

Zanuttini María Soledad, Neyertz Claudia, Robledo Facundo, Querini Carlos  
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE – CONICET - UNL) Argentina  
\*szanuttini@fiq.unl.edu.ar

**Introducción**



**Objetivos**

- ✓ Obtención de 2-METILFURANO por Hidrodesoxigenación de FURFURAL a P<sub>atm</sub> en presencia de H<sub>2</sub>, con catalizadores de hierro soportados sobre sílices mesoporosas modificadas.
- ✓ Comprender con mayor profundidad el efecto de la interacción metal-soporte.

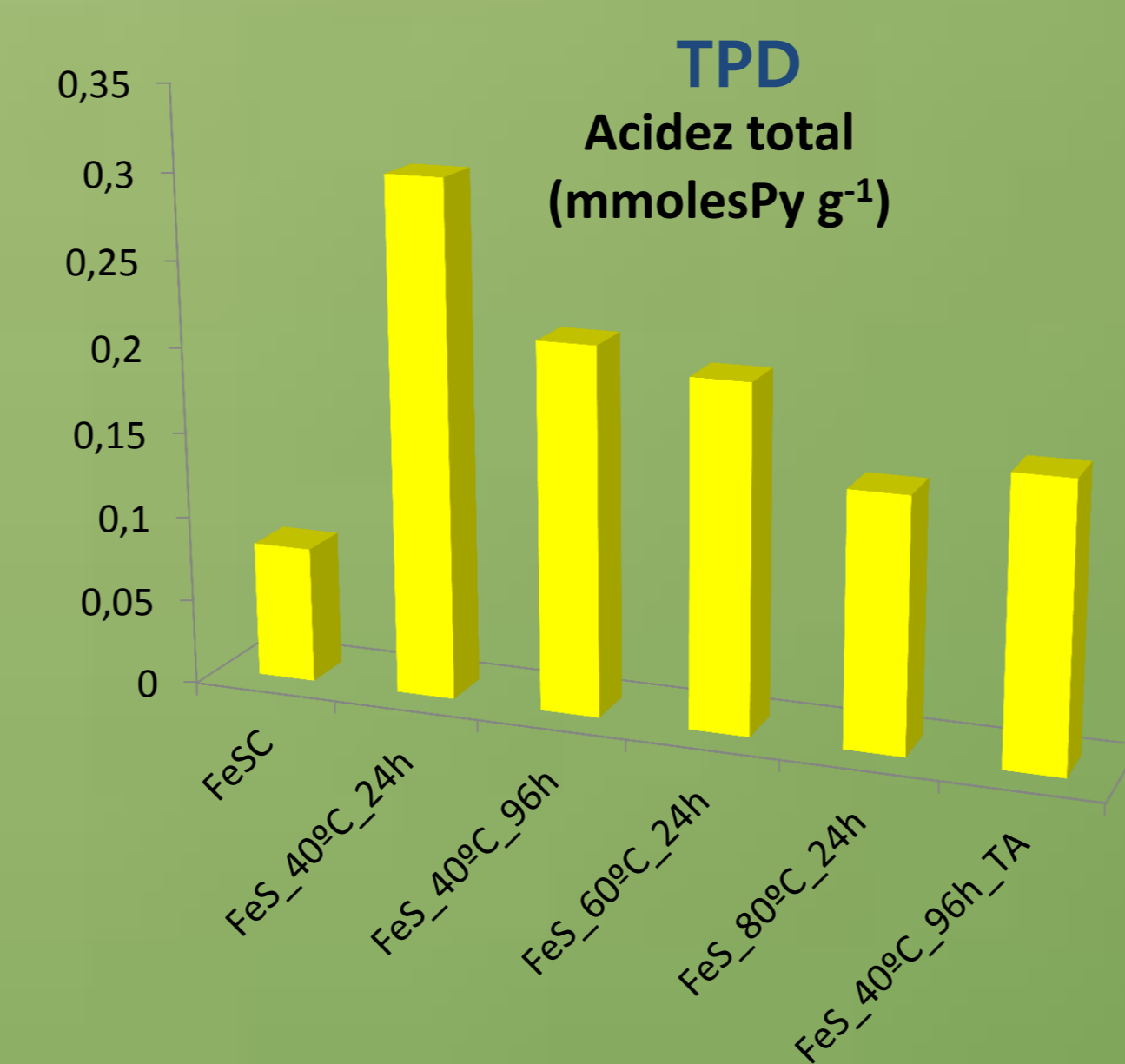
**Preparación y caracterización**

**Sílices Sintetizadas Método Sol-gel modificado [1]**

Soportes	Área BET [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	D <sub>poro</sub> [nm]	Temp. envejecimiento (°C)	Tiempo (h)	Temp. Trat. hidrotérm. (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento con NH <sub>4</sub> OH a 150°C	Temp. calcinación (°C)
SC (comercial)	359	16,0	--	--	--	--	--	--
S_40°C_24h	401	10,0	40	24	--	--	--	550
S_40°C_96h	169	12,9	40	96	120	6	--	550
S_60°C_24h	134	15,2	60	24	120	6	--	550
S_80°C_24h	115	13,0	80	24	120	6	--	550
S_40°C_96h_TA	52,5	17,6	40	96	120	1,5	Si	550

**Preparación: Impregnación húmeda 15% Fe°**

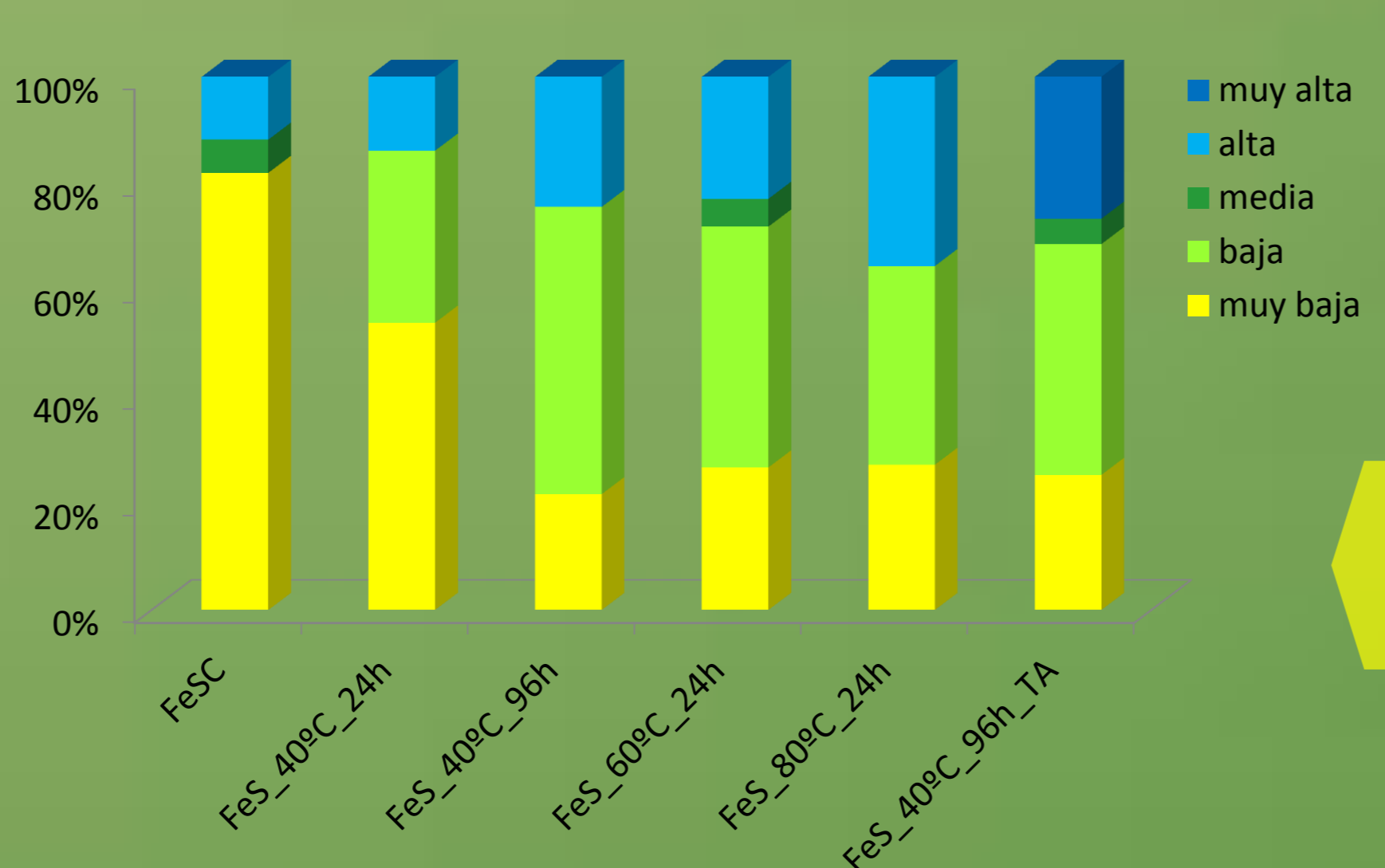
Catalizadores	Acidez [mmol Py g <sup>-1</sup> ]	D <sub>partícula</sub> DRX [nm]
FeSC (comercial)	0,08	21,6
FeS_40°C_24h	0,302	13,0
FeS_40°C_96h	0,215	13,5
FeS_60°C_24h	0,202	13,8
FeS_80°C_24h	0,148	14,1
FeS_40°C_96h_TA	0,166	14,8



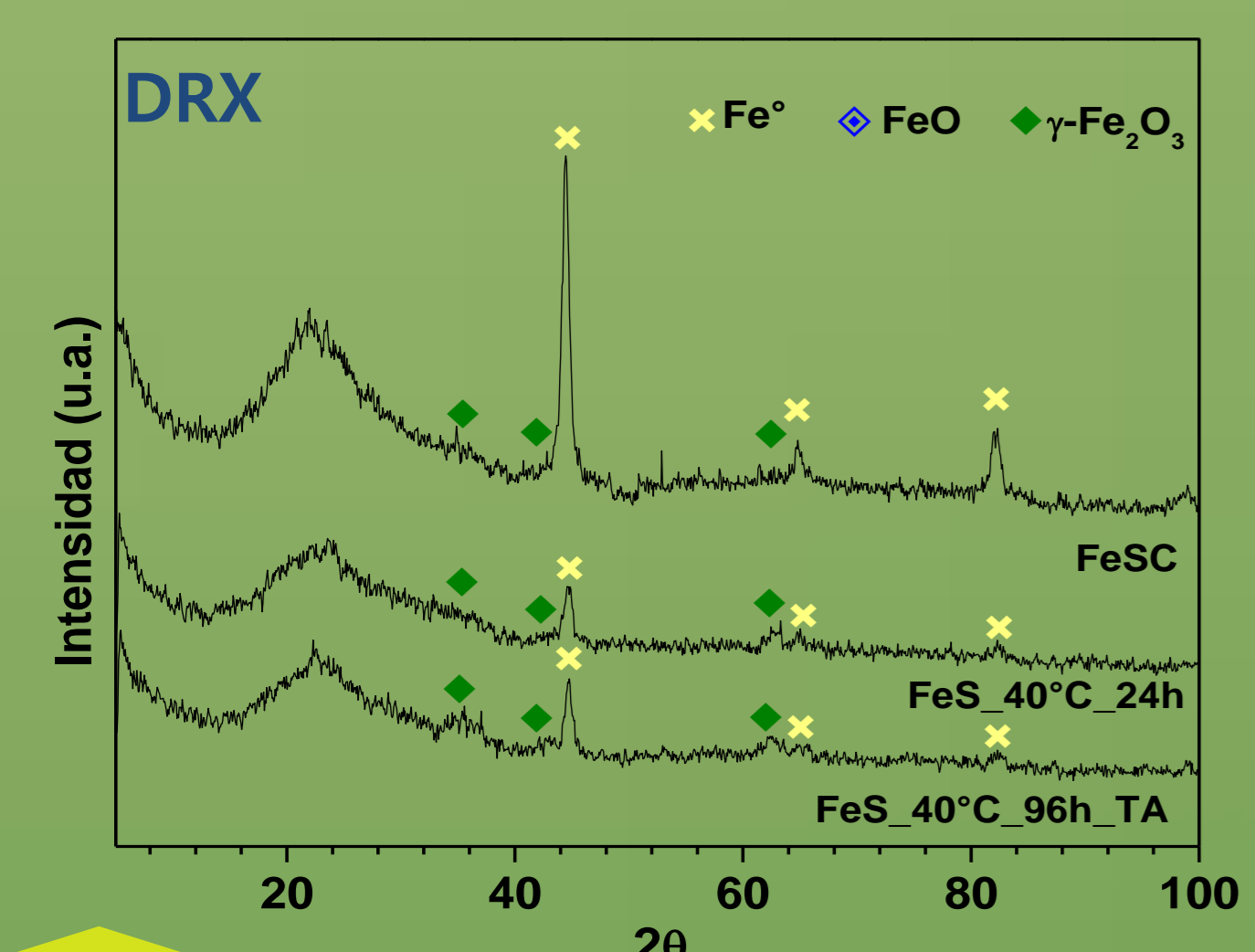
**IR-Py** → BAJA ACIDEZ → presencia principalmente sitios Brønsted débiles

**Mössbauer** → altas interacciones del Fe con el soporte, genera un menor tamaño de partícula que dificulta la etapa final de la reacción Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe° y facilita a migración de iones Fe a la red de la SiO<sub>2</sub>, formando especies tipo silicatos [2] por lo tanto, disminuye la cantidad de sitios activos de hierro.

**TPD: Distribución de fuerza ácida**

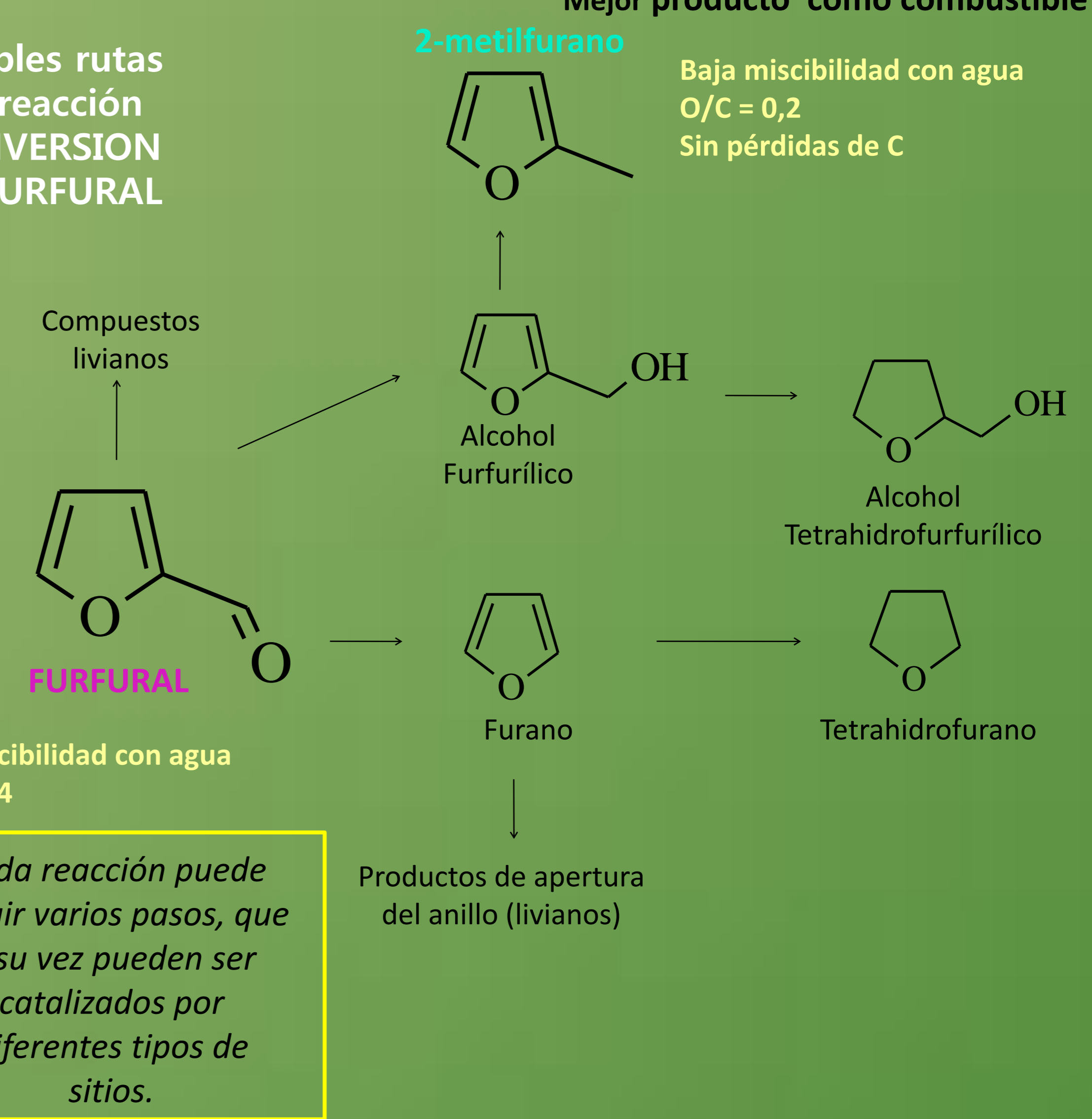


**FeS\_80°C\_24h**  
Distribución equitativa entre sitios de densidad baja, media y alta. El mayor tiempo a elevada temperatura de tratamiento hidrotérmico mejora las propiedades ácidas del soporte.



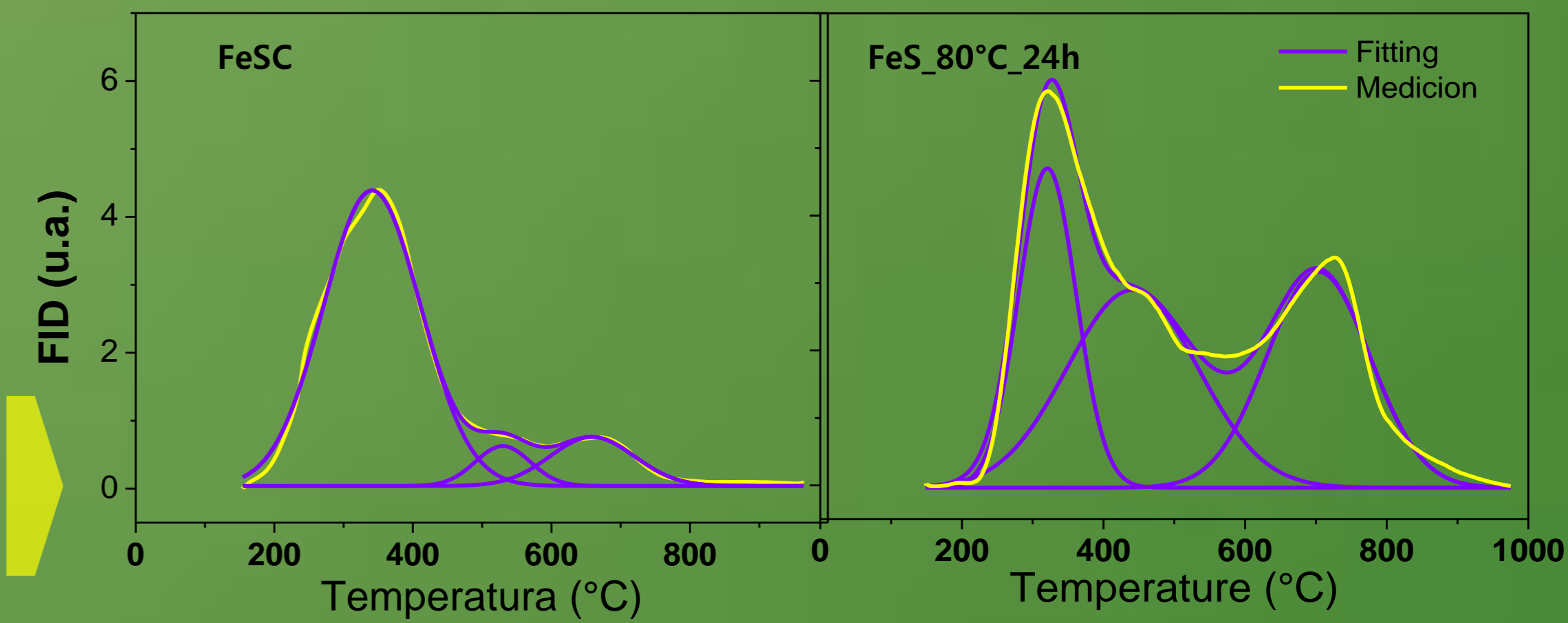
Señales de Fe° y γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estas últimas, son difíciles de diferenciar por DRX. [3]. No se observaron señales de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Posibles rutas de reacción CONVERSION de FURFURAL**



Cada reacción puede incluir varios pasos, que a su vez pueden ser catalizados por diferentes tipos de sitios.

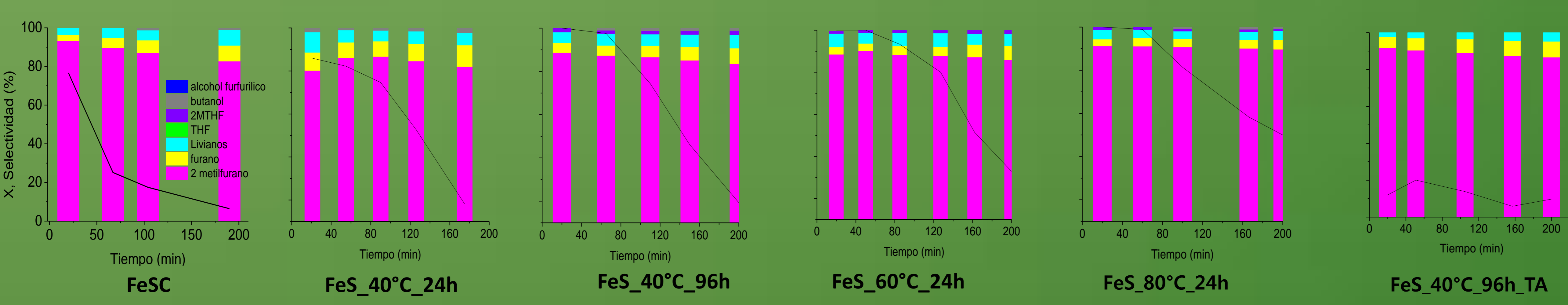
**TPD: Perfiles de desorción de piridina – estudio acidez**



Experiencias de adicionales indicaron que existen varios mecanismos de formación de coque. Tanto el furfural como los principales productos de reacción son precursores de coque. Esto se debe a la fuerte interacción entre el carbonilo y los átomos oxifílicos de Fe en la superficie, favoreciendo la formación de precursores y productos de coque [4]

**Actividad catalítica**

Condiciones de reacción: T=300°C, W/F<sub>r</sub>=8,4 g<sub>cat</sub>·h(g<sub>furfural</sub>)<sup>-1</sup>, W/F<sub>T</sub>=0,023 g<sub>cat</sub>·h(l)<sup>-1</sup>, relación molar H<sub>2</sub>/F=609



**Baja actividad de la muestra**  
Baja acidez, con alta proporción de sitios débiles, genera una baja formación de productos precursores de coque pero también baja formación de los productos deseados.

Alta acidez total, mayor cantidad de productos indeseados, rápida desactivación por formación de productos precursores de coque. Menor tamaño de partículas de hierro, lo que implica mayor interacción con el soporte, menor Fe° disponible para transformación a 2MF, baja selectividad

En ambos casos menor acidez total que el FeS<sub>40</sub>C<sub>24</sub>h y mejor distribución de fuerza de sitios ácidos. Tamaño de partícula de hierro mayor a FeS<sub>80</sub>C<sub>24</sub>h, mayor actividad y selectividad. Sin embargo sigue la desactivación siendo importante.

**MEJORES RESULTADOS!**  
Mayor actividad  
Mayor selectividad a 2MF

Baja área específica y gran proporción de sitios ácidos fuertes, mayor formación de productos precursores de coque, mayor desactivación. Tamaño de partículas de hierro mayor a FeS<sub>80</sub>C<sub>24</sub>h, alta selectividad a 2MF pero muy baja actividad. El tratamiento alcalino no es adecuado.

**Residuos carbonosos (TPO)**

Catalizador	% C
FeSC	1,61
FeS_40°C_24h	8,05
FeS_40°C_96h	4,06
FeS_60°C_24h	4,51
FeS_80°C_24h	3,58
FeS_40°C_96h_TA	3,21

La cantidad de depósito carbonoso está relacionada con la cantidad y tipo de sitios ácidos así como con el tamaño de la partícula de hierro. La actividad en los catalizadores FeS<sub>60</sub>C<sub>48</sub>h y FeS<sub>40</sub>C<sub>96</sub>h es mayor a la obtenida con el catalizador FeSC. Esto se explica en función de la mayor cantidad de furfural que no se transforma a 2MF, sino en especies precursoras de coque.

El balance entre sitios metálicos y sitios ácidos es crítico para regular la selectividad y la formación de productos precursores de coque. No sólo es importante la cantidad de sitios ácidos sino también la distribución de la fuerza de dichos sitios. La interacción de las partículas de hierro con el soporte también es crítica. A mayor interacción de las partículas de hierro con el soporte, menor tamaño, disminuyendo así la cantidad de sitios metálicos activos para la reacción, es decir, menor actividad y/o mayor cantidad de furfural que no se transforma a 2MF, sino en depósitos carbonosos.

**Conclusiones**

- ✓ La desoxigenación de furfural 2-metilfurano se produce en presencia de catalizadores de hierro soportados en sílice con alta selectividad.
- ✓ Es evidente que la interacción metal-soporte juega un rol muy importante: cuando existe una fuerte interacción, el tamaño de la partícula de hierro disminuye y se hace más difícil la etapa final de la reacción Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe°. Esto facilita la migración de iones Fe a la red de la SiO<sub>2</sub>, formando especies tipo silicatos y disminuyendo así la cantidad de sitios metálicos activos.
- ✓ El balance entre sitios metálicos y sitios ácidos es crítico para regular la selectividad y la formación de productos precursores de coque.

[1] García-Aguilar, J. Miguel-García, Berenguer-Murcia I., Amorós A. Appl. Mater. Interf. 6, (2014) 22506.

[2] Zanuttini, M. S., Gross M., Marchetti G., Querini, C., Appl. Catal. A, 587 (2019) 117217.

[3] Y. Zhu, F. Jiang, K. Chen, F. Kang, Z. Tang, J. Alloy Compd 509 (2011) 8549.

[4] Sitthitha S., Resasco D.E., Catal. Lett., 141 (2011) 784