Los datos de DRX de los catalizadores basados en fosforo de níquel revelan la presencia de la fase Ni_2P como la única fase cristalina. En esta fase, la superficie de los átomos de Ni y P está ligeramente polarizada, de manera que están parcialmente cargados [17]. Los átomos de fósforo pueden promover la adsorción disociativa de moléculas de H_2 sobre los sitios de Ni^0 , así como disminuir la cantidad de centros de Ni expuestos, con lo cual se puede minimizar la pérdida de centros activos por procesos de sinterización.

En relación a su estructura cristalina, la fase Ni_2P cristaliza en el sistema ortorrómbico, donde coexisten dos tipos de átomos de Ni, denominados Ni(1) y Ni(2), y dos tipos de átomos de P (P(1) y P(2)). Los átomos de Ni(1) adoptan una estructura casi tetraédrica, mientras que los átomos de Ni(2) presentan una estructura piramidal cuadrada [18, 19]. Estos autores también han señalado que a lo largo de la dirección (001) del cristal de Ni_2P se observan dos estructuras apiladas, Ni_3P_2 y Ni_3P (Figura 9.8). Otros autores han indicado que la superficie de la fase Ni_3P_2 puede estar involucrada en la hidrodeshidrogenación [20, 21], hidrodeshidrogenación [22], evolución del hidrógeno [23], o reacción de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift*) [24], mientras que la superficie de la fase Ni_3P es responsable de la adsorción de H_2 [18].

Teniendo en cuenta estas conclusiones, parece que el H_2 pudiera adsorberse sobre la superficie del Ni_3P , donde se produce su disociación homolítica en hidrógeno atómico, que puede adsorberse sobre sitios P^δ . La molécula de furfural puede adsorberse sobre los sitios de níquel superficiales del Ni_3P_2 a través de un intermedio hidroxialquilo. Los resultados catalíticos (Figura 9.6 y Tabla 9.5) revelan que la formación de FOL es despreciable para todos los catalizadores de fosforo de níquel en comparación con el catalizador

de níquel. Esto se justifica con la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted (grupos P-OH) (Tabla 9.3), implicados en la reacción de hidrogenólisis a 2-MF [25]. Con respecto al rendimiento a Furano, los catalizadores de fósforo de níquel con una relación molar inicial P/Ni entre 1 y 2 muestran valores inferiores al catalizador de Ni-15. Esta menor concentración de sitios de Ni en la superficie de Ni_3P_2 , en comparación con los catalizadores de Ni, puede disminuir la interacción con el grupo carbonilo de furfural, desfavoreciendo la formación de furano. En el caso del catalizador Ni_2P -15-3, el rendimiento a furano aumenta, por lo que los grupos P-OH (sitios ácidos de Brönsted) pudieran estar implicados en la descarbonilación de FUR a furano.

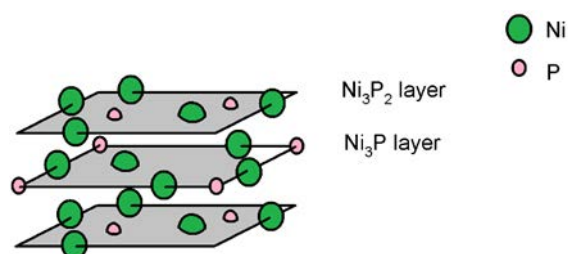


Figura 9.8. Celdilla unidad del Ni_2P

Para evaluar los posibles cambios de la fase activa durante la reacción de hidrogenación, los catalizadores usados se recuperaron y se mantuvieron en un disolvente inerte, para su posterior caracterización por DRX y XPS.

9.1.7.3 Estudio por DRX después de reacción

Los difractogramas de rayos X del catalizador usado (Figura 9.9) son similares a los obtenidos para los catalizadores frescos. Este hecho indica que las fases cristalinas Ni^0 y Ni_2P son estables durante los ensayos catalíticos. De este modo, se podría descartar la sinterización de las partículas metálicas como

causa de la desactivación del catalizador, motivo que se intuía debido a que la temperatura de reacción está lejos de la temperatura de reducción.

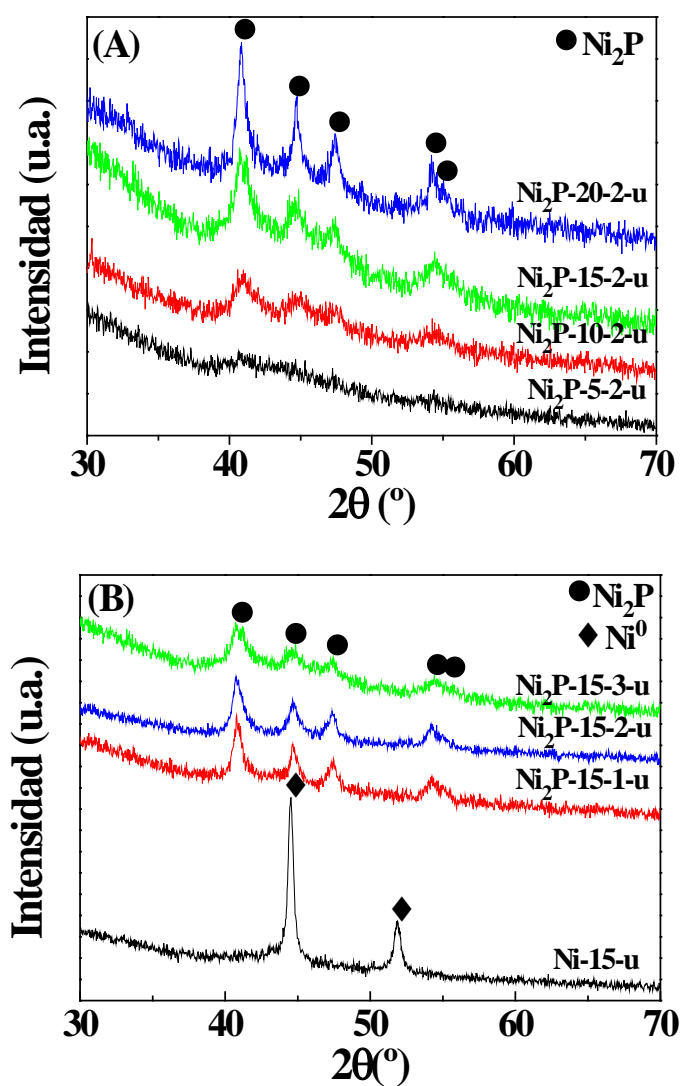


Figura 9.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores usados: (A) $\text{Ni}_2\text{P-x-2}$ y (B) $\text{Ni}_2\text{P-15-y}$, después de 5 h de TOS. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210$ $^\circ\text{C}$, Flujo de $\text{H}_2 = 10$ mL min^{-1} , Flujo alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1}).

9.1.7.4 Estudio por XPS después de reacción

Las posibles modificaciones de la composición química superficial durante los ensayos catalíticos se analizaron por XPS. Tanto los espectros del Ni 2p como los del P 2p (*Figura 9.10*) muestran las mismas contribuciones que se encontraron para los catalizadores frescos. Durante los ensayos catalíticos podría tener lugar la oxidación de la especie Ni₂P a Ni²⁺ ya que la reacción de hidrogenólisis de FOL a MF genera H₂O. Los datos de concentraciones atómicas superficiales demuestran (*Tabla 9.6*) que los contenidos de Ni y P disminuyen después de la prueba catalítica como consecuencia de la formación de depósitos carbonosos, que podrían bloquear el acceso a los sitios activos. De hecho, no se puede detectar ninguna contribución atribuida al nivel Ni 2p para el catalizador Ni₂P-15-3. A partir de estos datos, se puede deducir que la concentración de carbono superficial puede relacionarse con la acidez de los catalizadores, y principalmente con los centros ácidos tipo Brønsted asociados a los grupos P-OH, de tal manera que los catalizadores con mayor contenido de fósforo tienen mayor tendencia a formar depósitos carbonosos, probablemente debido a una mayor interacción de estos grupos P-OH con FUR y/o FOL a través de puentes de hidrógeno.

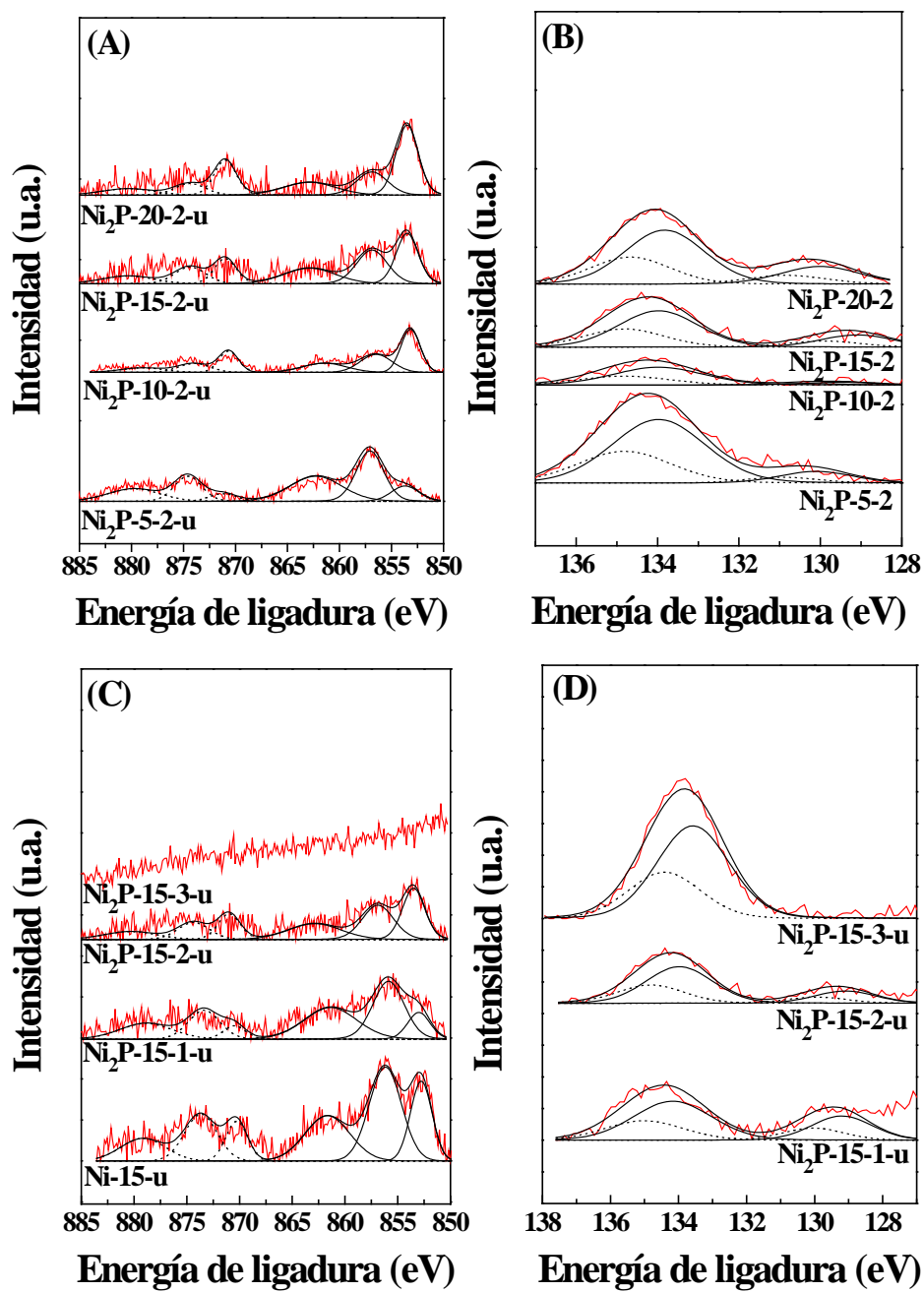


Figura 9.10. Espectros XPS de los catalizadores (A y B) $\text{Ni}_2\text{P-x-2}$ y (C y D) $\text{Ni}_2\text{P-15-y}$, después de 5 h de TOS a 210°C.

Tabla 9.6. Datos XPS de los catalizadores de níquel y de fosfuros de níquel después de 5 h de TOS. (Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}}= 150$ mg, $T= 210$ °C, Flujo de $\text{H}_2 = 10$ mL min^{-1} , Flujo alimento = 2.3 mmol FUR h^{-1})

Catalizador	Energía de ligadura (eV)				Concentraciones atómicas (%)	
	Ni 2p		P 2p		Ni 2p ($\text{Ni}^{\delta+}$)	P 2p ($\text{P}^{\delta+}$)
	$\text{Ni}^{\delta+}$	Ni^{2+}	$\text{P}^{\delta+}$	PO_x^{n-}		
$\text{Ni}_2\text{P-5-2}$	853.3	857.0	130.0	133.9	0.73 (0.17)	1.76 (0.22)
$\text{Ni}_2\text{P-10-2}$	853.2	856.3	129.5	133.8	0.33 (0.18)	0.54 (0.11)
$\text{Ni}_2\text{P-15-2}$	853.3	856.9	129.4	133.9	0.38 (0.23)	0.74 (0.17)
$\text{Ni}_2\text{P-20-2}$	853.3	856.9	129.9	133.8	0.32 (0.24)	1.29 (0.30)
Ni-15	852.7	856.1	-	-	0.48 (0.22)	-
$\text{Ni}_2\text{P-15-1}$	853.0	856.0	129.3	134.1	0.57 (0.18)	0.95 (0.34)
$\text{Ni}_2\text{P-15-2}$	853.3	856.9	129.4	133.9	0.38 (0.23)	0.74 (0.17)
$\text{Ni}_2\text{P-15-3}$	-	-	-	133.7	0.13 (-)	0.77 (-)

Catalizador	Relación molar			
	C 1s	$\text{Ni}^{\delta+}/\text{Si}$	$\text{Ni}^{\delta+}/\text{P}^{\delta+}$	$\text{Ni}^{\delta+}/\text{C}$
$\text{Ni}_2\text{P-5-2}$	62.00	0.025	0.767	0.003
$\text{Ni}_2\text{P-10-2}$	63.24	0.024	1.636	0.003
$\text{Ni}_2\text{P-15-2}$	61.71	0.021	1.352	0.004
$\text{Ni}_2\text{P-20-2}$	78.01	0.122	0.800	0.003
Ni-15	13.66	0.007	-	0.016
$\text{Ni}_2\text{P-15-1}$	29.64	0.006	0.529	0.006
$\text{Ni}_2\text{P-15-2}$	61.71	0.021	1.352	0.004
$\text{Ni}_2\text{P-15-3}$	71.07	-	-	-

Con el fin de analizar la naturaleza química de estos depósitos carbonosos, se analizó en detalle el espectro del C 1s del catalizador usado con el mayor contenido de carbono ($\text{Ni}_2\text{P-15-3}$). La deconvolución del espectro (Figura 9.11) permite diferenciar cuatro componentes: i) una principal a 284.8 eV atribuida al carbono adventicio y enlaces C-C, ii) a 286.3 eV puede asociarse

a agrupaciones C-OH y/o C-O-C, iii) a 287.9 eV podría asignarse a enlaces C=O y iv) a 288.8 eV debida a grupos carboxilato O-C=O [26]. La presencia de estas contribuciones sugiere la adsorción tanto de furfural como de productos de reacción sobre los sitios metálicos. En este sentido, se ha indicado en la literatura que los sitios de Cu interactúan fuertemente con el FOL, y principalmente con el FUR en la hidrogenación de furfural [15], por lo que se espera una tendencia similar para los catalizadores de níquel y de fosforo de níquel.

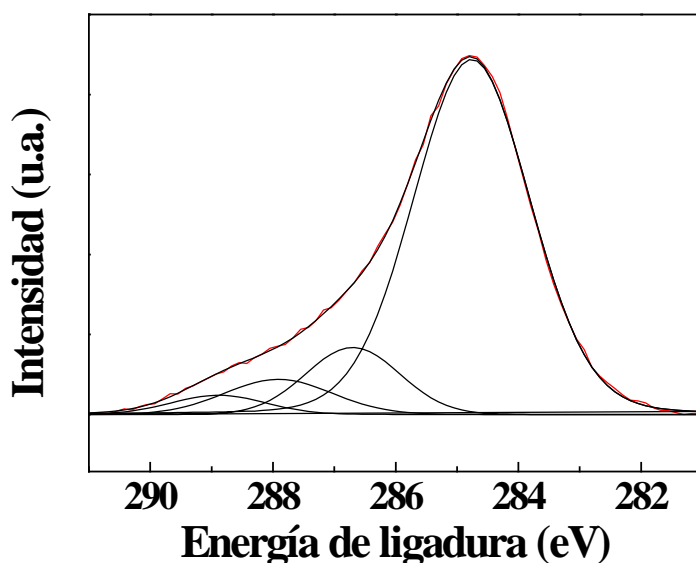


Figura 9.11. Espectro del C 1s del catalizador Ni₂P-15-3 después de 5 h de TOS (condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, $T = 210$ °C, Flujo de H₂ = 10 mL min⁻¹, Flujo alimento = 2.3 mmol FUR h⁻¹)

Para finalizar con el estudio catalítico, el catalizador Ni₂P-15-2, que originó el mayor rendimiento a MF, se ha elegido para evaluar el efecto de otras variables experimentales tales como temperatura y tiempo de contacto.

9.1.7.5 Influencia de la temperatura de reacción

Los datos obtenidos en la hidrogenación de furfural en función de la temperatura de reacción (*Tabla 9.7*) reflejan un aumento de la conversión con la temperatura, debido al carácter endotérmico del proceso de hidrogenación [15]. Sin embargo, el uso de temperaturas demasiado elevadas (por encima de 210 °C) podría favorecer no sólo la desorción de reactivos y/o productos que interactúan fuertemente con los sitios metálicos, sino también la polimerización del furfural y la formación de depósitos carbonosos que desactivan una alta proporción de sitios metálicos [27, 28]. El rendimiento a FOL es despreciable en todos los casos, ya que la reacción evoluciona claramente hacia MF, obteniendo un rendimiento de MF del 72.5% a 190 °C después de 5 h de TOS. Este hecho se atribuye, como se ha mencionado anteriormente, a la reacción de hidrogenólisis, favorecida por la existencia de un exceso de sitios ácidos de Brönsted. El aumento de la temperatura de reacción mejora el rendimiento a furano, obteniéndose un 54.5%, lo cual está de acuerdo con los datos publicados en la literatura para los catalizadores basados en níquel [10], donde altas temperaturas favorecen la descarbonilación del furfural a furano. Además, en las primeras horas de reacción se detecta un nuevo producto de hidrogenación: el tetrahidrofurano (THF). La interacción entre los electrones π deslocalizados y los sitios metálicos de níquel favorece la hidrogenación del anillo furánico a THF [10].

Tabla 9.7. Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de furfural y el rendimiento después de 1 h y 5 h (entre paréntesis) de TOS con el catalizador de Ni₂P-15-2

Catalizador (T °C)	Conv. (%)	R (FOL) (%)	R (MF) (%)	R (F) (%)	R (THF) (%)
Ni ₂ P-15-2 (170 °C)	33.5 (17.4)	2.5 (6.3)	26.0 (11.4)	3.5 (1.4)	- (-)
Ni ₂ P-15-2 (190 °C)	100 (88.4)	- (-)	75.4 (72.5)	24.5 (12.0)	- (-)
Ni ₂ P-15-2 (210 °C)	100 (100)	- (-)	15.8 (39.0)	44.7 (54.5)	38.4 (6.4)
Ni ₂ P-15-2 (230 °C)	63.4 (14.6)	- (-)	5.8 (3.7)	33.3 (8.7)	23.4 (2.0)

*Condiciones experimentales: $m_{\text{cat}} = 150$ mg, Flujo H₂ = 10 mL min⁻¹, Flujo alimento = 2.3 mmol FUR h⁻¹

9.1.7.6 Influencia del tiempo de contacto

Por último, el estudio de la influencia del flujo de H₂ revela que la conversión de FUR aumenta conforme éste disminuye, es decir, para tiempos de contacto largos (*Figura 9.12*); sin embargo, un menor tiempo de contacto favorece la formación de FOL. A partir de estos datos se deduce que un mayor tiempo de contacto evita ligeramente la etapa de hidrogenólisis FOL → MF, aunque el MF sigue siendo el producto principal en todos los casos. Por lo tanto, se puede concluir que la reacción de hidrogenación transcurre principalmente a través de la ruta hidrogenación-hidrogenólisis, mientras que la descarbonilación se favorece a mayores tiempos de contacto (10 ml min⁻¹).

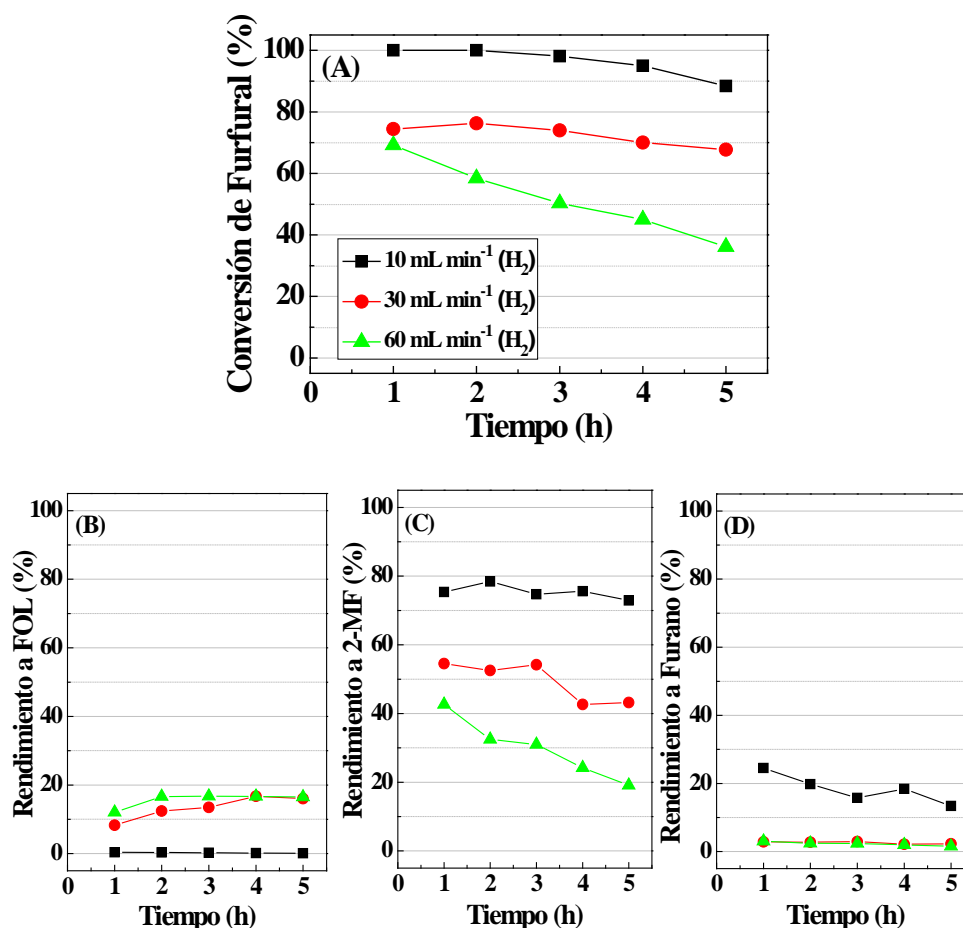


Figura 9.12. Influencia del flujo de hidrógeno sobre (A) la conversión de furfural y los rendimientos en (B) FOL, (C) 2-MF y (D) furano en función del TOS para el catalizador Ni₂P-15-2 (Condiciones experimentales: m_{cat} = 150 mg, T = 210 °C, Flujo alimento = 2.3 mmol FUR h⁻¹).

9.1.8 Conclusiones

Se ha sintetizado una familia de catalizadores metálicos basada en fosforo de níquel soportado sobre una sílice comercial, empleando como precursores Ni(OH)₂ y H₂POH, que se han caracterizado y ensayado en la hidrogenación de furfural en fase gas. Tanto el níquel como los catalizadores a

base de fosforo de níquel han demostrado ser activos, con una conversión de furfural máxima del 88%, con el mayor rendimiento de 2-metilfurano (73%), a 190 °C, para el catalizador a base de fosforo de níquel con un 15 wt.% Ni. La hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico sólo es destacable en el caso del catalizador a base de níquel. La incorporación de especies de fósforo al sistema catalítico disminuye el carácter metálico de las especies de Ni, lo que se traduce en una menor interacción entre los sitios metálicos y las moléculas de furfural, los productos intermedios y finales del proceso catalítico. Sin embargo, los datos XPS indican que el contenido de carbono superficial de los catalizadores usados es alto debido a la formación de coque y a la fuerte interacción con las moléculas implicadas en la hidrogenación de furfural, pudiendo ser ésta la razón principal de la desactivación catalítica observada con el tiempo de reacción. Además, la presencia de especies de fósforo no reducidas (-P-OH) genera sitios ácidos de Brønsted que favorecen la reacción de hidrogenólisis del alcohol furfurílico a 2-metilfurano. Cabe destacar la formación de furano debido a la descarbonilación del furfural, favorecida a mayores temperaturas de reacción.

Entre todos los productos posibles de la hidrogenación de furfural, el 2-metilfurano puede ser el producto más deseable debido a las propiedades interesantes como aditivo de combustible. Teniendo en cuenta estos resultados, el fosforo de níquel podría considerarse como una fase activa con un alto potencial para obtener productos químicos de alto valor añadido a partir de la biomasa lignocelulósica.

Bibliografía

- [1] J. Cecilia, I. Jiménez-Morales, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-Lopez, Influence of the silica support on the activity of Ni and Ni₂P based catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Study of factors governing catalyst deactivation, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 368 (2013) 78-87.
- [2] P. Bui, J.A. Cecilia, S.T. Oyama, A. Takajaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound, *Journal of Catalysis*, 294 (2012) 184-198.
- [3] S. A. Infantes-Molina, J.A. Cecilia, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, E., Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Ni₂P and CoP catalysts prepared from phosphite-type precursors for HDS–HDN competitive reactions, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 253-263.
- [4] S. Oyama, X. Wang, Y. Lee, K. Bando, F. Requejo, Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques, *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 207-217.
- [5] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, Y. Li, Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 398 (2015) 140-148.
- [6] I. Abu, K. Smith, HDN and HDS of model compounds and light gas oil derived from Athabasca bitumen using supported metal phosphide catalysts, *Applied Catalysis a-General*, 328 (2007) 58-67.
- [7] K. Li, R. Wang, J. Chen, Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 854-863.
- [8] J. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-Lopez, The Influence of the Support on the Formation of Ni₂P Based Catalysts by a New Synthetic Approach. Study of the Catalytic Activity in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 17032-17044.
- [9] L. Burnette, I. Johns, R. Holdren, R. Hixon, Production of 2-Methylfuran by vapor-phase hydrogenation of furfural, *Industrial and Engineering Chemistry*, 40 (1948) 502-505.
- [10] S. Sitthisa, D. Resasco, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 784-791.
- [11] Y. Nakagawa, H. Nakazawa, H. Watanabe, K. Tomishige, Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate Precursor, *Chemcatchem*, 4 (2012) 1791-1797.
- [12] T. Sulmonetti, S. Pang, M. Claire, S. Lee, D. Cullen, P. Agrawal, C. Jones, Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides, *Applied Catalysis a-General*, 517 (2016) 187-195.

- [13] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D. Vlachos, DFT Study of Furfural Conversion to Furan, Furfuryl Alcohol, and 2-Methylfuran on Pd(111), *Acs Catalysis*, 2 (2012) 2496-2504.
- [14] M. Mavrikakis, M. Barteau, Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 131 (1998) 135-147.
- [15] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena, D. Resasco, Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 1-13.
- [16] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sadaba, M. Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1144-1189.
- [17] K. Edamoto, The electronic properties of nickel phosphide surfaces: Angle-resolved and resonant photoemission studies, *Applied Surface Science*, 269 (2013) 7-11.
- [18] S. Suzuki, G. Moula, T. Miyamoto, Y. Nakagawa, K. Kinoshita, K. Asakura, S. Oyama, S. Otani, Scanning Tunneling Microscopy and Photoemission Electron Microscopy Studies on Single Crystal Ni₂P Surfaces, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 195-201.
- [19] Q. Yuan, H. Ariga, K. Asakura, An Investigation of Ni₂P Single Crystal Surfaces: Structure, Electronic State and Reactivity, *Topics in Catalysis*, 58 (2015) 194-200.
- [20] P. Liu, J. Rodriguez, T. Asakura, J. Gomes, K. Nakamura, Desulfurization reactions on Ni₂P(001) and alpha-Mo₂C(001) surfaces: Complex role of P and C sites, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 4575-4583.
- [21] D. Kanama, S.T. Oyama, S. Otani, D. F. Cox. *Surf. Spectra*, 8 (2001) 220-224.
- [22] J. Moon, E. Kim, Y. Lee, Active sites of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: A joint XAFS and DFT study, *Journal of Catalysis*, 311 (2014) 144-152.
- [23] P. Liu, J. Rodriguez, Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: The importance of ensemble effect, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 14871-14878.
- [24] P. Liu, J. Rodriguez, Y. Takahashi, K. Nakamura, Water-gas-shift reaction on a Ni₂P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites, *Journal of Catalysis*, 262 (2009) 294-303.
- [25] V. Goncalves, P. de Souza, V. da Silva, F. Noronha, F. Richard, Kinetics of the hydrodeoxygenation of cresol isomers over Ni₂P/SiO₂: Proposals of nature of deoxygenation active sites based on an experimental study, *Applied Catalysis B-Environmental*, 205 (2017) 357-367.
- [26] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Pekin-Elmer Corporation, Minnesota, (1992).
- [27] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, D. Duran-Martin, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts, *Journal of Catalysis*, 336 (2016) 107-115.

- [28] C. Jimenez-Gomez, J. Cecilia, I. Marquez-Rodriguez, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO₂ catalysts, *Catal. Today*, 279 (2017) 327-338.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

10. CONCLUSIONES



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

The present research work deals with the synthesis and characterization of copper and nickel based catalysts, which have demonstrated to possess suitable physico-chemical properties to be used as heterogeneous metallic catalysts for selective hydrogenation of furfural in gas phase to obtain furfuryl alcohol, 2-methylfuran and furan. According to the results described and discussed in this PhD report, the following conclusions can be drawn:

- Supported copper catalysts have been prepared, as alternative to copper chromite, for the gas phase hydrogenation of furfural. The use of clay minerals (sepiolite, bentonite and kerolite) as support improved the dispersion of Cu particles on the catalyst surface, allowing to reach a furfural conversion close to 90% with a catalyst with at 15 wt.% of Cu supported on kerolita, after 5 h of time-on-stream at 210 °C, with a furfuryl alcohol yield of 30% and 50% of 2-methylfuran. The incorporation of promoters, like CeO₂, causes a decrease in the furfural conversion (65%), although the selectivity towards furfuryl alcohol increases until 80% due to the loss of hydrogenolysis sites.
- The use of metal oxides, such as ZnO or CeO₂, as supports provided an excellent catalytic behavior and high stability due to these oxides modify the electronic density of the active copper species, reaching a maximum furfural conversion of 90 % for the CuZn-0.2 (Cu:Zn molar ratio of 0.2) y CuCe-6 (Cu:Ce molar ratio of 6) catalysts, after 5 h of time-on-stream at 190 °C. In both cases, furfuryl alcohol was the main product, attaining the highest furfuryl alcohol yield (80%), after 5 h of time-on-stream, for the CuZn-0.2 catalyst.
- The incorporation of copper species by complexing with the amine group of dodecylamine, used as structure-directing agent of a siliceous framework, has allowed to prepare supported copper catalysts with small

Conclusions

Cu particle sizes. This family of catalysts have shown high a catalytic activity and selective towards 2-methylfuran, reaching a maximum yield of 90% when a 10 wt.% was supported on a mesoporous silica.

- Different chromium-free commercial catalysts were evaluated in the furfural hydrogenation to be compared with the traditional copper chromite. The catalytic results show that the industrial catalyst (copper chromite) undergoes a progressive deactivation, reaching a furfural conversion of only 29% after 24 of time-on-stream. However, the Cr-free commercial catalysts are more resistant to the deactivation process, maintaining conversion values of 93% and 79% for R120 and W220, catalysts, respectively, after 24 of time-on-stream, at 190 °C. With regard to the product distribution, commercial catalysts attained a 70% of furfuryl alcohol yield after 24 h of time-on-stream. This fact confirms that Cr-free based catalysts (R120 and W220) are environmentally more benign, more active and stable than copper chromite, which is used as industrial catalyst in the gas-phase furfural hydrogenation.

Commercial catalysts possess copper contents (38.7-49.9 wt.%) similar to the Cu-ZnO-1.0 catalyst (39.5 wt.%), but, according to the X ray diffraction data, R120 and W220 catalysts have smaller metallic copper crystallite sizes. The copper chromite and the Cu-ZnO-1.0 catalyst exhibit values close to 20 nm. The catalytic data, after 5 hours of reaction at 190 °C, are analogous for R120 and Cu-ZnO-1.0 catalysts, with yields in furfuryl alcohol of 70-72%. However, under similar reaction conditions, the W220 catalyst achieved a FOL yield of 83% whereas with the copper chromite only was of 52%. Furthermore, after 24 h of reaction at 190°C, commercial chromium-free catalysts maintain yields higher than 70%. However, the Cu-ZnO-0.2 catalyst, with a copper

content three times lower (13.1 wt.%), shows a catalytic activity similar to that of commercial chromium-free catalysts, which can be explained by its smaller average size of metallic crystallites (6.4 nm), which originates a larger metallic surface (18.0 mCu₂ gcat⁻¹). It is noteworthy that, in all cases, used catalysts show superficial copper(I) percentages higher than fresh ones. In this sense, it is necessary to deepen if this fact results from a superficial oxidation during the handling of the catalysts for the XPS study, or, they are formed during the catalytic process of furfural hydrogenation and, therefore, they would be involved in the mechanism of the process, as some authors have proposed.

- Finally, nickel incorporated to a MgO structure has showed to be an effective catalyst for the hydrogenation of furfural, being selective to furfuryl alcohol and furan. The highest furfural conversion was attained for Ni/Mg molar ratio is 0.25, with a furan yield close to 90% after 5 h at 190 °C. This excellent catalytic performance can be explained by the presence of unreduced Ni(II) species into a MgO-NiO solid solution and very small metallic Ni particles. On the other hand, the incorporation of phosphorus species into nickel based catalysts supported on silica causes a decrease of the metallic character of the Ni species, which must soften the interaction between the metallic sites and furfural, intermediates and products. The nickel phosphide-based catalyst with a 15 % Ni shows the maximum furfural conversion of 88% and the highest 2-methylfuran yield (73%) at 190 °C after 5 hours. However, the nickel-based catalyst displays similar furfural conversion (90%), although these catalyst is less selective, with a furan yield of 50% after 5 h of time-on-stream.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ANEXOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

SIGLAS

AENOR	<i>Asociación Española de Normalización y Certificación</i>
BE	<i>Binding Energy</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
DCT	<i>Detector de Conductividad Térmica</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FOL	<i>Alcohol Furfurílico</i>
FUR	<i>Furfural</i>
GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectroscopy</i>
HMF	<i>5- Hidroximetilfurfural</i>
HMS	<i>Hollow Mesoporous Silica</i>
HTC	<i>Hidrogenación por Transferencia Catalítica</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
MF	<i>2-Metilfurano</i>
MPV	<i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i>
MS	<i>Mesoporous silica</i>
MTHF	<i>2-Metiltetrahidrofurano</i>
PDF	<i>Power Diffraction File</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOS	<i>Tetraetilortosilicato</i>
THF	<i>Tetrahidrofurano</i>
THFA	<i>Alcohol tetrahidrofurfurílico</i>
TOS	<i>Time-on-stream</i>
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Las 10 claves más importantes del acuerdo de París (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente)	24
Figura 1.2. Diferentes fuentes de obtención de biomasa	26
Figura 1.3. Diferentes formas de aprovechamiento energético de la biomasa	27
Figura 1.4. Tecnología sostenible de una biorrefinería integrada	29
Figura 1.5. Biorrefinerías individuales según la clasificación de Bioenergía (IEA), adaptado de Cherubini y col.	31
Figura 1.6. Componentes de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina	34
Figura 1.7. Productos obtenidos por la deshidratación de monosacáridos	36
Figura 1.8. Esquema del tratamiento de la lignocelulosa en una biorrefinería	37
Figura 1.9. Ruta para la conversión de materiales hemicelulósicos a biocombustibles	38
Figura 1.10. Esquema simplificado de la reacción de conversión de pentosas a FUR por catálisis ácida	41
Figura 1.11. Rutas catalíticas para la conversión de furfural	42
Figura 1.12. Familia de productos químicos, biocombustibles y aditivos para combustibles recogidos por R. Mariscal y col.	43
Figura 1.13. Conversión de furfural en ciclopentanona sobre catalizadores bimetálicos de Ni-Cu adoptado por Yang y col. [38]	44
Figura 1.14. Diversos productos formados durante la hidrogenación de furfural	46
Figura 1.15. Esquema de la hidrogenación en fase líquida de furfural a alcohol furfurílico	50
Figura 1.16. Mecanismo de la hidrogenación de FUR para catalizadores de Cu	61
Figura 1.17. Mecanismo de reacción para los catalizadores metálicos del grupo VIII	65
Figura 1.18. Mecanismo de reacción MPV con isopropanol para el furfural	67

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Figura 3.1. Estructura de la sepiolita	88
Figura 3.2. Estructura de la bentonita	89
Figura 3.3. Mecanismo propuesto originalmente para la ruta neutra (S^{0T^0}) en la formación de sílice HMS	94
Figura 3.4. Sistema utilizado en la hidrogenación de furfural	108

BLOQUE I: Catalizadores basados en cobre

4. ARCILLAS

Figura 4.1. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de (A) las diferentes arcillas y de los catalizadores (B) xCu-Bent, (C) xCu-Sep y (D) xCu-K	118
Figure 4.2. Micrografía de TEM de los catalizadores (A) 30Cu-Bent, (B) 30Cu-Sep y (C) 30Cu-K (escala 100 nm)	119
Figura 4.3. Adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y distribución del tamaño de poros estimado por el método DFT para los catalizadores (A) xCu-Bent, (B) xCu-Sep y (C) xCu-K	121
Figura 4.4. Curvas de TPR- H_2 para los precursores de los catalizadores	123
Figura 4.5. (A) Región del Cu 2p y (B) Señal Auger Cu_{LMN} para los catalizadores de cobre soportado en arcillas	125
Figura 4.6. (A) Conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en MF, en función del tiempo de reacción	128
Figura 4.7. Curvas de TPR- H_2 de (A) kerolita con diferentes cargas de cobre y (B) kerolita con 15 wt% Cu y modificada con CeO_2 y ZnO (relación molar: Cu/Zn=1; Cu/Ce=1)	131
Figura 4.8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de (A) kerolita con diferentes cargas de cobre y (B) kerolita con 15 wt% Cu y modificada con CeO_2 y ZnO	132
Figura 4.9. Distribución del tamaño de poro de (A) kerolita con diferentes cargas de cobre y (B) kerolita con 15 wt% Cu y modificada con CeO_2 y ZnO	134

Figura 4.10. Difractograma de rayos X: (A) kerolita con diferentes cargas de Cu reducidas y (B) kerolita con 15 wt% Cu y modificada con CeO ₂ y ZnO	135
Figura 4.11. Micrografía de TEM de (A) K-5Cu, (B) K-15Cu, (C) K-30Cu, (D) K-15CuZn y (E) K-15CuCe (Magnificación de 100 nm)	137
Figura 4.12. (A, C) Espectros del nivel Cu 2p y (B, D) Auger Cu _{L,MN} de los catalizadores con diferentes cargas de cobre y del catalizador con 15 wt% Cu y modificado con CeO ₂ y ZnO, respectivamente	139
Figura 4.13. (A) Conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en MF en función del TOS, para los catalizadores de kerolitas con diferentes porcentajes de Cu	142
Figura 4.14. Relación entre las selectividades a FOL y MF	143
Figura 4.15. Influencia de la temperatura de reacción en la hidrogenación del FUR para el catalizador K-15Cu	144
Figura 4.16. Resultados catalíticos de (A) conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en MF, en función del TOS para los catalizadores con un 15 wt.% de Cu en kerolita modificados con CeO ₂ y ZnO	146
Figura 4.17. Influencia de la temperatura de reacción en la hidrogenación del FUR con el catalizador K-15CuCe	147
Figura 4.18. Difracción de rayos X de (A) catalizadores de Cu soportados en kerolita con diferentes porcentajes de Cu y (B) catalizadores modificados con CeO ₂ y ZnO, después de 5 h de TOS a 210 °C	149
Figura 4.19. Señal Auger del Cu _{LMM} de los catalizadores usados (A) con diferentes porcentajes de cobre y (B) modificados con CeO ₂ y ZnO	150

5. ÓXIDOS MIXTOS

5.1 Cu/ZnO	159
Figura 5.1.1. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores sin calcinar	161
Figura 5.1.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (A) después de calcinación y (B) tras reducción en corriente de hidrógeno	162
Figura 5.1.3. TPR de hidrógeno monitorizada por EGA-MS de las muestras CuZnO-x calcinadas (A) H ₂ (m/z=2) y (B) H ₂ O (m/z=18)	164
Figura 5.1.4. Espectros XPS de (A) región del Cu 2p y (B) señal Auger Cu _{LMN}	165
Figura 5.1.5. Influencia de la temperatura de reacción en la hidrogenación de FUR con catalizadores de CuZnO-0.2 y CuZnO-2.5	170
Figura 5.1.6. Influencia de la temperatura de reducción en la hidrogenación de FUR para CuZnO-0.2	171
Figura 5.1.7. (A) Conversión de FUR y (B) rendimiento en FOL en función del tiempo de reacción	172
Figura 5.1.8. Conversión de FUR y formación de FOL y 2-MF con el catalizador CuZnO-0.2 en función del tiempo de reacción	174
Figura 5.1.9. Conversión y rendimiento hacia 2-metilfurano, alimentando furfural y alcohol furfurílico	175
Figura 5.1.10. Espectros XPS para los catalizadores usados: (A) región del Cu 2p y (B) señal Auger Cu _{LMN}	177
Figura 5.1.11. Variación de la selectividad a FOL en función de la conversión de furfural para diferentes tiempos de contactos	179
5.2 Cu/CeO₂	180
Figura 5.2.1. Curva TPR-H ₂ para CeO ₂	181
Figura 5.2.2. Curvas TPR-H ₂ para el CuO másico y catalizadores Cu-CeO _{2-x}	182
Figura 5.2.3. DRX para los precursores de los catalizadores	184

Figura 5.2.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos	186
Figura 5.2.5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los distintos catalizadores	187
Figura 5.2.6. Distribución de poros estimado por el método DFT	187
Figura 5.2.7. (A) Espectro del nivel Cu 2p y (B) Señal Auger Cu _{L,MN} para los catalizadores Cu-CeO _{2-x}	190
Figura 5.2.8. Espectros Ce 3d para los catalizadores Cu-CeO _{2-x}	191
Figura 5.2.9. Conversión de furfural para los catalizadores Cu-CeO _{2-x}	193
Figura 5.2.10. Selectividad a FOL y 2-MF en la reacción de hidrogenación de furfural para los catalizadores Cu-CeO _{2-x}	194
Figura 5.2.11. Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de furfural, con el catalizador Cu-CeO ₂₋₆	198
Figura 5.2.12. Influencia de la temperatura de reacción para el catalizador Cu-CeO ₂₋₆ sobre el rendimiento en (A) alcohol furfurílico y (B) 2-metilfurano	199
Figura 5.2.13. Difractogramas de rayos X para el catalizador Cu-CeO ₂₋₆ a distintas temperaturas de reacción	200
Figura 5.2.14. (A) Espectros Cu 2p y (B) señales Auger del Cu _{L,MN} para el catalizador Cu-CeO ₂₋₆ fresco y usado a diferentes temperaturas	201
Figura 5.2.15. Influencia del flujo de hidrógeno en el catalizador Cu/CeO ₂₋₆	202
Figura 5.2.16. Influencia de la alimentación en la conversión de furfural con el catalizador Cu-CeO ₂₋₆	203
Figura 5.2.17. Influencia de la alimentación en el rendimiento en alcohol furfurílico (FOL) y 2-metilfurano (MF) para el catalizador Cu/CeO ₂₋₆	204

6. SÍLICE MESOPOROSA

Figura 6.1. (A) Difractogramas de rayos X de la sílice mesoporosa MS y de los catalizadores de xCu-MS, reducidos a 300 °C: (A) alto ángulo y (B) bajo ángulo	212
Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de catalizadores con 10 wt.% en peso de cobre en función del método de síntesis y soporte, reducidos a 300 °C	214
Figura 6.3. (A) Imagen de SEM para el soporte MS (escala de 3µm), (B) imagen de TEM para el soporte MS, (C) catalizador de 10Cu-MS reducido y (D) catalizador 20Cu-MS (escala 50 nm)	215
Figura 6.4. (A, C) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C y (B, D) distribución del tamaño de poro de los catalizadores reducidos	217
Figura 6.5. Curvas de TPR-H ₂ para las muestras calcinadas: (A) xCu-MS y (B) catalizadores con un 10 wt% de Cu sintetizados por diferentes métodos y con diferentes soportes	220
Figura 6.6. (A, C) Espectros del Cu 2p y (B, D) señal Auger Cu _{L,MN} de los materiales xCu-MS reducidos y con 10 wt% de Cu sintetizados por diferentes métodos	223
Figura 6.7. Evolución de (A) conversión del FUR y (B) rendimiento en 2-MF en función del TOS para los catalizadores de xCu-MS	226
Figura 6.8. (A) Conversión de furfural y (B) rendimiento a 2-MF en función del TOS sobre catalizadores de cobre con el 10 wt.% Cu	229
Figura 6.9. Influencia de la superficie metálica sobre la selectividad a MF después de 1 y 5 h de reacción	231
Figura 6.10. DXR de (A) xCu-MS y (B) catalizadores de Cu con 10 wt.% Cu, después del test catalítico	233
Figura 6.11. (A, C) Espectros del Cu 2p y (B, D) señal Auger Cu _{L,MN} de los catalizadores usados	235
Figure 6.12. Influencia de la temperatura de reacción sobre (A) la conversión de FUR, (B, C) selectividades a 2-MF y FOL, en función del TOS	238

Figure 6.13. Influencia del porcentaje de furfural alimentado sobre (A) la conversión del FUR, (B, C) selectividades a 2-metilfurano y FOL, en función del TOS	240
Figura 6.14. Evolución de la conversión de furfural y el rendimiento a 2-MF en función del TOS	241
Figura 6.15. Conversión de furfural, selectividad a 2-metilfurano y selectividad a alcohol furfúrico en función del TOS, con un flujo de alimento de 2.3 y 1.15 mmolFUR h ⁻¹	242
Figura 6.16. (A) Espectro del C 1s del catalizador de 10Cu-MS después de 24 h de TOS y (B) TG-DSC del catalizador de 10Cu-MS después de 24 h de TOS	244

7. CATALIZADORES COMERCIALES

Figura 7.1. Espectros del Cu 2p de los catalizadores comerciales (A) antes y (B) después de su reducción, y (C) espectro Auger de los catalizadores reducidos	253
Figura 7.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (A) antes y (B) después de la reducción	255
Figura 7.3. TPR-H ₂ de los catalizadores comerciales	257
Figura 7.4. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C y distribución del tamaño de poro para los catalizadores comerciales	258
Figura 7.5. Curvas de TPD- NH ₃ de los catalizadores comerciales	260
Figura 7.6. Curvas de TPD- CO ₂ de los catalizadores comerciales	261
Figura 7.7. (A) Conversión de FUR, y selectividad a (B) FOL y (C) MF, en función del TOS para el catalizador CrCu	263
Figura 7.8. (A) Conversión de FUR, y selectividad a (B) FOL y (C) MF, en función del TOS para el catalizador R120	264
Figura 7.9. (A) Conversión de FUR, y selectividad a (B) FOL y (C) MF, en función del TOS para el catalizador W220	265
Figura 7.10. Influencia del tiempo de contacto en la conversión de FUR y selectividad (FOL icono relleno y MF icono hueco) en (A) Cr-Cu, (B) R120 y (C) W220	268

Figura 7.11. Influencia del tiempo de reacción sobre los (A) mmol de FUR convertido, (B) mmol de FOL formado y (C) mmol de MF formado, en función del tiempo de reacción para los catalizadores comerciales	270
Figura 7.12. DRX de los catalizadores comerciales tras 24 h de reacción	271
Figura 7.13. (A) Espectros del Cu 2p y (B) Auger de los catalizadores tras 24 h de reacción	274

BLOQUE II: Catalizadores basados en níquel

8. Ni/MgO

Figura 8.1. TPR-H ₂ de los catalizadores de Ni-MgO-x	284
Figura 8.2. DRX de los catalizadores Ni-MgO-x reducidos	285
Figura 8.3. Micrografía TEM del catalizador Ni-MgO-0.30 y resultados del análisis EDX	286
Figura 8.4. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C y (B) distribuciones de tamaños de poros	287
Figura 8.5. TPD-CO ₂ para los catalizadores Ni-MgO-x	289
Figura 8.6. Espectros del nivel Ni 2p de los catalizadores Ni-MgO-x	290
Figura 8.7. (A) Conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en furano, en función del TOS para catalizadores Ni-MgO-x	293
Figura 8.8. Influencia de la temperatura de reacción en (A) conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en Furano, en función del TOS para el catalizador Ni-MgO-0.25	295
Figura 8.9. Variación de la conversión de alcohol furfúrico, y de los rendimientos en 2-metilfurano y furano, en función del TOS para el catalizador Ni-MgO-0.25	297
Figura 8.10. Influencia del tiempo de contacto en (A) conversión del furfural, (B) rendimiento en FOL y (C) rendimiento en Furano, en función del TOS para los catalizadores Ni-MgO-0.25	298
Figura 8.11. DRX de los catalizadores usados a 190 °C y 5 h TOS	299

Figura 8.12. Estudio de la actividad catalítica del catalizador Ni-MgO-0.25 en función del tiempo de reacción a 190 °C	301
---	-----

9. Fosfuros de níquel

Figura 9.1. DRX de los catalizadores (A) Ni ₂ P-x-2, y (B) Ni ₂ P-15-y	308
Figura 9.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C y curvas de distribución de tamaños de poros para los materiales Ni ₂ P-x-2 y Ni ₂ P-15-y	311
Figura 9.3. Perfiles de TPD-NH ₃ de (A) Ni ₂ P-x-2 y (B) Ni ₂ P-15-y	313
Figura 9.4. Micrografías TEM de los catalizadores (A) Ni-15, (B) Ni ₂ P-15-1, (C) Ni ₂ P-15-2 and (D) Ni ₂ P-15-3	315
Figura 9.5. Espectros de XPS de los niveles Ni 2p y P 2p para los catalizadores (A y B) Ni ₂ P-x-2 y (C y D) Ni ₂ P-15-y	317
Figura 9.6. Evolución de (A) conversión de furfural, rendimientos a (B) FOL, (C) 2-MF y (D) furano, en función del TOS para los catalizadores de Ni ₂ P-x-2	320
Figura 9.7. Mecanismo de la hidrogenación de furfural con catalizadores de níquel	323
Figura 9.8. Celdilla unidad del Ni ₂ P	325
Figura 9.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores usados: (A) Ni ₂ P-x-2 y (B) Ni ₂ P-15-y, después de 5 h de TOS	326
Figura 9.10. Espectros XPS de los catalizadores (A y B) Ni ₂ P-x-2 y (C y D) Ni ₂ P-15-y, después de 5 h de TOS a 210 °C	328
Figura 9.11. Espectro del C 1s del catalizador Ni ₂ P-15-3 después de 5 h de TOS	330
Figura 9.12. Influencia del flujo de hidrógeno sobre (A) la conversión de furfural y los rendimientos en (B) FOL, (C) 2-MF y (D) furano en función del TOS para el catalizador Ni ₂ P-15-2	333



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos	32
Tabla 1.2. Propiedades Físico-Químicas de Furfural	39
Tabla 1.3. Aplicaciones y Efectos en la Salud del Furfural	40
Tabla 1.4. Usos y aplicaciones del FOL	45
Tabla 1.5. Catalizadores estudiados en fase líquida	51
Tabla 1.6. Catalizadores menos hidrogenantes estudiados en la hidrogenación de furfural en fase gas	57
Tabla 1.7. Catalizadores más hidrogenantes estudiados en fase gas	63

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación de soportes y catalizadores	85
Tabla 3.2. Reactivos empleados para las reacciones catalíticas	86
Tabla 3.3. Gases utilizados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos	87

BLOQUE I: Catalizadores basados en cobre

4. ARCILLAS

Tabla 4.1. Catalizadores de cobre soportado en arcillas	116
Tabla 4.2. Tamaño de cristalitos deducidos a partir de los datos de DRX usando la ecuación de Williamson-Hall	119
Tabla 4.3. Parámetros texturales de los catalizadores	122
Tabla 4.4. Composición superficial de los catalizadores de cobre soportados en arcillas	126
Tabla 4.5. Parámetros texturales de los catalizadores de Cu soportados en kerolitas, con y sin promotores	133

Tabla 4.6. Características metálicas de los catalizadores K-xCu	136
Tabla 4.7. Concentraciones atómicas y porcentajes de Cu en la superficie de los catalizadores	140

5. ÓXIDOS MIXTOS

5.1 Cu/ZnO	159
Tabla 5.1.1. Análisis químico de los catalizadores sintetizados	159
Tabla 5.1.2. Valor promedio de los tamaños de cristales calculados por la ecuación de Williamson-Hall	163
Tabla 5.1.3. Energía de Ligadura y relaciones atómicas de Cu/Zn para los catalizadores reducidos	166
Tabla 5.1.4. Parámetros texturales y estructurales de catalizadores reducidos	167
Tabla 5.1.5. Tamaños de partículas metálicas de catalizadores frescos y usados	172
5.2 Cu/CeO₂	180
Tabla 5.2.1. Datos de TPR-H ₂ para el Cu y para los catalizadores Cu-CeO _{2-x}	183
Tabla 5.2.2. Tamaños medios de cristalitos para los precursores de los catalizadores y después de su reducción	185
Tabla 5.2.3. Propiedades texturales de los catalizadores Cu-CeO _{2-x}	188
Tabla 5.2.4. Valores obtenidos mediante valoración con N ₂ O	189
Tabla 5.2.5. Datos de XPS para los catalizadores CuCeO _{2-x}	192
Tabla 5.2.6. Tamaño de cristalitos de CeO ₂ y Cu ⁰ para los distintos catalizadores frescos y después de la reacción	196
Tabla 5.2.7. Datos de XPS para los catalizadores CuCeO _{2-x} usados y frescos	197

6. SÍLICE MESOPOROSA

Tabla 6.1. Valores promedio de los tamaños de cristalitos, calculados por la ecuación de Williamson-Hall	213
Tabla 6.2. Propiedades texturales de los catalizadores xCu-MS	218
Tabla 6.3. Valores promedio de los tamaños de los cristalitos de cobre estimados a partir de la valoración con N ₂ O	221
Tabla 6.4. Características superficiales de los catalizadores de xCu-MS deducidos a partir de los datos de XPS	224
Tabla 6.5. Valor promedio de los tamaños de los cristales calculados por la ecuación de Williamson-Hall para los catalizadores usados	234
Tabla 6.6. Parámetros superficiales para los catalizadores de xCu-MS usados a 210 °C, después de 5 h de TOS, deducidos a partir de los datos de XPS	237

7. CATALIZADORES COMERCIALES

Tabla 7.1. Concentración atómica superficial de los catalizadores comerciales calculados a partir de los datos de XPS	254
Tabla 7.2. Parámetros texturales y ácido-base de los catalizadores comerciales	259
Tabla 7.3. Dispersión, tamaño de partículas y superficie metálica de los catalizadores comerciales estimados por valoración de N ₂ O	262

BLOQUE II: Catalizadores basados en níquel

8. Ni/MgO

Tabla 8.1. Parámetros texturales y basicidad de los catalizadores Ni-MgO-x	288
Tabla 8.2. Datos deducidos del análisis XPS de los catalizadores Ni-MgO-x	291
Tabla 8.3. Datos XPS de los catalizadores Ni-Mg-O-x usados a 190°C después de 5 h TOS	300

9. Fosfuros de níquel

Tabla 9.1. Datos de quimisorción de CO de los catalizadores de fosfuros de níquel y tamaños de partícula calculados por la ecuación de Williamson-Hall	310
Tabla 9.2. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores reducidos	312
Tabla 9.3. Datos de acidez calculados mediante TPD-NH ₃	314
Tabla 9.4. Datos de XPS de los catalizadores de Ni y de fosforo de Ni	318
Tabla 9.5. Conversión de furfural y rendimientos en FOL, 2-MF, F y THF después de 1 h y 5 h (valor entre paréntesis) de TOS para catalizadores de Ni ₂ P-15-y	322
Tabla 9.6. Datos de XPS de los catalizadores de níquel y de fosfuros de níquel después de 5 h de TOS	329
Tabla 9.7. Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de furfural y el rendimiento después de 1 h y 5 h (entre paréntesis) de TOS con el catalizador de Ni ₂ P-15-2	332

PUBLICACIONES ASOCIADAS

A LA TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Selective Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol Using Cu-Based Catalysts Supported on Clay Minerals

Carmen Pilar Jiménez-Gómez¹ · Juan A. Cecilia¹ · Ramón Moreno-Tost¹ · Pedro Maireles-Torres¹

Published online: 12 April 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract Copper supported on clay minerals (bentonite and sepiolite) catalysts, with copper loading between 15 and 60 wt%, have been synthesized by precipitation-deposition, calcination and subsequent reduction. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR), N₂ adsorption-desorption at -196 °C and X-ray photoelectron spectroscopy, being detected spherical metal Cu-particles with variable size, mainly located on the surface of clays. The evaluation of their catalytic performance in the furfural (FUR) hydrogenation in gas phase has demonstrated that the use of bentonite as support allows attaining conversion values of 83% for 45Cu-Bent, whereas only a 52% is reached by the 45Cu-Sep catalyst. All catalysts were highly selective towards furfuryl alcohol (FOL), reaching yields of 72% for 45Cu-Bent and 45% for 45Cu-Sep after 5 h of time-on-stream (TOS) at 210 °C, by using a H₂:FUR molar ratio of 11.5 and a WHSV of 1.5 h⁻¹. However, all catalysts suffer a progressive deactivation with TOS, by deposition of reactants and product (FOL and FUR), as well as the oxidation of the active phase.

Keywords Furfural · Furfuryl alcohol · Copper · Clays · Biomass

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11244-017-0804-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Juan A. Cecilia
jacecilia@uma.es

¹ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

1 Introduction

Nowadays, mankind is facing the tremendous challenge of satisfying the growing energy demand. Fossil fuels have represented the largest source of worldwide energy in the last century. However, the easily accessible reserves are becoming depleted. This fact together with the stringent environmental regulation has led to the exploration and development of alternative sources to replace traditional fossil fuels [1]. One of the most promising sources is the biomass, which is processed and transformed to produce biofuels and chemicals [2].

There are three general classes of feedstock derived from biomass: starchy, triglycerides and lignocellulose, but the latter is the most abundant, cheapest and its availability does not necessarily impact land use, hence it is not competitive with the food chain, being considered the unique sustainable carbon source [3, 4]. Lignocellulosic biomass is mainly composed of cellulose (40–50%), lignin (15–25%) and hemicellulose (20–35%). The hemicellulose fraction is an amorphous polymer that is generally composed by five different sugar monomers, amongst which xylose is the most abundant [5]. Due to the high functionality of xylose, this molecule can be submitted to a great variety of reactions yielding a large spectrum of chemicals; for example, xylose can be dehydrated under acid conditions to obtain furfural (FUR) [1].

Furfural is an important chemical with an annual output is 280,000 Tm [6], which is considered as a platform molecule of great interest for the synthesis of chemicals used in plastic, agrochemicals and pharmaceutical industries as non-petroleum feedstock. Moreover, furfural is employed in resin production, as an extracting agent of aromatic compounds of lubricants, as well as fungicides, nematocides and adhesives [1, 6, 7].



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mcat

Promotion effect of Ce or Zn oxides for improving furfuryl alcohol yield in the furfural hydrogenation using inexpensive Cu-based catalysts

Carmen P. Jiménez-Gómez^a, Juan A. Cecilia^{b,*}, Francisco I. Franco-Duro^a, Manuel Pozo^b, Ramón Moreno-Tost^a, Pedro Maireles-Torres^a

^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071, Málaga, Spain

^b Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Furfural hydrogenation
Furfuryl alcohol
2-Methylfuran
Copper
Kerolite

ABSTRACT

Kerolite/Mg-smectite mixed layer was used as inexpensive material to support metallic copper, with metal loadings (5–30 wt.%). These catalysts are active in gas-phase furfural hydrogenation, maintaining conversion values higher than 80 mol%, at 210 °C, after 5 h of time-on-stream, with high copper loading (15–30 wt.% Cu) catalysts, being furfuryl alcohol and 2-methylfuran the only detected products. The incorporation of Ce and Zn as promoters causes a decrease in the furfural conversion, although catalysts become much more selective toward furfuryl alcohol, reaching a maximum furfuryl alcohol yield above 80%, at 190 °C, after 5 h of TOS, after CeO₂ addition.

1. Introduction

Nowadays, the world population is looking for and developing alternative energy sources to the traditional fossil fuels, due to progressive depletion. Moreover, their combustion leads to the emission of harmful gases provoking adverse effects on population and environment. Last decades, several sustainable energy sources have been proposed to replace them, but, individually, these are not able to supply the world energy needs for themselves, so it is necessary the complementary use of these different energy sources.

Biomass is becoming a very important alternative energy and carbon-based chemicals source [1], due to its availability on Earth, although this must not interfere with the food chain to be a sustainable option. Lignocellulosic biomass is considered the main non-edible biomass feedstock, which is composed by cellulose (40–50%), lignin (15–25%) and hemicellulose (20–35%) [2]. Among them, hemicellulose has high potential since its hydrolysis and dehydration can give rise to furfural, which is considered as a building block molecule [2,3].

The presence of an aldehyde group and an α,β -unsaturation in the furan ring confers high reactivity to the furfural molecule. Thus, it can be converted into a large variety of high value-added products via hydrogenation, opening-ring, decarboxylation, oxidation or dehydration reactions [4]. In this sense, hydrogenation of furfural can lead to furfuryl alcohol (FOL), tetrahydrofurfuryl alcohol (THFOL), 2-

methylfuran (MF), 2-methyltetrahydrofuran (MTHF), furan (F), tetrahydrofuran (THF) or C4-C5 alkanes, depending on experimental conditions [2,4]. The furfural hydrogenation can be carried out in gas or liquid phase. Among them, gas-phase is more sustainable, since it is a continuous process and requires softer temperature and pressure conditions [2].

The industrial catalyst used in gas-phase furfural hydrogenation is copper chromite; however, the presence of chromium species, which can be highly toxic, and catalyst deactivation are issues that must be overcome for the development of a most efficient catalytic process [5–7]. Several active phases, such as Cu [8–16], Ni [9,17–20], Ni₂P [21], Co [22], Pd [9,23,24], Pt [25–27] or Mo₂C [28–30], have been proposed. The catalytic results have revealed that the hydrogenating character of the active phase is a key factor in determining the activity and selectivity pattern. Thus, the more hydrogenating catalysts, such as those based on Ni or Pd, tend to cleavage the C–C bonds, even the opening ring to obtain alkanes. Moreover, this high catalytic activity can also lead to a faster deactivation. Catalysts with lower hydrogenating behavior, such as Cu, Co, Ni₂P or Mo₂C, do not favor the C–C scission, originating MF and FOL as main products. These chemicals have a great commercial interest, since FOL is used in the manufacture of foundry resins due to their excellent chemical, thermal and mechanical properties, synthesis of fibers or dispersing agents, and intermediate for the synthesis of lysine or vitamin C [4,31]. On the other hand, MF possesses a high potential to be used as gasoline additive,

* Corresponding author.

E-mail address: jacecilia@uma.es (J.A. Cecilia).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.06.001>

Received 22 March 2018; Received in revised form 31 May 2018; Accepted 1 June 2018
2468-8231/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat

Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts



Carmen Pilar Jiménez-Gómez^a, Juan A. Cecilia^a, Desirée Durán-Martín^b, Ramón Moreno-Tost^a, José Santamaría-González^a, Josefa Mérida-Robles^a, Rafael Mariscal^b, Pedro Maireles-Torres^{a,*}

^aUniversidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

^bGroup of Sustainable Energy and Chemistry (EQS), Institute of Catalysis and Petrochemistry (IPC-CSIC), C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 August 2015
Revised 13 January 2016
Accepted 14 January 2016
Available online 7 February 2016

Keywords:

Biomass
Lignocellulose
Furfural
Furfuryl alcohol
Copper
Zinc oxide

ABSTRACT

A series of Cu/ZnO catalysts (Cu:Zn molar ratio = 0.2–6.0), prepared by coprecipitation and subsequent calcination and reduction, has been characterized and evaluated in the gas-phase hydrogenation of furfural (FUR). All catalysts exhibit high stability, with conversion values higher than 55 mol% after 5 h of time-on-stream (TOS) at 463 K with a H₂:FUR molar ratio of 11.5 and a WHSV of 1.5 h⁻¹. The best catalytic performance is found for the catalyst with the lowest copper loading, which maintains a conversion of 93 mol% after 5 h of TOS, with a selectivity of 82 mol% towards furfuryl alcohol. After 24 h of TOS, this catalyst still shows a furfuryl alcohol yield of 60 mol%. The strong metal-support interactions in the catalysts with lower copper contents explain their higher stabilities. In all cases, the carbon percentages in the used catalysts are lower than 1.5%, thus indicating that carbonaceous deposits could be the cause of the slight deactivation of Cu/ZnO catalysts, together with metal sintering in catalysts with higher copper contents.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The growth of the global energy consumption together with the depletion of the crude reserves and more stringent environmental regulations has led to an increasing interest in the need to find alternatives to fossil fuels. In the last decade, non-fossil carbon resources have emerged as renewable energy sources to obtain fuels and chemicals using more available feedstock and generating lower greenhouse emissions [1].

Lignocellulosic biomass is the most abundant and economical non-fossil carbon resource. In addition, lignocellulose is not competitive with the food chain; thus, it is considered to be the most carbon-sustainable source [2,3]. Lignocellulosic biomass is formed by cellulose (40–50%), lignin (15–25%) and hemicellulose (20–35%). The hemicellulose is mainly composed of pentosans and xylans, which after an initial hydrolysis step are dehydrated to furfural [1,4,5].

Furfural is the main chemical, aside from bioethanol, obtained from the lignocellulosic biomass. Currently, its annual production is approximately 280,000 Tm, being the only commercial building

block from lignocellulose due to its high versatility for the synthesis of a variety of chemicals [6,7], such as linear alkanes, furoic acid, maleic acid, furan, 2-methylfuran, 2-methyl tetrahydrofuran, tetrahydrofurfuryl alcohol and mainly furfuryl alcohol. In addition, furfural itself is used in resin production, as an extracting agent of aromatic compounds of lubricants, as well as a fungicide, nematocide and an adhesive [3,8].

The catalytic hydrogenation of furfural, using metal-based catalysts, is a strategic and optimal industrial source for the production of a wide range of high value-added derivatives. Furfuryl alcohol (FOL) is the most common product obtained in the hydrogenation of furfural. FOL is an important chemical with an application in the manufacture of foundry resins with excellent chemical, thermal and mechanical properties. FOL is also used in the manufacture of furan fibre-reinforced plastics for the use as synthetic fibres or rubbers-resins and of farm chemicals or chemical intermediates in the manufacture of lysine, vitamin C and dispersing agents [9,10]. In addition, many other compounds derived from secondary reactions, such as hydrogenolysis of the C–O bond, decarbonylation, hydrogenation and furan ring opening, may appear. Some of these secondary products find interesting applications, e.g., tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) is considered to be a green solvent in agricultural applications, printing inks, industrial and

* Corresponding author. Fax: +34 952131870.
E-mail address: mairales@uma.es (P. Maireles-Torres).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.012>
0021-9517/© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO₂ catalysts



Carmen P. Jiménez-Gómez, Juan A. Cecilia*, Imanol Márquez-Rodríguez, Ramón Moreno-Tost, José Santamaría-González, Josefa Mérida-Robles, Pedro Maireles-Torres

Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 December 2015
Received in revised form 12 February 2016
Accepted 16 February 2016
Available online 15 March 2016

Keywords:
Biomass
Lignocellulose
Furfural
Furfuryl alcohol
Copper
Cerium oxide

ABSTRACT

Cu–CeO₂-x catalysts, with a Cu/Ce molar ratio between 0.2 and 6.0, have been synthesized by coprecipitation, calcination and subsequent reduction. These samples have been characterized by X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, N₂O titration, N₂ adsorption-desorption at –196 °C and X-ray photoelectronic spectroscopy, among other techniques. They exhibit small average particle sizes, high dispersion of copper species, porosity and high metal surface. Their catalytic behavior was evaluated in the gas-phase hydrogenation of furfural (FUR), evidencing high activity and stability due to the strong interaction Cu–CeO₂. The highest conversion was attained for catalysts with higher copper content, which display higher metal surface, with a value of 83% after 5 h of time-on-stream (TOS) for the Cu–CeO₂-6 catalyst, at 190 °C, by using a H₂:FUR molar ratio of 11.5 and a WHSV of 1.5 h⁻¹. In all cases, only furfuryl alcohol (FOL) and 2-methylfuran (MF) were obtained as reaction products, being majority MF for shorter TOS and FOL for longer, which can be explained by the deactivation of the highly hydrogenating sites by carbonaceous deposits and the oxidation of the active phase by water generated in the dehydration process to obtain MF.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, fossil fuels represent the largest source of worldwide energy; however, it is well recognized that the reserves of these fossil fuels are decreasing dramatically. This fact together strictest environmental regulation has led to the research and development of alternative source to replace traditional fossil fuels. The use of biomass as sustainable feedstock is a suitable option for the production of energy and chemicals and with lower greenhouse emissions than fossil fuels [1].

The most abundant and competitive non-fossil carbon source is lignocellulosic biomass which does not interfere in the food chain, as occurred with the first generation of renewable feedstock [2]. Lignocellulose, composed by cellulose (40–50%), lignine (15–25%) and hemicellulose (20–35%), is fragmented by acid hydrolysis to form pentosans and xylans from hemicellulose and cellulose, which can be dehydrated to obtain furfural (FUR) and 5-hydroxymethyl furfural (HMF) [1,3], two important building blocks for the synthesis of a large spectrum of chemicals and biofuels.

FUR is one of the main products obtained from the biomass with a production about 280,000 tons/year [4] due to its high versatility. Itself, furfural displays excellent properties as extractant to remove aromatic compounds from lubricants, additive for the synthesis of cross-linked polymers, nematocide or fungicide [5–7]. The presence of an aldehyde group and conjugated double C–C bonds in furfural confers high versatility for the synthesis of other high value-added chemicals, by means of a large variety of reactions, such as decarbonylation, oxidation, acetylation, aldol or Grignard reaction [1,4,8,9], and hydrogenation, ring opening, oxidation or alkylation [1,4,10,11], respectively.

In this sense, the hydrogenation of furfural can give rise to linear alkanes, furoic acid, maleic acid, furan, 2-methyl furan (MF), 2-methyl tetrahydrofuran (MTHF), tetrahydrofurfuryl alcohol (THFOL) and furfuryl alcohol (FOL), among others. The furfural hydrogenation to furfuryl alcohol can be carried out both in gas and liquid phase conditions. The major hurdle limiting the liquid-phase batchwise operation process is the economical unattractiveness for large-scale applications due to its high operating costs, the expensive equipment required for high pressure conditions, and the elapsing time between successive reaction cycles. All these drawbacks can be overcome by using gas phase.

* Corresponding author.
E-mail address: jacecilia@uma.es (J.A. Cecilia).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.014>
0920-5861/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Selective Production of 2-Methylfuran by Gas-Phase Hydrogenation of Furfural on Copper Incorporated by Complexation in Mesoporous Silica Catalysts

Carmen Pilar Jiménez-Gómez, Juan A. Cecilia, Ramón Moreno-Tost, and Pedro Maireles-Torres*^[a]

Copper species have been incorporated in mesoporous silica (MS) through complexation with the amine groups of dodecylamine, which was used as a structure-directing agent in the synthesis. A series of Cu/SiO₂ catalysts (xCu-MS) with copper loadings (x) from 2.5 to 20 wt % was synthesized and evaluated in the gas-phase hydrogenation of furfural (FUR). The most suitable catalytic performance in terms of 2-methylfuran yield was obtained with an intermediate copper content (10 wt %). This 10Cu-MS catalyst exhibits a 2-methylfuran yield higher than 95 mol % after 5 h time-on-stream (TOS) at a reaction

temperature of 210 °C with a H₂/FUR molar ratio of 11.5 and a weight hourly space velocity (WHSV) of 1.5 h⁻¹. After 14 h TOS, this catalyst still showed a yield of 80 mol %. In all cases, carbonaceous deposits on the external surface were the cause of the catalyst deactivation, although sintering of the copper particles was observed for higher copper loadings. This intermediate copper loading (10 wt %) offered a suitable balance between resistance to sintering and tendency to form carbonaceous deposits.

Introduction

The depletion of fossil fuels in the last century has led to the research and development of alternative energy sources. In this context, much attention is paid to the use of biomass as a renewable organic carbon feedstock for the production of biofuels and chemicals, although some controversies associated with the large tracts of land required and competition with the production of food and fiber crops must be solved.^[1] Lignocellulosic biomass is the most abundant nonfood carbon source, and its availability does not necessarily impact land use. Lignocellulose is formed by 40–50% cellulose, 25–30% hemicellulose, and 15–20% lignin and other extractable components.^[2] The hydrolysis of hemicellulose leads to the formation of xylans and pentosans, which can produce furfural (FUR) after dehydration.^[3]

FUR production has enormous potential because it is one of the most important platform chemicals obtained from biomass and the unique commercial building blocks from lignocellulose,^[4] and has reached approximately 280 000 t per year, as a consequence of the high versatility of FUR for transformation into a large variety of high-value-added products for plastics, pharmaceuticals, agrochemical products, and nonpetroleum chemical applications.^[5] In addition, FUR is a heterocyclic alde-

hyde with interesting physicochemical properties for applications as an extractant, fungicide, or nematocide.^[6]

The hydrogenation of FUR is a versatile route to produce chemicals and biofuels, such as tetrahydrofurfuryl alcohol (THFOL), furfuryl alcohol (FOL), 2-methylfuran (MF), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF), furan (F), tetrahydrofuran (THF), and linear alkanes such as pentane or butane.^[7] In this sense, it has been estimated that approximately 62% of the FUR produced is converted into FOL, a useful raw material for resins owing to its interesting thermal, mechanical, and chemical properties as well as its high resistance to corrosion. Moreover, THFOL, which can be obtained from FUR or FOL, is considered as a green solvent and has applications in agriculture, inks, and electronic cleaners. Both MF and 2-MTHF are promising additives to increase the octane number of gasoline.^[8a] In addition, MF can also be used as a precursor of antimalarial drugs and nitrogen and sulfur heterocycles, and 2-MTHF can be used as an electrolyte in secondary lithium electrodes.^[8] The synthesis of furan requires more severe reaction conditions because decarbonylation is required through the hydrogenation and hydrogenolysis of FUR.^[9] Furan is manufactured industrially from the decarbonylation of FUR with a palladium-based catalyst.^[6a] THF has many applications in the fields of polymer synthesis, adhesives, poly(vinyl chloride) (PVC) cements, vinyl films, and cellophane production and is also used as a chromatographic solvent.^[7b,10] Other high-value-added products that can be obtained from the hydrogenation of FUR are butanol, pentanol, cyclopentanol, and cyclopentanone.^[11]

The gas-phase hydrogenation of FUR to produce MF dates back to 1929;^[12a] however, a yield of 100% was only attained at 170 °C by feeding furfuryl alcohol with pure copper ob-

[a] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC)
Universidad de Málaga
Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)
E-mail: maireles@uma.es

Supporting Information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201700086>.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Nickel Phosphide/Silica Catalysts for the Gas-Phase Hydrogenation of Furfural to High-Added-Value Chemicals

Carmen P. Jiménez-Gómez, Juan A. Cecilia, Ramón Moreno-Tost, and Pedro Maireles-Torres*^[a]

A series of Ni₃P-based catalysts supported on a commercial silica with a metallic Ni loading of 5–20 wt.% and an initial P/Ni molar ratio of 0–3 was prepared by incipient wetness impregnation. Catalyst precursors were reduced and characterized by using XRD, CO chemisorption, NH₃ temperature-programmed desorption, N₂ adsorption–desorption at –196 °C, and X-ray photoelectron spectroscopy and then tested in the gas-phase hydrogenation of furfural. Almost full furfural conversion and a 2-methylfuran yield of 73% can be achieved

with the Ni₃P-based catalyst with a Ni content of 15 wt.% at 190 °C after 5 h of time on stream. The high selectivity towards 2-methylfuran is attributed to both the high hydrogenating capacity of the metallic sites to lead to furfuryl alcohol and the presence of reduced P species that favor the hydrogenolysis process. However, catalysts undergo deactivation along the catalytic test because of the formation of carbonaceous deposits in the form of coke and adsorption of reactants and/or products.

Introduction

In the last century, industrial development and the increase of the world population have caused the depletion of fossil reserves. This and stringent environmental legislation have led to the development of alternative environmentally friendly energy sources to replace fossil fuels. Among them, biomass is emerging as an widely available source to produce energy and, apart from fossil fuels, is the only source that can provide liquid fuels and chemicals.^[1] Lignocellulosic biomass is an inedible source that has been considered as a major biomass feedstock because of its high abundance and availability.^[2] Generally, lignocellulosic biomass is composed of cellulose (40–50%), lignin (15–25%), and hemicellulose (20–35%).^[1] Hemicellulose, composed of xylans and pentosans, has received much attention for the synthesis of furfural through acid-catalyzed dehydration.^[1,3]

Furfural is the second most produced chemical after bioethanol from lignocellulosic biomass with an annual production of approximately 280 000 ton year⁻¹.^[1] Furfural itself is used in resin and plastic production, in the pharmaceutical industry because of its fungicide and nematocidal properties, and in the

extraction of lubricants.^[2,4] The high interest in furfural is attributed to its chemical functionalities (α,β -unsaturated aldehyde with C=O and C=C bonds), which provide high reactivity and make it potentially interesting for the synthesis of a vast variety of high-added-value chemicals.^[1,3] In this sense, its catalytic hydrogenation is an important industrial route to obtain chemicals, such as furfuryl alcohol (FOL), tetrahydrofurfuryl alcohol, 2-methylfuran (2-MF), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF), furan, tetrahydrofuran (THF), and alkanes.^[1] FOL is used in the synthesis of thermosetting resins and in the manufacture of vitamin C and lysine.^[5] 2-MF and 2-MTHF are products of high interest that are used as additives to increase the octane index of gasoline, in the pharmaceutical industry, and as solvents.^[5,6] Furan is used as a starting point to other specialty chemicals such as heterocycles.^[7] THF is also employed in the synthesis of polymers as well as adhesives, polyvinylchloride cements, vinyl films, and cellophane.^[5,8] The opening of the ring leads to the formation of butane or pentane, which can be used for gasoline blending.^[4]

Taking into account the great variety of products obtained from furfural hydrogenation, the catalyst selection is a key parameter to attain high yields of the desired product. Copper chromite is used commercially as a catalyst to obtain hydrogenated products without C–C cleavage,^[9] whereas Pd/C leads to furfural decarbonylation or furan ring opening.^[5] However, the search for inexpensive catalysts that are resistant to deactivation and environmentally benign has led to the development of new catalytic systems. Among them, Cu,^[10] Co,^[11] and Ni-based^[10c,12] catalysts are active and highly selective. Moreover, Ni₃P-based catalysts have attracted great attention for hydroprocessing treatments, such as hydrodesulfurization (HDS),^[13] hydrodenitrogenation (HDN),^[13c,14] and

[a] C. P. Jiménez-Gómez, Dr. J. A. Cecilia, Dr. R. Moreno-Tost, Dr. P. Maireles-Torres
Departamento de Química Inorgánica,
Cristalografía y Mineralogía, Unidad Asociada al ICP-CSIC
Universidad de Málaga
Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos
29071 Málaga (Spain)
E-mail: maireles@uma.es

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/cctc.201700312>.

This manuscript is part of a Special Issue on the "Catalytic Conversion of Biomass".



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA