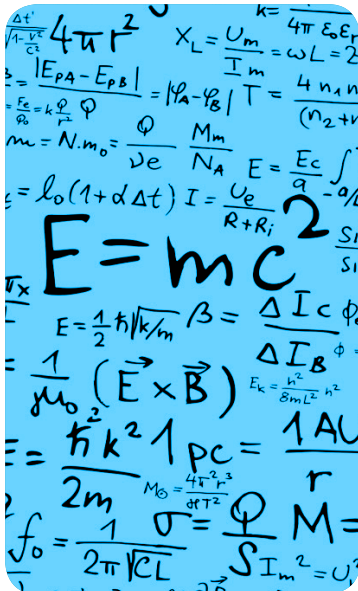




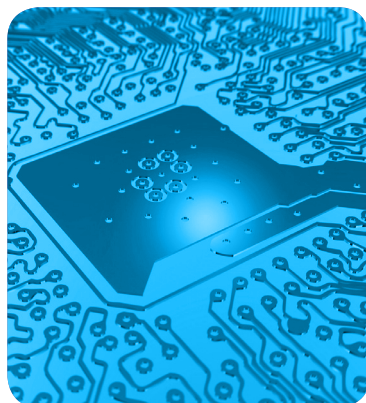
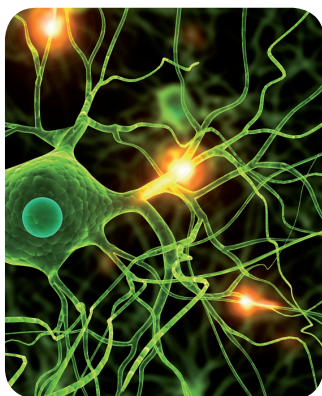
MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias /13-14

Máster en Energías y
Combustibles para el
Futuro



excelencia Campus Internacional
UAM
CSIC+



**Catalizadores
basados en óxidos
de Ti para la oxida-
ción catalítica de
Furfural a Ácido
Maléico en fase
líquida**

*Patricia Enrique
Jiménez*



ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Concepto de Biorrefinería y Plataforma de Azúcares.....	1
1.2	Acido Maleico (AM). Aplicaciones y Producción.....	1
1.3	Oxidación de Furfural a Ácido Maléico en fase líquida con H ₂ O ₂	2
1.4	Objetivos del Proyecto.....	2
2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	4
2.1	Preparación de los catalizadores.....	4
	Catalizador 1. Síntesis del catalizador TiO ₂ -SiO ₂ por el método sol-gel.....	4
	Catalizador 2: TiO ₂ -SiO ₂ anclado.....	4
2.2	Caracterización de los catalizadores.....	5
2.3	Equipo de reacción y medida de las propiedades catalíticas.....	5
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	8
3.1	Actividad Catalítica.....	8
3.2	Caracterización de los catalizadores.....	14
	3.1.1 Análisis TXRF.....	14
	3.1.2. Análisis por Difracción de Rayos X.....	15
	3.1.3 Análisis Raman.....	16
	3.1.4 Análisis Área BET.....	17
	3.1.5 Análisis XPS.....	18
4.	CONCLUSIONES.....	20
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	21
	ANEXO I. Calibración.....	23

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Concepto de Biorrefinería y Plataforma de Azúcares

La utilización de los combustibles fósiles ha sido un gran motor para el desarrollo de la Sociedad, y su implementación abarcaba desde el sector del transporte, pasando por la generación eléctrica, hasta llegar a industria manufacturera. A medida que este recurso se agota, la importancia de hacer una transición hacia un esquema producción sustentable se hace más evidente. El aprovechamiento de los residuos biomásicos podría suponer un importante ahorro en el consumo de petróleo, lo que se traduciría en reducción de emisiones de gases de efecto invernadero e independencia para los países que no tienen yacimientos.

Las biorrefinerías son instalaciones que integran la producción de combustibles, energía y químicos empleando la biomasa como materia prima. Los procesos dentro de una biorrefinería son muy diversos y complejos: oxidaciones, hidrólisis, procesos físicos... debido a la heterogeneidad en la composición de la biomasa. Una parte de los procesos de transformación de la biomasa requieren o van a requerir el uso de catalizadores que, por un lado, hacen viables estas transformaciones, y en otros, mejoran la eficiencia de transformación (D. L. Klass, 1988).

La heterogeneidad de la biomasa hace que surjan dentro de la biorrefinería varias plataformas cada una diseñada para aprovechar una fracción de la biomasa distinta. Las principales plataformas son la oleoquímica (fracción oleaginosa, 5%), la de azúcares (productos químicos de la lignocelulosa, 95%) y la termoquímica (gas de síntesis y combustibles líquidos). El problema que presenta la plataforma oleoquímica, la más desarrollada, es que compite con la alimentación humana y animal, al utilizar tierras fértiles para plantar cultivos energéticos. Esta es la razón por la que la plataforma de azúcares puede ser importante ya que el aprovechamiento de la lignocelulosa no tiene tanto impacto en la alimentación humana y podría aprovechar residuos sólidos urbanos, forestales e industrias.

La lignocelulosa está compuesta de celulosa, hemicelulosa y lignina, y contiene una gran variedad de funcionalizaciones del que se podría obtener teóricamente una amplia variedad de productos. Uno de estos productos, cuya producción ya es viable y competitiva, es el furfural (M. K. Patrick, 2005). El furfural es un aldehído aromático que se obtiene por deshidratación ácida de las pentosas presentes en la lignocelulosa. Debido a su relativo bajo precio y a que su producción es a partir de materias primas renovable sería muy interesante desarrollar procesos que permitan transformar el furfural a productos químicos de interés (K. J. Zeitsch, 2000). Uno de estos productos químicos de interés, el ácido maléico (que actualmente se obtiene del petróleo) es el objeto de estudio de este proyecto.

1.2 Acido Maleico (AM). Aplicaciones y Producción.

El ácido maleico o el ácido cis-butenodioico es un ácido orgánico con dos grupos carboxílicos y un doble enlace. Es sólido a temperatura ambiente y funde alrededor de los 135°C. Es soluble en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos en mayor o menor medida. Su estructura se puede apreciar en la figura 1.

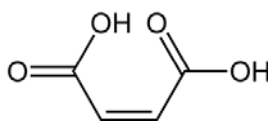


Figura 1.1: Estructura del ácido maleico

En la actualidad, el ácido maleico se obtiene del petróleo y tiene bastantes aplicaciones, como pueden ser la fabricación de resinas sintéticas, síntesis orgánicas o conservación de aceites y grasas. Los maleatos se utilizan en la tinción de algodón, lana y seda. Además se emplea en la elaboración de fertilizantes y agroquímicos, como el ácido fumárico y la producción de ácido glioxílico por ozonolisis, el reactivo de partida para la síntesis de la vainillina. Encontrar una vía alternativa para la síntesis de ácido maléico desde el furfural supone encontrar una renovable alternativa a la ruta petroquímica actualmente existente.

1.3 Oxidación de Furfural a Ácido Maléico en fase líquida con H_2O_2 .

Existen varios trabajos en los que se describe la oxidación de furfural a ácido maleico y desde furfural (A. Takagaki, 2012) con alta presión de oxígeno (20 atm). Otro oxidante que se podría utilizar para esta reacción es el peróxido de hidrogeno. El peróxido de hidrogeno permitiría realizar la reacción en medio acuoso y sin presión lo que disminuiría el coste de producción. Además, al igual que el oxígeno, es un oxidante respetuoso con el medio ambiente ya que se reduce a agua. Hasta ahora los catalizadores utilizados para esta reacción, deben de presentar centros ácido puesto que el primer paso de la reacción es una oxidación de Baeyer- Villiger del grupo aldehído del furfural (Alonso-Fagúndez, 2014). En presencia de catalizadores ácidos, la reacción no es selectiva al 100% y además del ácido maleico se forma ácido succínico, ácido fumárico (AFum) ácido fórmico, ácido furoico (AFu) y cantidades menores de ácido málico, furanonas e hidroxifuranona.

En la figura 2 podemos ver un esquema de la reacción describiendo los diferentes productos que se pueden formar (A. Takagaki, 2012).

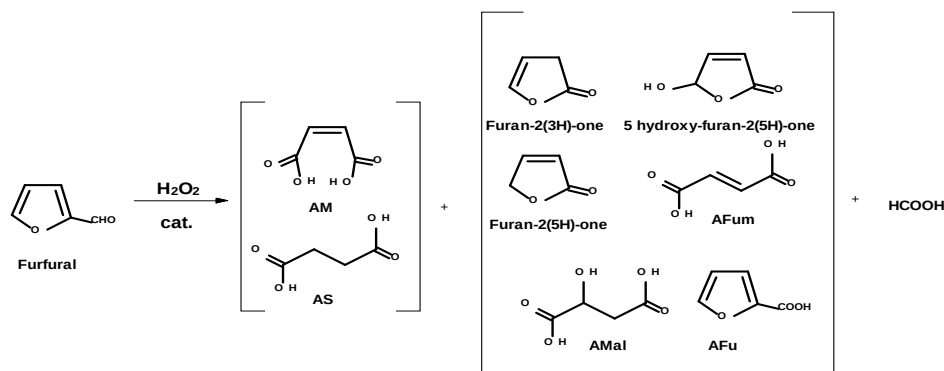


Figura 1.2. Productos básicos de la reacción de oxidación de furfural

1.4 Objetivos del Proyecto

Los catalizadores basados en óxidos mixtos TiO_2-SiO_2 han mostrado la capacidad de oxidar (epoxidar) dobles enlaces en presencia de H_2O_2 . Los centros Ti-O-Si que existen en ese tipo de materiales son los activos en este tipo de reacciones de epoxidación. Por otro lado existen precedentes de la oxidación de furano (un producto muy semejante químicamente al furfural: el furfural sin el grupo aldehído) a dialdehído maleico en presencia de catalizadores basados en óxidos mixtos TiO_2-SiO_2 (J. Wahlen, 2004). El dialdehído maleico es un producto intermedio previo en el mecanismo propuesto de oxidación de furfural a maleico. Esta transformación se inicia con una reacción de epoxidación de uno de los dobles enlaces presentes en el anillo furánico.

El Objetivo de este proyecto es explorar la oxidación de furfural a anhídrido maleico en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Esta reacción es más complicada que la oxidación de furano puesto que además se necesita eliminar un átomo de C para pasar de un compuesto C5 (furfural) a otro C4 (maleico). Se prestará atención no solamente a que estos catalizadores produzcan un alto rendimiento a ácido maléico sino también que además sean reutilizables.

Para este proyecto se han preparado dos catalizadores basados en SiO_2 y TiO_2 : un óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparado mediante el método sol-gel, y otro preparado mediante el anclado de óxido de titanio sobre una sílica comercial.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los catalizadores.

Catalizador 1. Síntesis del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por el método sol-gel.

Un proceso sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas.

El método sol-gel permite crear materiales únicos cuando se hace por polimerización de un compuesto metalorgánico. La clave consiste en seleccionar el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M (dónde M es el metal). Los alcóxidos metálicos M(OR)_n (donde M es el metal y R un radical alquilo) cumplen este requisito.

Los más utilizados para la preparación de geles basados en sílice son tetrametoxisilano ($\text{Si(O-CH}_3)_4$) y tetraetoxisilano ($\text{Si(O-C}_2\text{H}_5)_4$), conocidos respectivamente por TMOS y TEOS. En este caso, como para el catalizador anterior, se ha utilizado el compuesto TEOS, que reaccionará con el agua y producirán reacciones de hidrólisis y policondensación, en presencia de un disolvente común, etanol, dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles. Para la base de titanio, se va a utilizar el tetra-n-butóxido de titanio (Ti(O-Bu)_4), que tendrá que reaccionar con un ácido para ralentizar el proceso gel del Ti(O-Bu)_4 . Se ha utilizado el ácido acético porque presenta los menores tiempos de envejecimiento (W. Wellbrook, 1992).

El resultado esperado de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (1-2 nm) que forman finalmente una red tridimensional del óxido inorgánico correspondiente.

Para la síntesis del catalizador por este método, se preparan dos disoluciones:

Una primera disolución incluye 34,45 mL de TEOS, 8,105 mL de etanol, 6,08 mL de agua y 1,015 mL de ácido clorhídrico concentrado. Se deja 30 minutos en agitación a temperatura ambiente. La segunda disolución contiene 1,205 g de Ti(O-Bu)_4 y 0,775 mL de ácido acético. Se deja en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se unen ambas disoluciones y se dejan en agitación durante 30 minutos también a temperatura ambiente. La relación atómica nominal Si/Ti es de 25.5 ($\text{Ti/Si} = 0,039$). Se emplea este valor relativamente bajo en Ti porque valores más elevados podrían dar lugar a la no incorporación de todo el Ti en la estructura de la sílica con la consiguiente segregación de TiO_2 . Tras un proceso de envejecimiento sin agitación durante 1 día, la mezcla se deja durante toda una noche a 55 °C y bajo agitación hasta conseguir la textura sol-gel.

La mezcla se seca a 50 °C con una corriente de Nitrógeno y por sucesivas centrifugaciones y lavados se lleva la disolución hasta pH neutro. El sólido húmedo resultante de la última centrifugación se seca a 50°C durante 5 horas para conseguir el xerogel y después se muele y tamiza hasta un tamaño de partícula inferior a 106 μm . Por último se calcina a 550 °C durante 10 horas.

Catalizador 2: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ anclado.

El siguiente tipo de catalizador que se va a preparar es una sílice sobre la que se anclarán óxidos de Ti. Esta es la forma más sencilla de conseguir un óxido mixto Ti-Si.

Para ello, se calienta un matraz en aceite a 120 °C con una corriente continua de nitrógeno durante doce horas para secar la sílice. Trascurrido ese tiempo, se añade, sin dejar de pasar nitrógeno, un disolución del precursor de titanio, tetra-n-butoxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$) en 1,2-dicloroetano. La cantidad de precursor de Ti es tal que el porcentaje de Ti añadido sea el doble que en el otro catalizador. En este caso se pretende soportar/anclar la mayor cantidad posible de Ti con la esperanza de que no se segregue TiO_2 . La disolución se deja hervir a 120 °C y refluir durante toda una noche. A la mañana siguiente, la disolución se filtra y lava con 1,2-dicloroetano y el sólido se seca a 60 °C. Por último, se calcina durante 10 horas a 550 °C.

2.2 Caracterización de los catalizadores

El análisis Raman se ha realizado en un equipo Renishaw: inVia Raman Microscope usando una célula con control de temperatura para la muestra, en atmósfera de aire. La muestra se ha sometido a exposiciones de 15 segundos, con 10 acumulaciones y una potencia de láser del 50%. El análisis se realiza a las muestras calcinadas con una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta los 120 minutos. Después se mantiene la temperatura durante 30 o 90 minutos y se desciende la temperatura.

En el análisis de difracción por rayos X (XRD) se realizan mediciones a temperatura ambiente en un difractómetro automatizado Siemens D5000, en geometrías 2 θ de Bragg-Brentano, usando la difracción de CuK y un monocromador de grafito.

En el análisis del Área BET se utilizan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) usando un aparato Micromeritics TriStar 3000. El área específica se calculó aplicando el método BET a la gama de presiones relativas (P / P_0) de las isothermas de entre 0,03 y 0,3.

El análisis TXRF se realizó en un espectrómetro de Seifert EXTRA-II (Rich & Co.Seifert , Ahrensburg , Alemania) , equipado con dos líneas de rayos X de enfoque fino, un ánodo de Mo y W, y un detector de CO (Li) con un área activa de 80 mm² y una resolución de 157 eV a 5,9 keV (Mn Ka).

El análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se ha realizado en un equipo VG Escalab 200 R. Se trata de un detector hemiesférico con 5 channeltrons (energía de paso desde 2 a 200 eV) con una fuente de Rayos X con ánodo doble Mg/Al. La cámara de pretratamiento cuenta con atmósfera y temperaturas controladas y cañones de iones.

El análisis SEM (microscopía electrónica de barrido) se ha realizado en un equipo Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope. Esta técnica no destructiva aporta información cualitativa y cuantitativa en análisis elemental para volúmenes micrométricos en la superficie de los materiales, con sensibilidades del orden de los ppm.

2.3 Equipo de reacción y medida de las propiedades catalíticas

Las reacciones se han llevado a cabo en dos tipos de reactores.

El primer reactor utilizado se trata de un matraz de vidrio de fondo redondo con tres bocas (una para introducir los reactivos y colocar el refrigerante, otra para colocar el termopar y una tercera por donde se realiza la toma de muestra) con agitación magnética que se introduce en un baño de aceite termostatzado. La toma de muestra consta de un septum por el que se introduce una aguja que está en contacto con la mezcla de reacción. La agitación se mantuvo constante en 800 rpm para todos los experimentos. El montaje se puede apreciar en la figura 2.1.

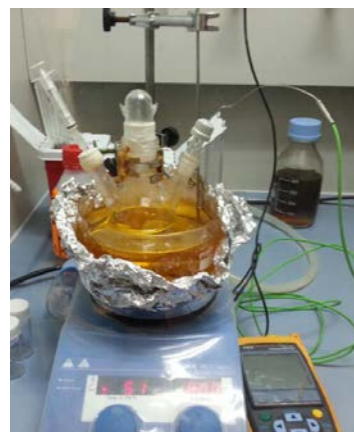


Figura 2.1. Fotografía del equipo de reacción, reactor, baño de aceite, placa

Para realizar la reacción se procedía del siguiente modo. En primer lugar se añade al reactor de fondo redondo el catalizador junto con el H_2O_2 y parte del agua. Cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción se añade la cantidad necesaria de una disolución acuosa (comercial) de H_2O_2 al 30 % en peso (este momento se considera tiempo cero para la cinética de reacción). Esta última disolución ha sido previamente calentada a la T de reacción para que no se produzca un descenso de temperatura significativo. Las tomas de muestra se realizan cada 1, 2, 3, 6, 7.5 y 24 h de reacción.

El segundo tipo de reactor empleado es un reactor tipo ACE. Se trata de tubos de vidrio con una sola boca y tapón de rosca que permiten realizar la reacción de manera estanca y que aguanta presiones de hasta 15 bares.

En estos reactores, se introduce en primer lugar el catalizador y el agitador magnético, y a continuación las cantidades apropiadas de agua, furfural y agua oxigenada. El reactor se introducía inmediatamente en el baño de aceite termostatzado y cuando finalizaba el tiempo de reacción se sacaba el reactor del baño de reacción. Se prepara un reactor por cada tiempo de reacción seleccionado.

Este tipo de reactor es en el que se han llevado a cabo las reutilizaciones de algunos catalizadores. Para ello, el reactor se introducía en una centrífuga refrigerada durante 10 minutos a 2.500 rpm. El sobrenadante se guarda para realizar la toma de muestra y el sólido del fondo se mezcla con una pequeña cantidad de agua destilada para lavarlo. El proceso se repite dos veces más. El sólido resultante de la última centrifugación se seca a 100 °C durante una noche y se utiliza como catalizador para la siguiente reacción.

Para las medidas de actividad catalítica se procedía del siguiente modo. Se tomaba del líquido de reacción una alícuota de unos 0.5 mL. Este volumen se introduce en un bote previamente tarado y se vuelve a pesar para determinar la masa de muestra que se ha tomado para el análisis. Para el análisis en el HPLC se utiliza ácido oxálico como estándar interno. Para ello se añade unos 0,5 mL de una disolución aproximadamente 0.3 M en oxálico al bote que contiene la cantidad conocida de alícuota de reacción. Por último se diluye la mezcla resultante con unos 7-12 g de agua. Se agita bien y se filtra para pinchar en el HPLC.

El equipo empleado para el análisis es un cromatógrafo de líquidos 1200 Series de Agilent y el programa es el Agilent Chemstation. La figura 2.3 muestra un cromatograma típico en el que se identifican los productos de reacción más importantes.

Los picos cromatográficos correspondientes a los diferentes productos se integran y las áreas correspondientes se utilizan para cuantificar la concentración de los diferentes productos en el medio de reacción.



Figura 2.2. Fotografía del equipo de reacción ACE, baño de aceite y placa calefactora.

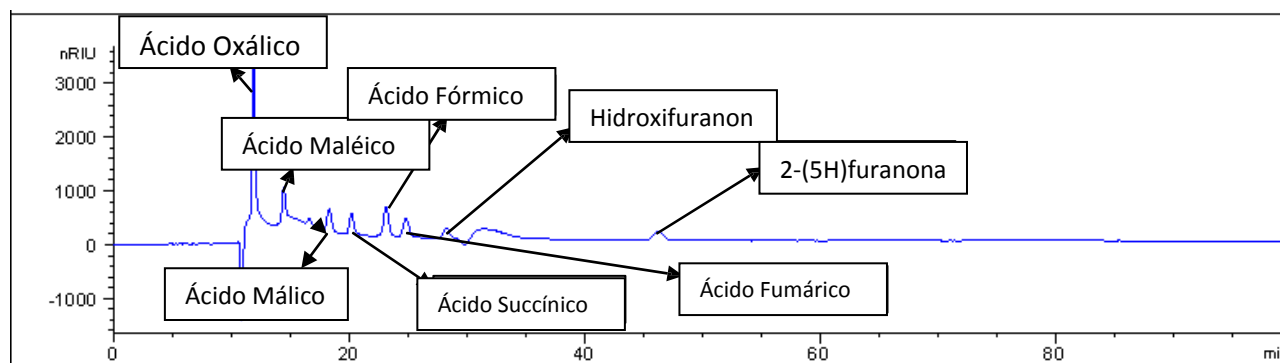


Figura 2.3. Cromatograma típico de reacción.

Se puede apreciar distintos picos, cada uno asociado a un producto mayoritario de la reacción. Debido a la alta velocidad de conversión del furfural, en este cromatograma no aparece su pico. En la tabla 2.1 se detallan los agentes que intervienen en la reacción y sus tiempos de retención:

Tabla 2.1. Especies presentes en el cromatograma y tiempos de reacción

Producto	Tiempo de retención (min)
Ac. Oxálico	12.1
Ac. Maleico	15.0
Ac. Malico	16.8
Ac. Succínico	20.3
Ac. Fórmico	23.4
Ac. Fumárico	25.2
Hidroxi 2-(5H) Furanona	28.6
2- (5H) Furanona	46.4
Furfural	76.0

En la Figura 2.4 se presenta a modo de ejemplo la calibración del furfural. Se utilizó el ácido oxálico como patrón interno. Los demás productos analizados presentaban rectas de calibrado similares con valores de $r^2 > 0.99$ (ver anexo 1 en el que se muestran las rectas de calibrado del resto de productos).

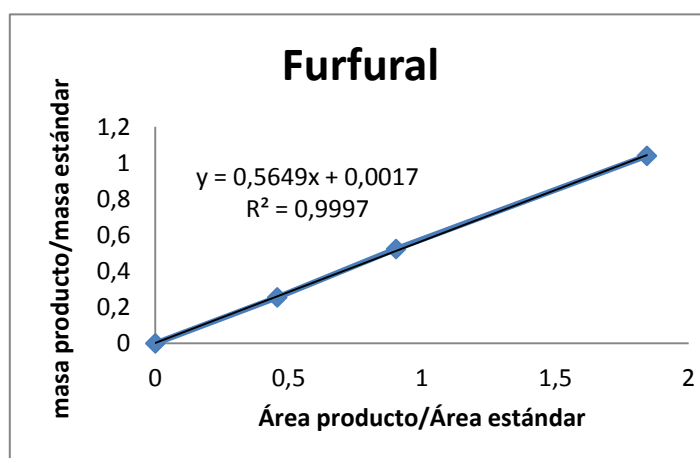


Figura 2.4. Curva de calibrado del furfural

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Actividad Catalítica

Con el procedimiento descrito en el apartado 2, se procede a medir la actividad catalítica de los catalizadores.

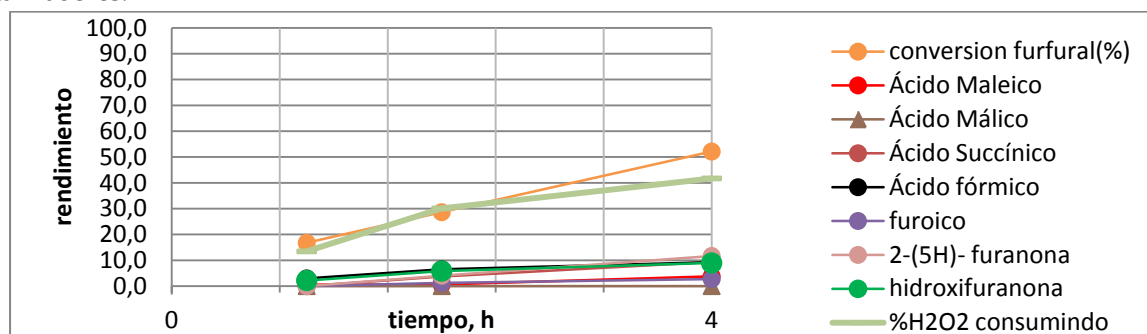


Figura 3.1. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Xerogel. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador = 5%, relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5 y relación catalizador/furfural=1.

La figura 3.1 muestra la cinética de reacción cuando se utiliza el óxido $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ xerogel. Como se puede observar la actividad es más bien modesta y, por ejemplo, a las cuatro horas de reacción, el catalizador presentaba un rendimiento a maléico del 3,8%, un valor muy por debajo de los rendimientos obtenidos con otros catalizadores basados en grupos sulfónicos (Alonso-Fagúndez, 2014) o con los resultados obtenidos con TiO_2 anclado sobre SiO_2 que se presentarán a continuación. La conversión del furfural también es muy modesta, alrededor del 52 %) después de cuatro horas.

El siguiente catalizador que se ha probado es el $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado y calcinado a 550 °C. A continuación en la Figura 3.2 se muestra la actividad catalítica de este catalizador.

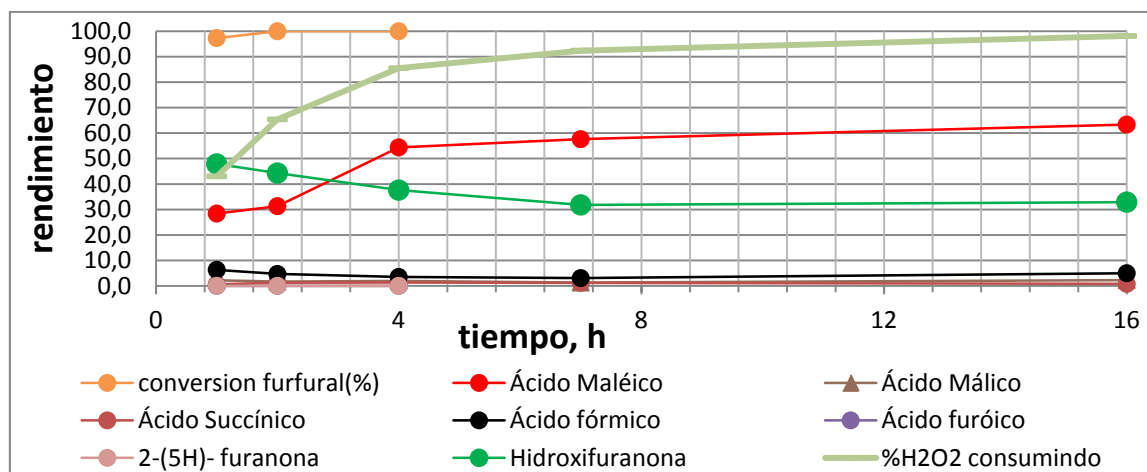
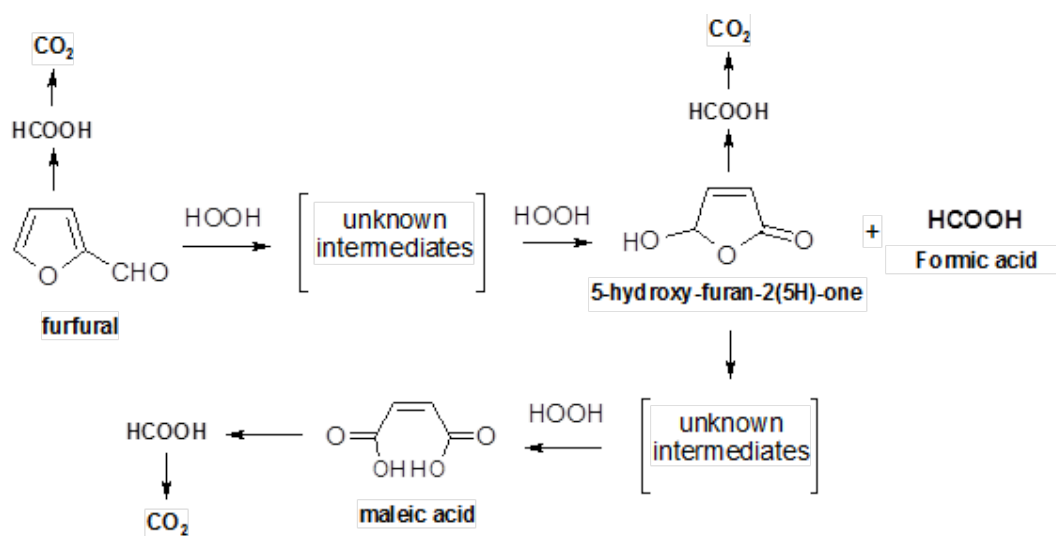


Figura 3.2. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado calcinado a 550 °C. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador= 5 %, relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5 y relación catalizador/furfural=0.5.

Como se puede observar en la figura 3.2, se produce fundamentalmente dos productos: hidroxifuranona y ácido maleico. El otro producto que se obtiene en cantidades significativas es el ácido fórmico. También se detectó aunque en cantidades cercanas al 1% o menores, ácido succínico, 2-furanonas, ácido fumárico, ácido málico y ácido furoico. El resto de los productos representados en la figura 2.1 se producían en cantidades considerablemente menores. Por otro lado, inicialmente el rendimiento a hidroxifuranona es mayor que el del ácido maleico, pero a medida que avanza el tiempo de reacción se va formando ácido maleico a expensas de la hidroxifuranona. Por lo tanto, se puede proponer el siguiente esquema de reacción que aparece en el esquema 1; en el que se plantea que inicialmente el furfural se oxida para formar la hidroxifuranona y a continuación, ésta se oxida a ácido maleico. El ácido fórmico se puede formar por sobreoxidación del furfural y de los productos de reacción, o en el paso de oxidación de furfural a hidroxifuranona. Mediante los análisis de HPLC realizados no se pudo detectar ningún intermedio compatible con este esquema de reacción. El resto de productos detectados tendrían que formarse mediante otro mecanismo de reacción diferente al propuesto en el esquema 1.



Esquema 1. Esquema de reacción propuesto para el catalizador TiO₂-SiO₂ Anclado.

Como se puede observar, la actividad de este catalizador a las 4 horas de reacción es claramente superior a la obtenida con el catalizador tipo xerogel. Hay que tener en cuenta que la relación Ti/Si en este catalizador es casi el doble que la del xerogel. Para poder comparar la actividad a igualdad de centros de Ti se realizó un nuevo experimento con una concentración en peso de catalizador del 2,5%.

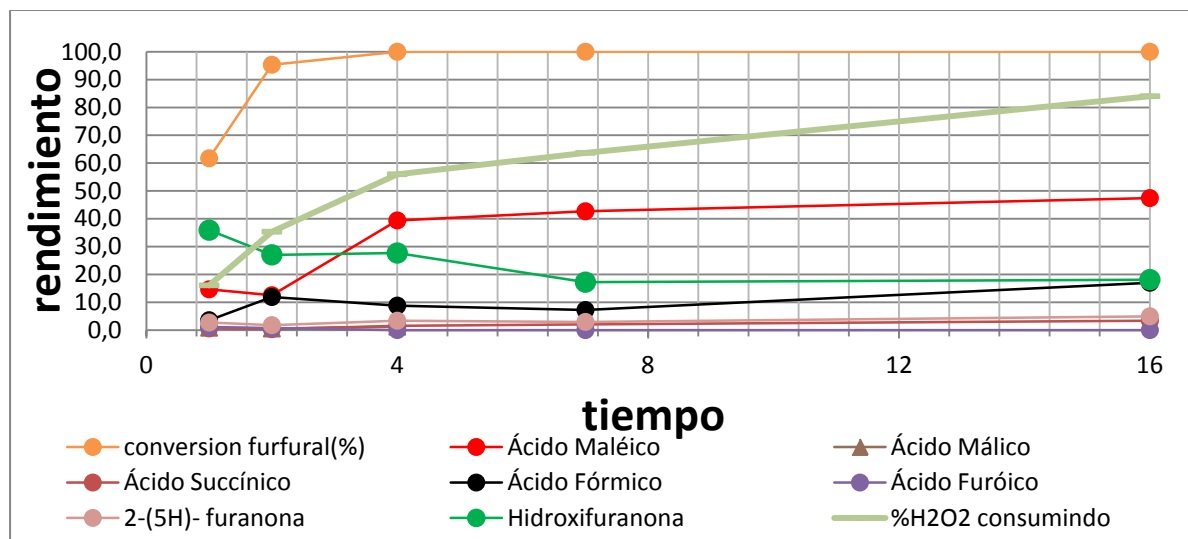


Figura 3.3. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado calcinado a 550 °C. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador= 2,5%, relación atómica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5 y relación catalizador/furfural=0.5.

Como puede comprobarse en la Figura 3.3 la actividad cuando se utiliza la mitad de catalizador sigue siendo todavía superior a la obtenida por el xerogel. Así la conversión del furfural y el rendimiento a maleico después de 4 horas de reacción es casi el 100 % y el 40 %, respectivamente, valores muy superiores a los obtenidos utilizando el 5 % de catalizador xerogel. Esto indica que este catalizador es intrínsecamente más activo que el preparado por xerogel; muy probablemente porque en el tipo xerogel debe de haber una gran cantidad de especies de Ti dispersas en la estructura de la sílica y no expuestas en la superficie mientras que en el tipo anclaje hay un gran número de especies de Ti expuestas en la superficie.

Teniendo en cuenta las mejores propiedades del preparado utilizando el método de anclaje, se decidió realizar un estudio en mayor profundidad de este catalizador variando la temperatura de calcinación y como afecta este parámetro a su rendimiento a ácido maléico y sus capacidad de reutilización. Para ello, el precursor de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado preparado inicialmente (para que todas tengan la misma relación Ti/Si) se ha calcinado también a 450, 650 y 750 °C. A continuación se presentan los resultados de reutilización de estos catalizadores. Todas las reacciones se han realizado a 50 °C, un porcentaje en peso de catalizador del 2,5%, una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ de 7,5 y durante 4 horas.

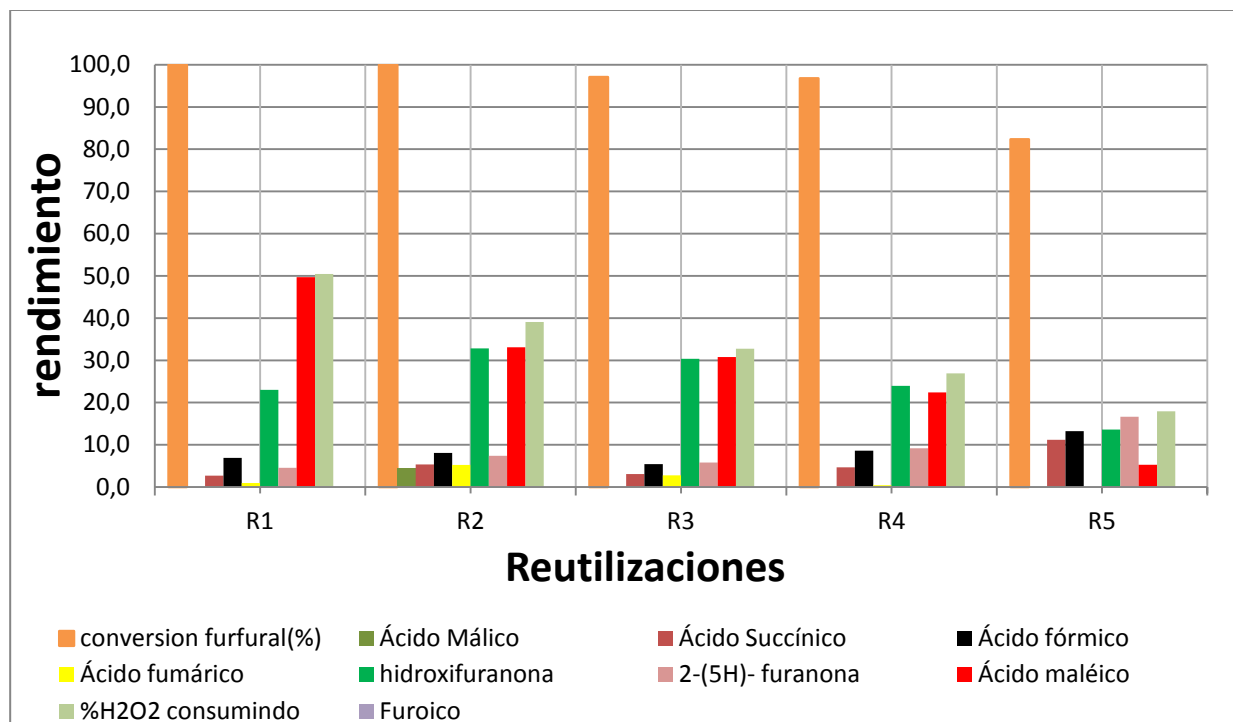


Figura 3.4. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado **calcinado a 450 °C**. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador= 2,5%, relación atómica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5, relación catalizador/furfural=0,5 y durante 4 horas de reacción.

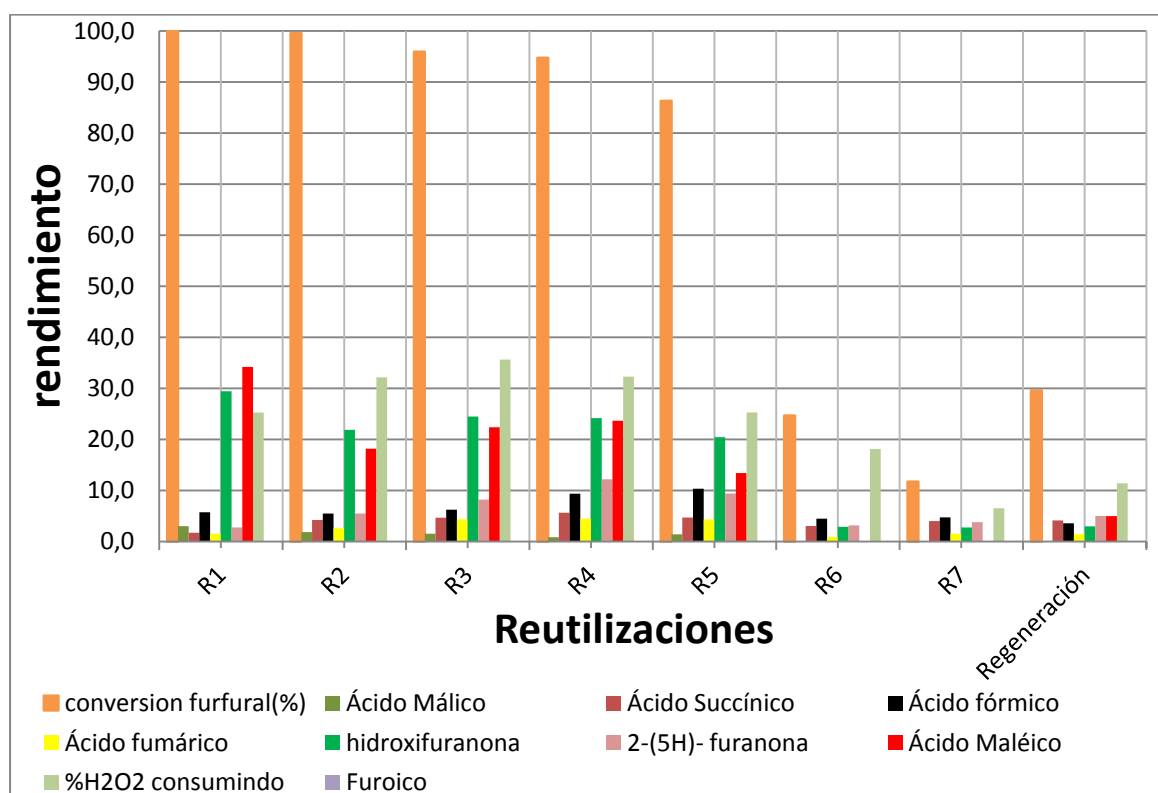


Figura 3.5. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado **calcinado a 550 °C**. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador= 2,5%, relación atómica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5, relación catalizador/furfural=0,5 y durante 4 horas de reacción.

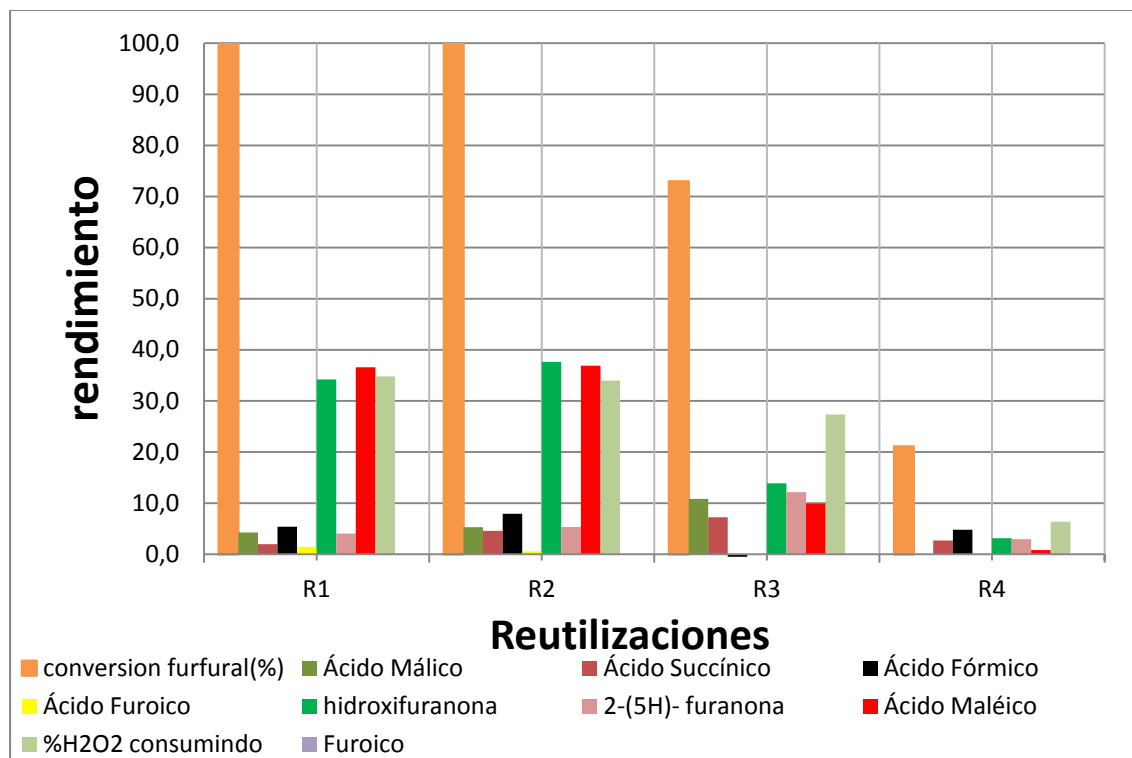


Figura 3.6. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado **calcinado a 650 °C**. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador= 2,5%, relación atómica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5, relación catalizador/furfural=0,5 y durante 4 horas de reacción.

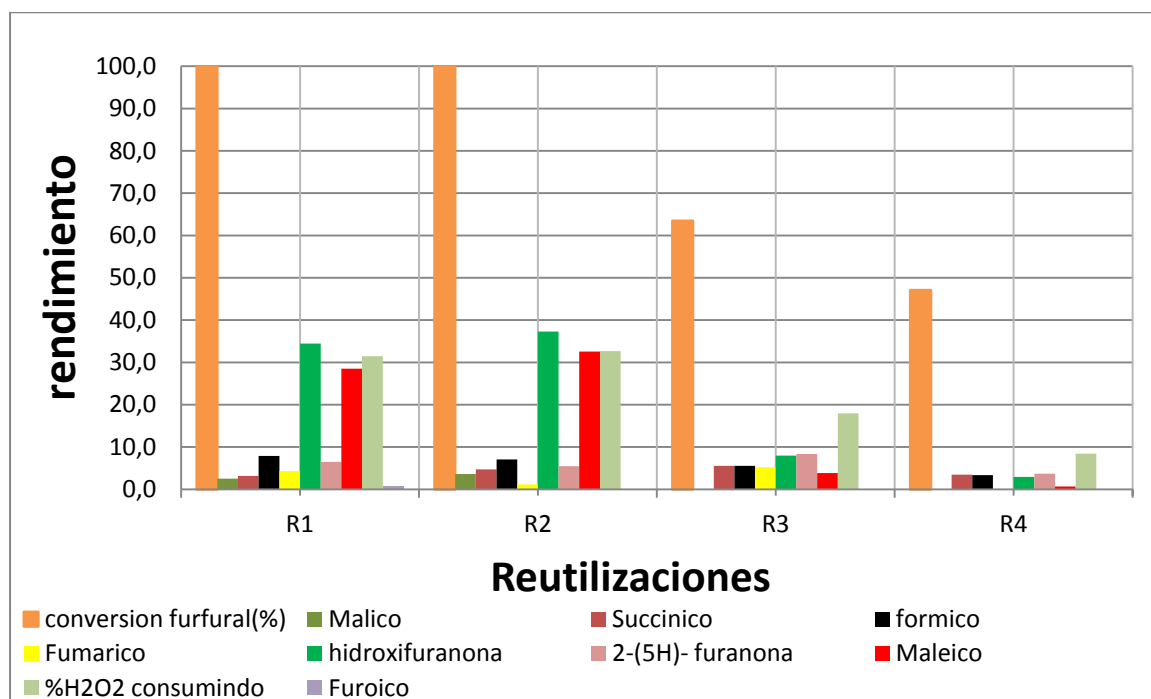


Figura 3.7. Actividad catalítica del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado **calcinado a 750 °C**. Condiciones de reacción: 50 °C, porcentaje en peso de catalizador= 2,5%, relación atómica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}$ =7,5, relación catalizador/furfural=0,5 y durante 4 horas de reacción.

En la primera reutilización todos los catalizadores fueron muy activos, alcanzándose en todos ellos una conversión del 100 %. Sin embargo, en lo que respecta al rendimiento a AM, el mayor rendimiento se observa para el calcinado a 450 °C, alcanzándose rendimientos cercanos al 50 %. Para los calcinados a 550 y 650 °C el rendimiento es cercano al 35 % y para el calcinado a 750 °, el rendimiento es ya del 30 %. Esto indica que la calcinación a $T > 450$ °C da lugar a especies de Ti con peores propiedades catalíticas.

Por otro lado, como puede comprobarse en las Figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7, el catalizador sufre un proceso progresivo de desactivación. Pero este proceso no se produce igual en los cuatro catalizadores. La desactivación es más rápida cuando se aumentan la temperatura de calcinación. Después de cuatro ciclos de reutilización, los catalizadores calcinados a 450 y 550 °C no están totalmente desactivados, mientras que los calcinados a 650 y 750 °C en el tercer ciclo presentan una actividad ya residual, cercana a la actividad sin catalizador (ver Blanco en Figura 3.8).

En un intento de conocer cuáles pueden ser las causas de desactivación se procedió a explorar si la lixiviación de Ti participaba de este proceso. Para ello, en primer lugar, se han simulado las condiciones de reacción para el catalizador en un reactor ACE pero sin introducir furfural: cuatro horas de reacción, 2,5% en peso de catalizador y misma proporción de H_2O_2 . Tras las cuatro horas, se centrifugó la mezcla de reacción y se recogía el líquido sobrenadante. Este líquido se trasvasaba a otro reactor y se evaporaba en un baño termostatzado a 60°C. Con el residuo seco se realizaba un ciclo catalítico añadiendo las cantidades adecuadas de furfural, agua y H_2O_2 . En la Figura 3.8 se recogen los resultados obtenidos con estas especies y se comparan con los obtenidos si no se añade catalizador (contribución autocatalítica o blanco). Se observa claramente que las especies lixiviadas presentan cierta actividad catalítica, puesto que los valores de conversión y de rendimiento a AM son muy superiores a los que se obtienen con el experimento “blanco”. Se puede apreciar que el rendimiento a ácido maléico es muy significativo y superior al 20%. Por lo tanto, la lixiviación de especies activas es una de las causas de desactivación. Las especies se van lixiviando en los ciclos sucesivos y al final el catalizador se agota. Además estos datos también sugieren que una parte de la actividad catalítica se debe a las especies que se lixivian, sin descartar completamente que las especies que permanecen en la superficie contribuyan también a la actividad global.

Otra posible causa de desactivación podría ser el depósito de especies orgánicas pesadas (formadas como subproductos de la reacción) que podrían ensuciar o envenenar las especies activas en la superficie. Para comprobar esto se procedió a reutilizar el catalizador mediante un proceso de calcinación para eliminar estas especies de la superficie. Concretamente se calcinó a 550 °C durante 3 horas el catalizador TiO_2 - SiO_2 Anclado que había sido usado durante 7 ciclos (ver figura 3.5) y se midió su actividad catalítica en las mismas condiciones de reacción (Ver resultados “Regeneración” en Figura 3.5). Como puede comprobarse, se produce cierta mejoría en la actividad. Esto sugiere que el depósito de especies orgánicas pesadas tiene cierto impacto, aunque menor, en la desactivación. El hecho de que la reactivación sea solo parcial, sugiere además que la lixiviación tiene un gran impacto en la desactivación: no se puede recuperar porque las especies ya han sido lixiviadas en una gran extensión.

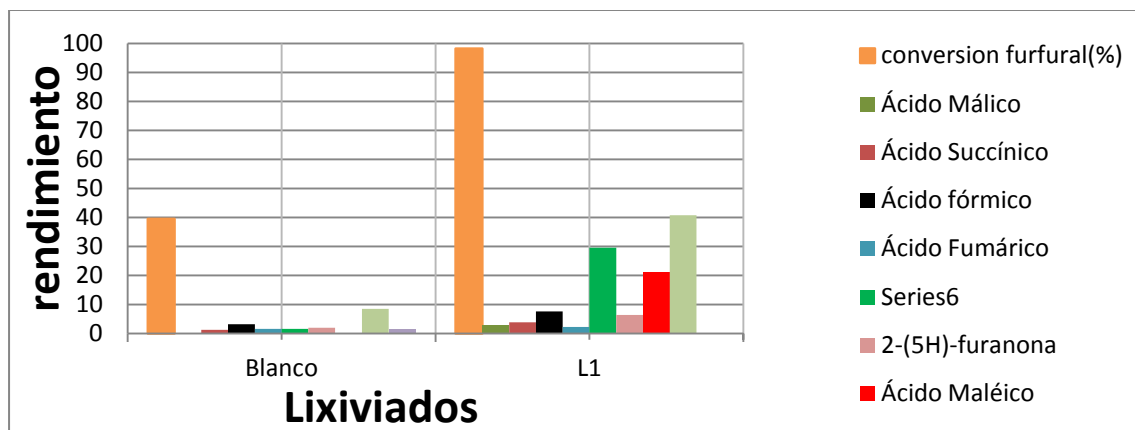


Figura 3.8. Actividad catalítica del **catalizador lixiviado** $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado **calcinado a 550 °C**. Condiciones de reacción: Condiciones de reacción: 50 °C, relación atómica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Furfural}=7,5$, relación y durante 4 horas de reacción.

3.2 Caracterización de los catalizadores

A continuación se presentan los datos de caracterización realizada con los catalizadores frescos y, en algunos casos, con los usados, con el objetivo de conocer la naturaleza de las especies activas presentes en los catalizadores y explicar los procesos de desactivación detectados.

3.1.1 Análisis TXRF

Este análisis se ha llevado a cabo para determinar la concentración de Si y Ti en las muestras. Para el análisis de muestras sólidas, primero se cogieron 10 mg de una muestra y se molió hasta un polvo de tamaño de partícula de menos de 30 micras en un mortero de ágata. El polvo se introdujo unos 20 minutos en un micro-pulverizador vibratorio que tiene una bola y una base de ágata (Fritsch GmbH, Oberstein, Alemania). Posteriormente, se añadió 1 ml de agua de alta pureza al polvo. A continuación, la mezcla se vertió en un tubo de ensayo en el que se añadió hasta 2 ml de agua de alta pureza. La muestra se homogeneizó durante 10 min con ultrasonidos para dispersar posible aglomeración de partículas. Los 2 ml de la suspensión se tomaron y colocaron en un soporte plano de plástico donde el agua se evaporó al vacío.

Tabla 3.1. Resultados del análisis por TXRF de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Xerogel y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ anclado y calcinado a diferentes temperaturas de calcinación.

	Ti/ Si experimental	Ti/ Si nominal
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Xerogel	0,041	0,039
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 450°C	0,067	0,074
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 550°C	0,065	0,074
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 650°C	0,070	0,074
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 750°C	0,067	0,074

En la Tabla 3.1 se recogen la relación másica Ti/Si de los diferentes catalizadores preparados y se compara con el valor nominal de acuerdo a las cantidades utilizadas durante la síntesis. La primera

conclusión es que los valores experimentales coinciden bastante bien con los nominales. La temperatura de calcinación, como era de esperar, tampoco afecta a esta relación.

El análisis TXRF también se ha realizado en los catalizadores usados TiO_2 - SiO_2 preparados mediante anclado (después de usarlos en reacción durante varios ciclos). La tabla 3.2 recoge los valores Ti/Si y se observa que la utilización da lugar a una pérdida de Ti con respecto a los frescos, produciéndose esta pérdida en todos los casos analizados. Se observa sin embargo que los calcinados a mayor T experimentan una pérdida de Ti menor.

Tabla 3.2. Resultados del análisis por TXRF de los catalizadores TiO_2 - SiO_2 anclado a diferentes temperaturas de calcinación.

	Catalizador fresco	Catalizador usado
	Ti/ Si exp	Ti/ Si exp
TiO_2 - SiO_2 Anc 450°C	0,068	-
TiO_2 - SiO_2 Anc 550°C	0,065	$5,30 \cdot 10^{-4}$
TiO_2 - SiO_2 Anc 650°C	0,070	0,004
TiO_2 - SiO_2 Anc 750°C	0,070	0,010

3.1.2. Análisis por Difracción de Rayos X

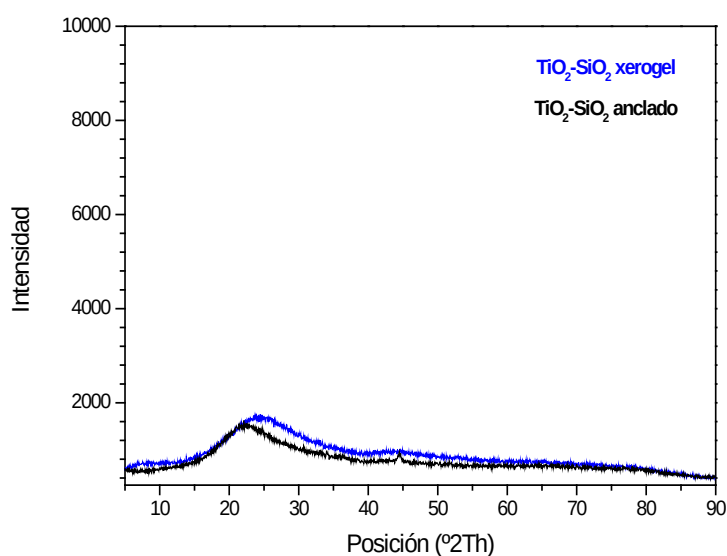


Figura 3.9. Representación del análisis de difracción por Rayos X para las muestras de óxido mixto TiO_2 - SiO_2 preparados por método Sol-Gel y anclado.

En la Figura 3.9 se muestran los difractogramas de Rayos X de los catalizadores preparados por el método Sol-Gel (línea azul) y anclado (línea negra). En estas muestras no se observan picos representativos significativos de fases cristalinas. Sólo se observa una reflexión muy ancha entre 15-30 ° procedente de la silica amorfa. No se observa la presencia de anatasa (TiO_2) lo que sugiere que no existen cristales de TiO_2 , si existiera anatasa o bien sería amorfa, o bien de un tamaño de cristal inferior a 4 nm. El pico que se detecta a los 45° para TiO_2 - SiO_2 Anclado se debe al portamuestras del difractómetro.

3.1.3 Análisis Raman

En la Figura 3.10 se presentan los espectros Raman de algunos de los catalizadores estudiados.

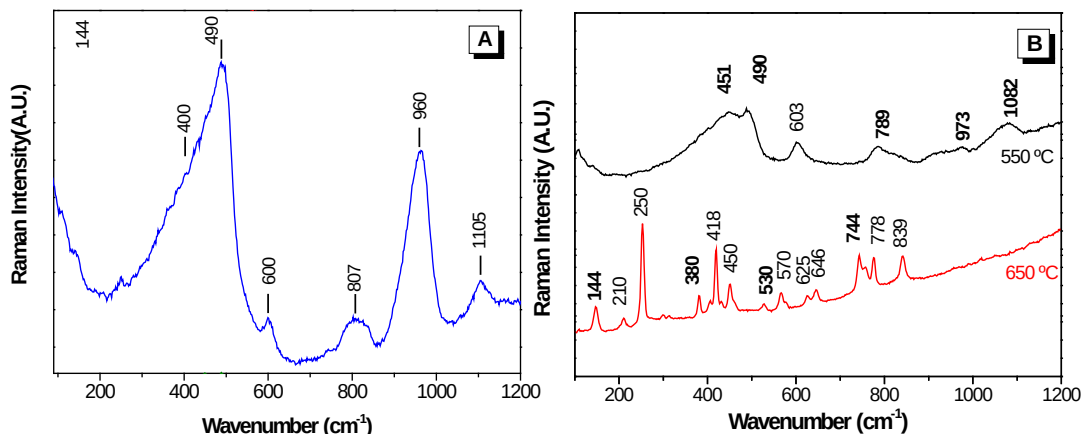


Figura 3.10. Espectros Raman de A) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ xerogel y B) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ anclado y calcinado a 550 °C y 650 °C.

En el caso del xerogel las señales a 490, 600, y 807 cm^{-1} proceden de la red de SiO_2 mientras que las bandas a 960 y 1105 cm^{-1} se asignan a especies de Ti dispersas en la estructura de la sílica asignadas a centros Ti-O-Si (X. Gao, 1998). Un aspecto muy importante de este espectro es la ausencia del conjunto de bandas a 144, 390, 514 y 637 cm^{-1} identificativas de la presencia de anatasa (TiO_2) en el sólido (la banda a 144 cm^{-1} es especialmente sensible a la presencia de anatasa). Esto indica que en la práctica la anatasa no está presente en estos materiales. En resumen, en base a esta técnica se puede decir que el sólido se puede describir como una estructura de SiO_2 en la que hay especies Ti dispersas en la red de sílica formando centros Ti-O-Si.

En el caso del catalizador anclado y calcinado a 550 °C, las bandas Raman que aparecen a 451, 490, 603 y 789 cm^{-1} se asigna a vibraciones de la red de sílica mientras que las que aparecen a 1082 y 973 cm^{-1} se asignan a la presencia de especies Ti-O-Si. Obsérvese que estas últimas vibraciones tienen una posición muy diferente a las que aparecen para el xerogel, lo que sugiere que estas especies no son las especies de Ti integradas en la red de sílica. Gao et al. (X. Gao, 1998) han asignado estas especies de TiO_x dispersas sobre la superficie de la sílica. Eso último parece razonable puesto que la metodología utilizada es la de depositar especies de óxido de Ti sobre la sílica.

Cuando el precursor anclado se calcina a mayor T se observa que desaparecen básicamente estas bandas y que aparecen unas nuevas bandas, lo que indica que se ha producido un cambio sustancial en el catalizador. No se ha podido hacer una asignación a todas las nuevas bandas. La única banda que se ha podido explicar es la situada a 144 cm^{-1} , que indica la aparición de anatasa (TiO_2) como resultado de calcinar a 650 °C

3.1.4 Análisis Área BET

El análisis del área BET permite conocer las características de absorción de la superficie de un sólido, además del tamaño y área de los microporos, y con ella las características de área superficial del material.

Se ha realizado esta medida para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ xerogel y para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ anclado y calcinado a diferentes temperaturas.

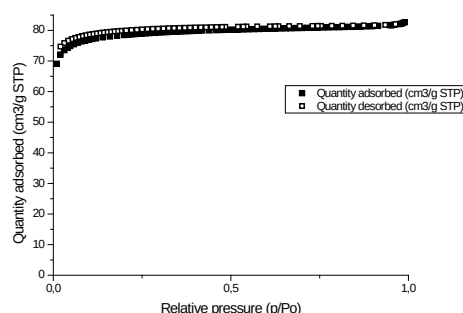


Figura 3.11. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del catalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Xerogel

La isoterma de adsorción del catalizador tipo xerogel es de tipo I representativa de sólidos fundamentalmente microporosos. La aplicación de la ecuación BET a la isoterma da lugar a un valor de área BET de $265 \text{ m}^2/\text{g}$, la aplicación del método t-plot nos indica que el N_2 adsorbido en los microporos equivale a un valor de superficie BET equivalente a $235 \text{ m}^2/\text{g}$ (ver Tabla 3.3).

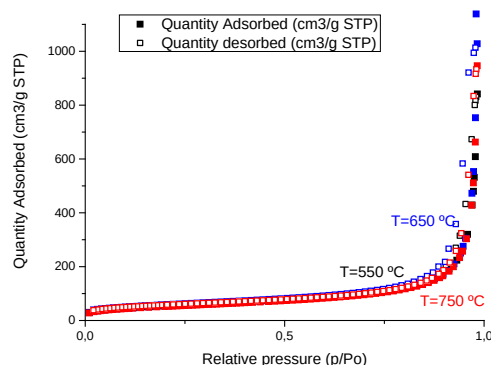


Figura 3.12. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del catalizador Ti-SiO_2 Anclado calcinado a diferentes temperaturas

Tabla 3.3. Comparación de las características de área BET para los catalizadores TS-1preparado, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ xerogel y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ anclado y calcinado a 550°C

	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Xerogel	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anclado
Área calculada por método BET, m^2/g	265,1	201,6
Área microporo, m^2/g	235,0	28,04

La isoterma del catalizador anclado (ver Figura 3.12) es de Tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H1 característico de aglomerados de partículas (en este caso de SiO_2). El sólido es por lo tanto esencialmente mesoporoso. La superficie BET del catalizador calcinado a 550°C fue de $201.6 \text{ m}^2/\text{g}$ (de los que sólo alrededor de $28 \text{ m}^2/\text{g}$ se correspondían a microporos). La calcinación a diferentes temperaturas no da lugar a cambios significativos en la forma de la isoterma.

3.1.5 Análisis XPS

La espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, XPS, permite conocer la composición y estructura de los primeros 10 nm de la superficie de un material. Este análisis se ha realizado a los catalizadores TiO_2 - SiO_2 anclados y calcinados a diferentes temperaturas. A continuación se presentan los resultados del análisis XPS para estos catalizadores.

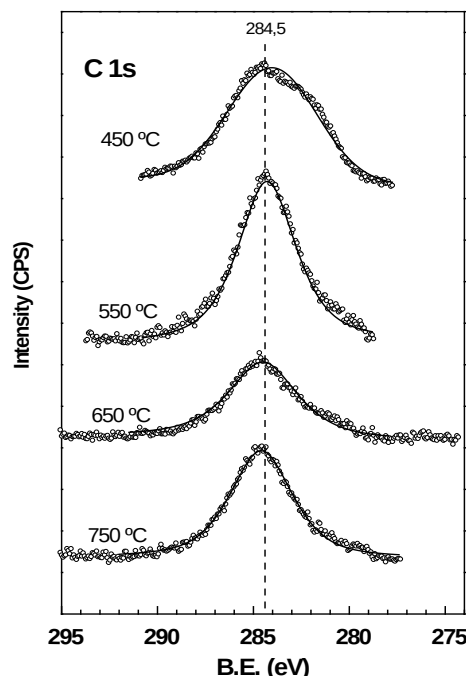


Figura 3.13. Resultados del análisis XPS del catalizador Ti-SiO_2 Anclado. Energía de enlace para el Carbono 1s.

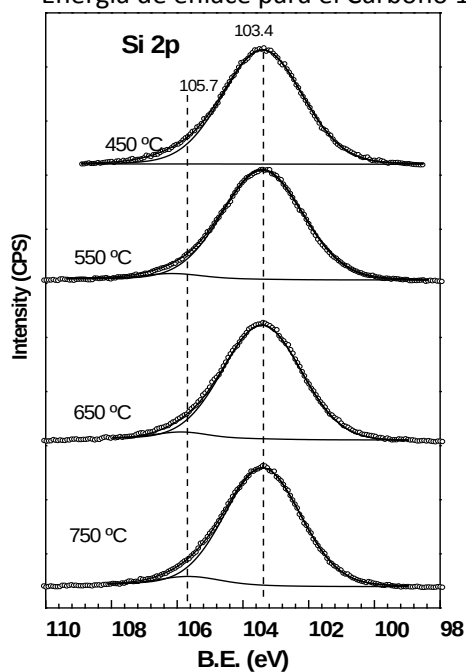


Figura 3.15. Resultados del análisis XPS del catalizador Ti-SiO_2 Anclado. Energía de enlace para el Silicio 2p.

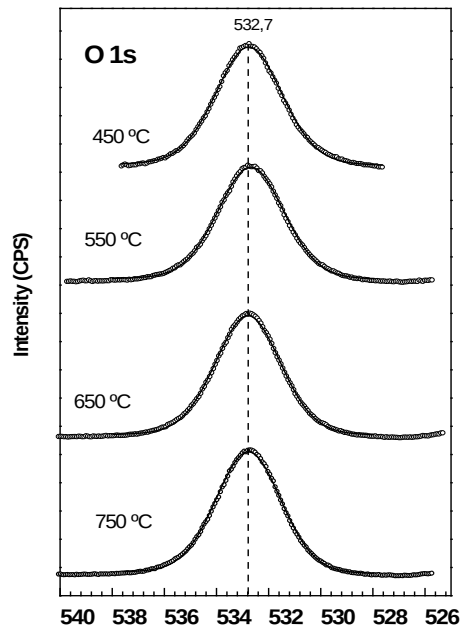


Figura 3.14. Resultados del análisis XPS del catalizador Ti-SiO_2 Anclado. Energía de enlace para el Oxígeno 1s.

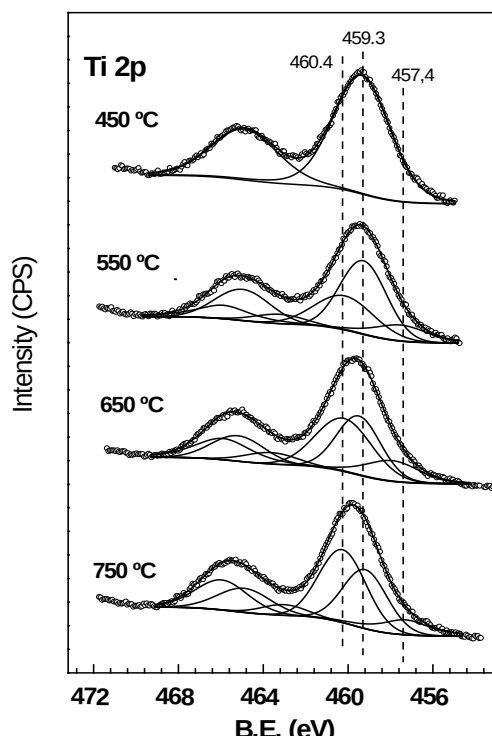


Figura 3.16. Resultados del análisis XPS del catalizador Ti-SiO_2 Anclado. Energía de enlace para el Titanio 2p

De todos los análisis XPS, el nivel interno que aporta una información más valiosa es el del Ti 2p mostrado en la figura 3.16. En el óxido de Titanio, el nivel de energía de ligadura del nivel $2p_{3/2}$ se debería encontrar a 258,5 eV y el orbital $2p_{1/2}$ a 5,7 eV (Y. G. Li, 2002).

Tabla 3.4. Comparación de la contribución de las diferentes especies de Titanio.

	Ti fotorreducido	Ti anclado	Ti incorporado
450 °C		100%	
550 °C	20,50%	48,10%	31,80%
650 °C	17,60%	39,10%	43,30%
750 °C	14,14%	37,50%	48,35%

Al aumentar la temperatura de calcinación, el máximo en la curva del titanio se desplaza a mayores energías de ligaduras. Se interpreta suponiendo que existen dos especies de Titanio: una especie tetraédrica de Ti (IV) incorporada en la red de SiO_2 a cerca de 460 eV y otra especie situada a alrededor de 459,3 eV de Ti (IV) asignada en principio a las especies de Ti ancladas. Esta última contribución podría en parte deberse también a Ti(IV) octaédrico en anatasa en los catalizadores calcinados a $T \geq 650$ °C; puesto que se ha detectado la presencia de anatasa en estos catalizadores mediante espectroscopía Raman. A una temperatura de calcinación de 450 °C, la contribución de los Ti(IV) incorporados en la red es tan pequeña, que el ajuste con dos especies no era estadísticamente mejor si se considera la presencia de sólo las especies superficiales. Por lo tanto consideramos que esencialmente en la muestra calcinada a 450 °C sólo existe la especie de Ti(IV) anclada sobre la superficie. Por último la contribución a 457,4 eV ha sido asignada por algunos autores a Ti(III) producido por procesos de fotorreducción inducidos por la radiación X y el ultra alto vacío de la cámara. No debe considerarse que esté presente en las muestras puesto que sólo se produce al registrar el espectro.

En la Tabla 3.4 se recogen los porcentajes de cada una de las contribuciones al nivel Ti 2p de acuerdo a las deconvoluciones realizadas. De estos valores se deduce claramente que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, también aumenta la componente a mayores energías de ligaduras, es decir, aumenta el número de Ti(IV) incorporados a la red y disminuyen los Ti(IV) superficiales (procedan bien de especies ancladas o de nanocristales de TiO_2 anatasa). En el catalizador calcinado a 750 °C, casi la mitad del Ti se ha incorporado a la red de sílica.

En la tabla 3.5 se compara el resultado del análisis TXRF y XPS para los catalizadores anclados usados y frescos. En primer lugar se observa que la relación Ti/Si obtenida mediante XPS en los catalizadores frescos es consistente con los valores TXRF. En lo que respecta a los catalizadores usados, los análisis XPS también coinciden con los datos TXRF puesto que muestran que una parte considerable del Ti se lixivia. De hecho para los catalizadores calcinados a $T \leq 650$ °C no se pudo observar ninguna señal procedente del nivel Ti 2p. Estos datos además indican que tanto las especies de Ti ancladas como las especies incorporadas a la sílica son lixiviadas al medio de reacción durante la reutilización.

Tabla 3.5. Comparación del análisis TXRF y XPS de los catalizadores anclados calcinados usados y frescos.

	Análisis TXRF		Análisis XPS	
	Ti/ Si FRESCO	Ti/Si USADO	Ti/Si FRESCO	Ti/Si USADO
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 450°C	0,068	-	0,060	0
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 550°C	0,065	$5,30 \cdot 10^{-4}$	0,055	0
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 650°C	0,070	0,004	0,060	0
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Anc 750°C	0,070	0,010	0,061	0,008



4. CONCLUSIONES

- Los catalizadores preparados mediante procesos sol-gel son poco activos porque el Ti está integrado en la estructura de la sílica y hay pocos centros superficiales de Ti-O-Si (los centros activos) accesibles al medio de reacción.
- Los catalizadores preparados mediante anclado son más activos puesto que existe una mayor proporción de centros de Ti-O-Si expuestos en la superficie. Inicialmente al calcar a 450 ° C los centros de Ti están fundamentalmente anclados sobre la sílica y todos los centros son accesibles. A medida que aumenta la T de calcinación se produce una incorporación del Ti en la red de sílica, formándose centros Ti-O-Si de naturaleza distinta, algunos de ellos no superficiales.
- El catalizador se desactiva fundamentalmente por lixiviación de especies de Ti, tanto las ancladas como las incorporadas a la red de la sílica. El depósito de compuestos orgánicos puede participar también pero con un menor impacto. La actividad catalítica podría deberse no sólo a las especies presentes en la superficie del catalizador, sino en parte también a las especies lixiviadas.

5. BIBLIOGRAFÍA

Alonso-Fagúndez, N., Granados, M. L., Mariscal, R., & Ojeda, M.” Selective Conversion of Furfural to Maleic Anhydride and Furan with VOx/Al₂O₃ Catalysts.” *ChemSusChem*, **2012** 5(10), 1984-1990.

Alonso-Fagúndez, N., Laserna, V., Alba-Rubio, A. C., Mengibar, M., Heras, A., Mariscal, R., & Granados, M. L. “Poly-(styrene sulphonic acid): an acid catalyst from polystyrene waste for reaction of interests in biomass valorization” *Catalysis Today*. **2014** (en prensa).

T. Armaroli, F. Milella, B. Notari, R. J. Willey and G. Busca. “A spectroscopic study of amorphous and crystallite Ti-containing silicas and their surface acidity” *Topics in Catalysis*. **2001**, 15(1) p63-71.

W. Fan, Ren-Guan Duan, Toshiyuki Yokoi, Peng Wu, Yoshihiro Kubota and Takashi Tatsumi. “Synthesis, Crystallization Mechanism and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 free of Extraframeworks Titanium Species” *American Chemical Society*. **2008**, 130, p10150-10164.

Xingtao Gao, Simon R. Bare, J. L. G. Fierro, Miguel A. Banares, and Israel E. Wachs “Preparation and in-Situ Spectroscopic Characterization of Molecularly Dispersed Titanium Oxide on Silica” *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5653-5666

X. Gao, and I. E. Wachs “Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties” *Catalysis Today* 51 (**1999**) 233-254

X. Huang, Jian Yuan, Jianuei Shi, Wenfeng Shangguan. “Ozone-assisted photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde on TiO₂/H-ZSM-5 catalysts”. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 171, p827-832.

D. L. Klass, “Biomass for Renewable Energy Fuels, and Chemicals”, *Academic Press*, **1998**.

Y. G. Li, Y.M. Lee, J. F. Porter . “The synthesis and characterization of titanium silicate-1” *Journal of Materials Science* **2002**, 37 p1959-1965.

Can Li, Guang Xiong, Jianke Liu, Pinliang Ying, Qin Xin, Zhaochi Feng. “Identifying Framework Titanium in TS-1 Zeolite by UV Resonance Raman Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105 p2993-2997.

C. Liu, J. Huang, D. Sun, Y. Zhou, X. Jing, M. Du, H. Wang, Q. Li. “Anatase type extra-framework titanium in TS-1: A vital factor influencing the catalytic activity toward styrene epoxidation” *Applied Catalysis A: General*. **2013**, 459 p1-7.

M. K. Patrick R. Gruber, “Biorefineries- Industrial Processes and Products”, *WILEY-VCH*, **2005**.

A. Takagaki, S. Nishimura and K. Ebitani, “Catalytic Transformation of Biomass-Derived Materials into Value-Added Chemicals” *Catalysis Surveys from Asia* **2012**, 16, 164-182.

J. Wahlen, B. Moens, D. E. De Vos, P. L. Alsters, P. A. Jacobs “Titanium Silicalite 1 (TS-1) Catalyzed Oxidative Transformations of Furan Derivatives with Hydrogen Peroxide” *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 333- 338

W. Wellbrook, W. Beier and G.H. Frischat. “Preparation of SO₂-TiO₂-ZrO₂ gel glasses and coatings by means of modified alkoxide solutions” *Journal of non-crystalline Solids*. **1992**, 147&148, p350-355

K. J. Zeitsch, “The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products”, *Elsevier Science*, **2000**.

ANEXO I. Calibración

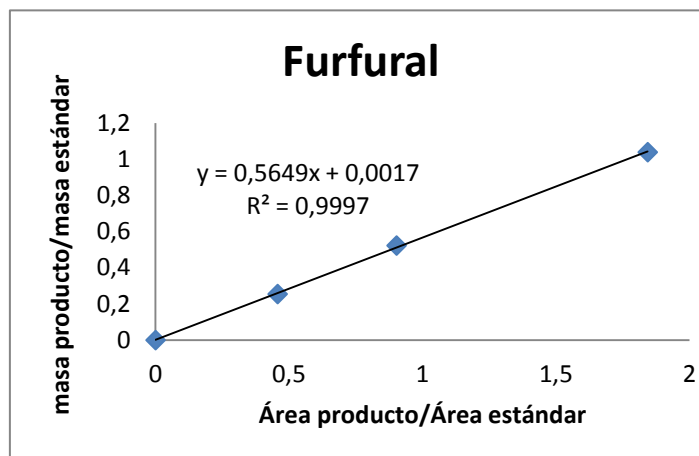


Figura A.1. Curva de calibrado del furfural

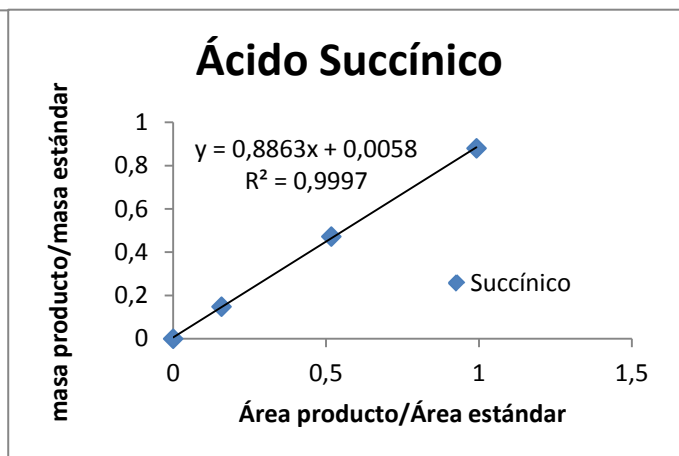


Figura A.2. Curva de calibrado del Ácido Succínico

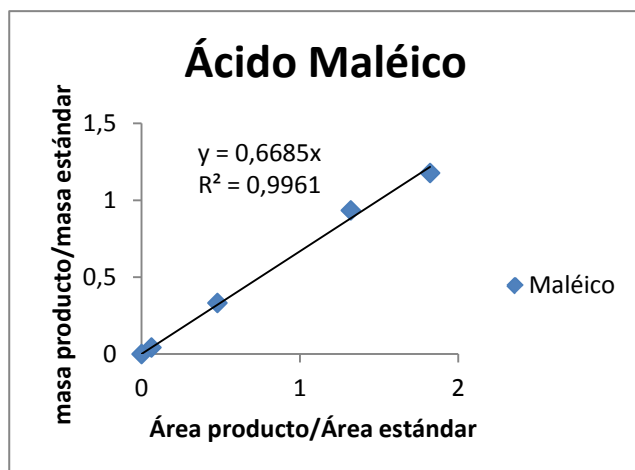


Figura A.3. Curva de calibrado del Ácido Maleico

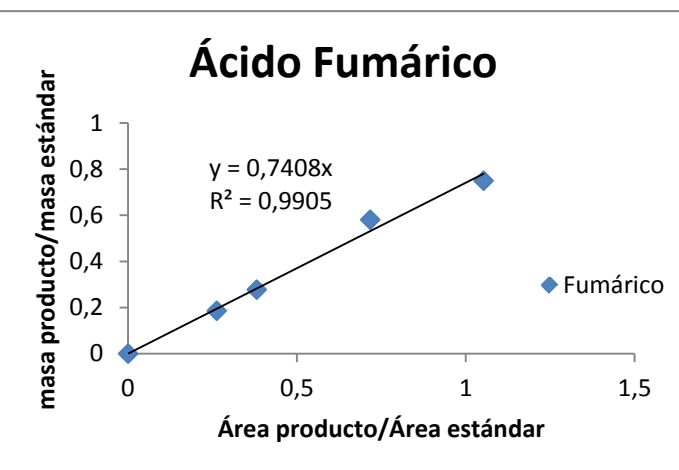


Figura A.4. Curva de calibrado del ácido Fumárico

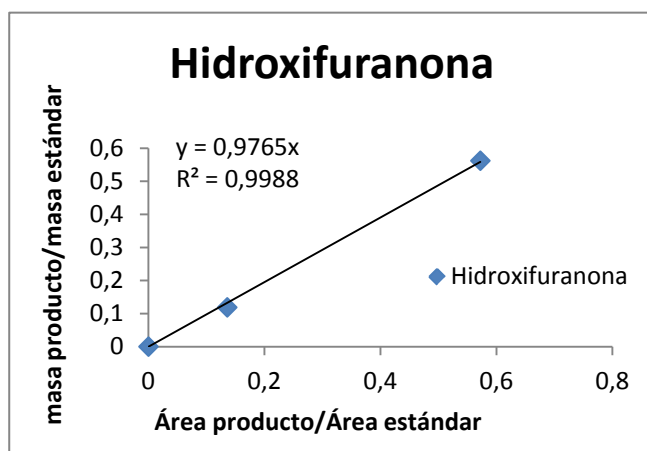


Figura A.5. Curva de calibrado de la Hidroxifuranona

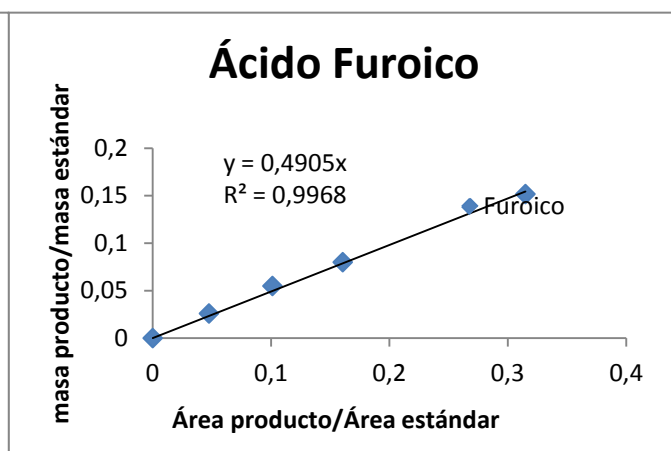


Figura A.6. Curva de calibrado del ác. Furoico

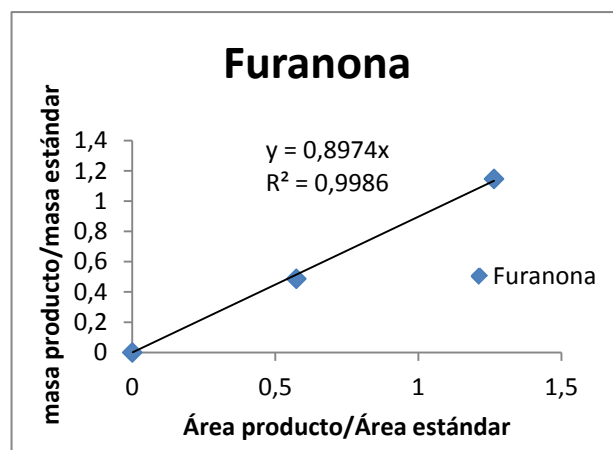


Figura A.7. Curva de calibrado de la Furanona