

**EFFECTO DE LA CANTIDAD DE SITIOS METÁLICOS, DISTRIBUCIÓN DE
POROS DEL SOPORTE Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE CATALIZADOR Pd/
 γ -Al₂O₃ EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LA REACCIÓN DE
HIDROGENACIÓN DE FURFURAL**

**JOSÉ CARLOS ACOSTA LUGO
FREDYS ANIBAL BARRAZA ROJANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**EFFECTO DE LA CANTIDAD DE SITIOS METÁLICOS, DISTRIBUCIÓN DE
POROS DEL SOPORTE Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE CATALIZADOR Pd/
 γ -Al₂O₃ EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LA REACCIÓN DE
HIDROGENACIÓN DE FURFURAL**

Presentado por:

**JOSÉ CARLOS ACOSTA LUGO
FREDYS ANIBAL BARRAZA ROJANO**

**Trabajos de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

DIRECTORA:

PhD. MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA (UIS)

CODIRECTOR:

**PhD. RAMIRO MARTINEZ (UIS)
PhD. MICKAËL CAPRON (UNIVERSIDAD DE LILLE 1, FRANCIA)**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

AGRADECIMIENTOS

De una manera muy especial le damos gracias a Dios por darnos inteligencia, sabiduría, por permitirnos paso a paso culminar esta etapa, gracias a tu voluntad logramos los objetivos propuestos.

Nuestros más sinceros agradecimientos a la doctora María Paola Maradei García, a lo doctores Mickael Capron y Jeremy Faye por habernos dirigido en esta etapa, por brindarnos la oportunidad de aprender de su experiencia, por brindarnos su amistad, gracias por su buen humor, colaboración y apoyo.

Un reconocimiento especial a todo el personal de mantenimiento tecnológico y a los técnicos del laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería Química, en especial a Pedro Caldas, Jesús Mendoza, Eduardo y Wilson.

Un agradecimiento de todo corazón a nuestras madres quienes han estado presentes en cada momentos de nuestras vidas, gracias por su apoyo, confianza, también ser constantes y creer en nuestros sueños.

Deseamos darle las gracias a esas persona que durante nuestra corta vida han sido nuestros amigos, compadres, confidentes, modelos, maestros, colegas, que siempre nos han estado apoyando sin dar el brazo a torcer, gracias por todos esos sacrificios que han hecho por nosotros, a ustedes Fredys Barraza Castro y Carlos Acosta Forero.

A nuestros familiares y amigos que siempre colocaron su energía y trabajaron con nosotros durante este proceso, que siempre tuvieron tiempo para aclarar dudas o simplemente hablar, gracias por esos momentos.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA.....	18
1.1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	18
1.2. DEFINICIÓN DE PROTOCOLOS EXPERIMENTALES Y PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR.....	18
1.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	21
1.3.1. Preparación	21
1.3.1.1. Soporte γ -Al ₂ O ₃ Bimodal.....	21
1.3.1.2. Soporte γ -Al ₂ O ₃ Monomodal	22
1.3.1.3. Soporte γ -Al ₂ O ₃	22
1.3.2. Caracterización.....	22
1.4. PRUEBAS CATALÍTICAS.....	23
1.4.1. Preliminares.....	23
1.4.2. Material utilizado.....	23
1.4.3. Condiciones de operación y cantidad de catalizador	24
1.5. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS.....	24
1.5.1. Análisis cromatográfico	24
1.5.2. Método de cuantificación.....	24
1.5.3. Rendimiento y selectividad	25
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
2.1. PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR	25
2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	26
2.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	26
2.3. PRUEBAS CATALÍTICAS.....	29
2.3.1. Sobre la conversión de furfural.....	30
2.3.2. Rendimientos en función de cantidad de paladio y distribución de poro.....	31
2.3.3. Ruta de reacción propuesta	35
2.3.4. Selectividad	36
3. CONCLUSIONES.....	38
4. RECOMENDACIONES.....	39
BIBLIOGRAFÍA	40

ANEXOS 43

Lista de Figuras

Figura 1. Ruta de hidrogenación de furfural [10].....	17
Figura 2. Metodología empleada en este estudio.....	18
Figura 3. Curvas de adsorción-desorción de N ₂ catalizadores Al ₂ O ₃ bimodal.	26
Figura 4. Curvas de adsorción-desorción de N ₂ catalizadores Al ₂ O ₃ monomodal.	27
Figura 5. Curvas de adsorción-desorción de N ₂ catalizadores Al ₂ O ₃ en polvo.	28
Figura 6. Conversión de furfural en función de %p Pd y distribución de poros del soporte.	30
Figura 7. Rendimiento catalizadores 1%p Pd/ γ -Al ₂ O ₃	32
Figura 8. Rendimiento catalizadores 0,5%p Pd/ γ -Al ₂ O ₃	33
Figura 9. Rendimiento catalizadores 0,1%p Pd/ γ -Al ₂ O ₃	34
Figura 10. Mecanismo de reacción para la hidrogenación de Furfural.	35

Lista de Tablas

Tabla 1. Resultados prueba de reproducibilidad.....	25
Tabla 2. Área superficial por BET (m^2/g), volumen de poros (mL/g) y diámetro de poros BJH ($\text{\AA}$) para soportes y catalizadores.	28
Tabla 3. Condiciones de reacción pruebas experimentales.....	29
Tabla 4. Selectividad de productos según el mecanismo de reacción de deshidrogenación propuesto para cada catalizador estudiado.	36

Lista de Anexos

ANEXO A. NUMERO EFECTIVO DE CARBONOS (ECN) Y FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS (RRF).....	43
ANEXO B. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	45
ANEXO C.ESPECIFICACIONES DADAS POR EL PROOVEDOR SOBRE LOS SOPORTES	46

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA CANTIDAD DE SITIOS METÁLICOS, DISTRIBUCIÓN DE POROS DEL SOPORTE Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE CATALIZADOR Pd/ γ -Al₂O₃ EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE FURFURAL¹

AUTORES: JOSÉ CARLOS ACOSTA LUGO. FREDYS ANIBAL BARRAZA ROJANO²

PALABRAS CLAVES: FURFURAL, HIDROGENACIÓN, DISTRIBUCIÓN DE POROS, TAMAÑO DE PARTÍCULA, CONVERSIÓN, SELECTIVIDAD, CATÁLISIS.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se presenta un estudio de la reacción de hidrogenación de furfural utilizando catalizadores heterogéneos de Pd/ γ -Al₂O₃. Se analizó el efecto de la cantidad de sitios metálicos, distribución de poros del soporte y tamaño de partículas de catalizador en la conversión y selectividad, variando la concentración de paladio (1%p, 0.5%p, 0.1%p), en alúmina con diferentes distribuciones de poro (bimodal, monomodal) y tamaño de partícula (en polvo).

Para los soportes bimodal y monomodal se observó una tendencia de aumento lineal de la actividad catalítica con el aumento en el %p Pd hasta cierto valor, mientras que para el soporte polvo se observó un comportamiento de aumento constante alcanzando para altos valores de %Pd, conversiones similares a las obtenidas con los otros dos soportes.

En cuanto a la selectividad para el caso de catalizadores soportados en alúmina bimodal se encontró que se favorece significativamente la producción de 2-isopropoxy-metilfurano, mientras que para los soportados en alúmina monomodal y polvo se beneficia la producción de furfural alcohol.

Además se produjeron reacciones de eterificación y acetalización por la posible presencia de sitios ácidos, estos podrían estar siendo proporcionados por el soporte que adsorbe los iones Cl⁻ provenientes del precursor de paladio (PdCl₂) utilizado.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de ingenierías Físico-Química. Director María Paola Maradei García PhD. Codirector Mickaël Capron PhD

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE AMOUNT OF METALLIC SITES, PORE DISTRIBUTION OF SUPPORT AND SIZE PARTICLE OF Pd/ γ -Al₂O₃ CATALYST ON CONVERSION AND SELECTIVITY OF FURFURAL HYDROGENATION ³

AUTHORS: JOSÉ CARLOS ACOSTA LUGO. FREDYS ANIBAL BARRAZA ROJANO⁴

KEYWORDS: FURFURAL, HIDROGENATION, PORE DISTRIBUTION, PARTICLE SIZE, CONVERSION, SELECTIVITY, CATALYSIS.

DESCRIPTION:

In this work, the reaction of furfural hydrogenation was studied employing heterogeneous Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts. The effect of the amount of metal sites, support's pore distribution and catalyst particle size, was tested by varying the concentration of palladium (1 wt%, 0.5 wt%, 0.1 wt%) on different alumina pore distributions (bimodal, monomodal) and particle size (powder).

For bimodal and monomodal supports a linear increase tendency in catalytic activity was observed with the increase in the wt% Pd to a certain value, while for the powder support a constant increase behavior was observed, reaching for high wt% Pd, similar conversions to those obtained with the other two supports.

In terms of selectivity, for catalysts supported on bimodal alumina was found that the production of 2-isopropoxymethylfuran is significantly favored, while for monomodal and powder supported the production of furfuryl alcohol is benefited.

Furthermore etherification and acetalization reactions occurred by the possible presence of acidic sites, they may be being provided by the support which adsorbs the Cl⁻ ions from the precursor of palladium (PdCl₂) used.

³ Degree project

⁴ Facultad de ingenierías Físico-Química. Director María Paola Maradei García PhD. Codirector Mickaël Capron PhD

INTRODUCCIÓN

El incremento en la demanda mundial de petróleo propiciada por las economías emergentes, la disminución de los recursos petroleros en los últimos años, el aumento en el precio de los combustibles fósiles y el cambio en las políticas ambientales, han suscitado la necesidad de desarrollar procesos eficientes económica y energéticamente para la producción sostenible de combustibles y productos químicos a partir de una fuente distinta. Es así como la biomasa se convierte en una de las fuentes más atractivas para este objetivo debido a que es un recurso renovable útil para la producción de calor, vapor, energía mecánica y electricidad, tanto así que su potencial energético en bruto en todo el mundo para el 2050 ha sido estimado entre 25 y 76 GBoe (energía equivalente a barriles de petróleo) [1].

El derivado furánico más corriente y de bajo costo es el furan- 2-carboxaldehído más conocido como furfural. Es sintetizado por reflujo con una solución de ácido sulfúrico de productos vegetales que presentan elevadas cantidades de pentosanos y polisacáridos de pentosas. Actualmente, este se produce a gran escala a partir de productos agrícolas de desecho, como salvado de avena y trigo, aleurona, aserrín y mazorcas de maíz [2]. Un promedio de 250 kton/año se producen en China, donde se encuentra más del 70% de la producción mundial [3]. En los actuales procesos de transformación de biomasa, como por ejemplo la producción de bioetanol, el furfural es obtenido como producto secundario en el proceso debido principalmente a las reacciones de despolimerización y fragmentación de los principales componentes de la biomasa que son: celulosa, hemicelulosa y lignina [1].

Las aplicaciones del furfural van desde las materias primas para los compuestos químicos de furano a disolventes. Industrialmente, el furfural se utiliza como materia prima para la síntesis de polímeros tales como poliéster, poliamida y poliuretano. Igualmente, productos químicos tales como tetrahidrofurano (THF),

tetracloruro de metileno, pirrol y piridina pueden también ser obtenidos a partir de furfural [4].

En catálisis heterogénea, catalizadores metálicos o metales soportados son usados para disminuir la energía de activación y aumentar la velocidad de la reacción química. De acuerdo al tipo de catalizador y a los fenómenos asociados a éste, se puede conseguir de manera selectiva determinados productos, por lo general de mayor valor agregado, que pueden ser usados en la industria química [5-6].

Diferentes autores han estudiado el uso de catalizadores soportados sobre óxidos parcialmente reducibles (TiO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2) que presentan el fenómeno SMSI (del inglés: Fuerte interacción metal-soporte), el cual favorece la hidrogenación del grupo carbonilo en aldehídos α,β -insaturados [6-9]. Este fenómeno se caracteriza por la disminución de la capacidad de quimisorción de H_2 favoreciendo la polarización del grupo carbonilo y, por ende, la conversión del aldehído α,β -insaturado y su selectividad hacia el alcohol insaturado [6-9].

La hidrogenación en fase líquida de furfural ha sido estudiada los últimos años implementando el uso de catalizadores basados en Ni, Co, Ru, Pd y Pt. A veces se añade otro metal o promotor para mejorar el rendimiento catalítico. Estos tipos de catalizadores han sido modificados con Cu, Fe, Ce, y han demostrado ser exitosos en términos de rendimiento y selectividad [10].

Un estudio de interés es el realizado por Rojas, Guerra y Murcia [11] quienes han estudiado la hidrogenación del furfural sobre catalizadores Pt/TiO_2 , $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$, Pt/SiO_2 y $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Ellos encontraron que los tres primeros catalizadores presentaron alta selectividad al alcohol furfurílico y el último mostró alta selectividad al 2-furaldehído dietilacetal, debido a la acidez del soporte (γ -alúmina) y el solvente utilizado (etanol).

El furfural como materia prima es muy importante ya que por medio de éste se pueden obtener variedades de compuestos químicos con mayor valor agregado.

En la figura 1. Se muestran las diferentes rutas de síntesis propuestas por Vetere [10] para obtener dichos compuestos. El mecanismo de reacción propuesto se basa en tres rutas de transformación del furfural; hidrogenación, descarbonilación + ruptura del anillo furanico y deshidratación + ruptura del anillo furanico.

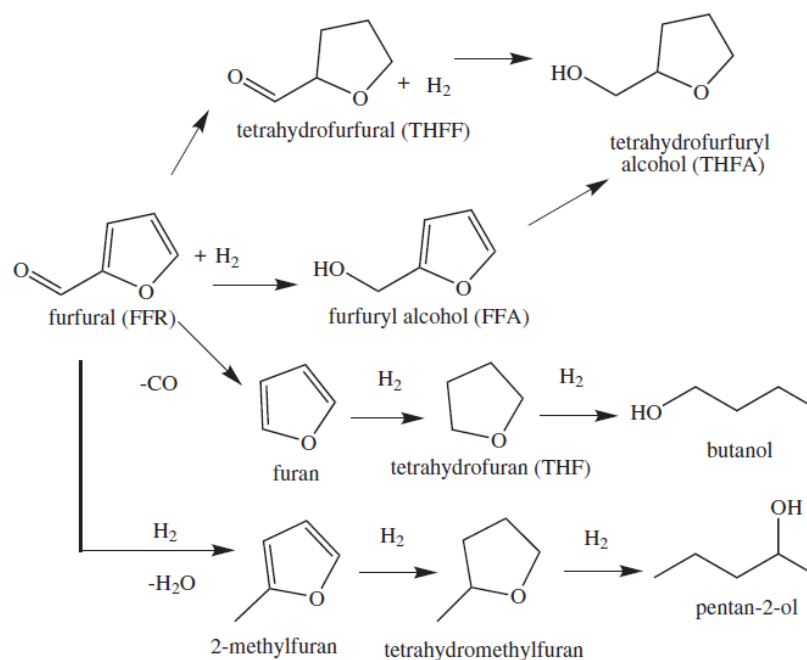


Figura 1. Ruta de hidrogenación de furfural [10]

Los parámetros de operación como la presión, temperatura, cantidad de catalizador, solvente, tipo y método de preparación de catalizador, secado y activación de catalizador, tamaños de poros del soporte y cantidad de sitios metálicos afectan de manera directa la reacción de hidrogenación de furfural.

En este trabajo se presenta un estudio de la reacción de hidrogenación de furfural utilizando catalizadores heterogéneos de Pd/ γ -Al₂O₃ a diferentes concentraciones (1%p, 0.5%p, 0.1%p). Esta investigación tiene como objetivo principal estudiar el efecto de la cantidad de sitios metálicos, distribución de poros del soporte y

tamaño de partículas de catalizador en la conversión y selectividad de la reacción de hidrogenación de furfural.

1. METODOLOGÍA

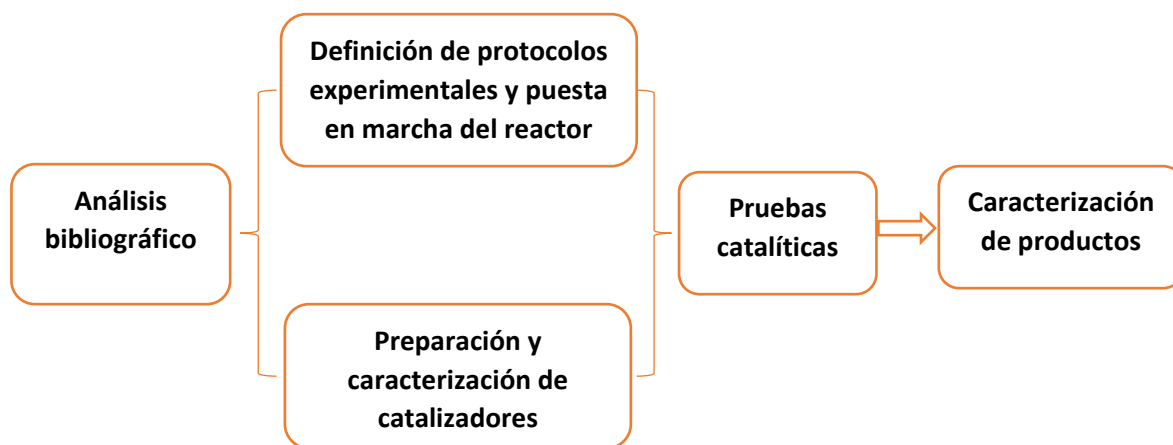


Figura 2. Metodología empleada en este estudio.

1.1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Se realizó un exhaustivo análisis bibliográfico en revistas especializadas con el fin de tener un soporte teórico para definir el mejor procedimiento para preparar los catalizadores y a su vez definir las condiciones apropiadas para ejecutar la reacción. Igualmente, el análisis bibliográfico también se realizó con el propósito de analizar e interpretar los resultados obtenidos en las pruebas.

1.2. DEFINICIÓN DE PROTOCOLOS EXPERIMENTALES Y PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR

Se utilizó el montaje experimental ya puesto en marcha y descrito en la tesis de grado de Sarmiento y Galvis [12] con un accesorio adicional que fue el acople de un condensador a la válvula de alivio de gases con el fin de disminuir las pérdidas de producto en esta corriente (Ver Anexo 2).

Una vez terminada la instalación se realizaron pruebas de reproducibilidad con el fin de garantizar que se habían obtenido los mismos resultados de la tesis anterior, esto mediante la comparación de las concentraciones de productos obtenidos al final de la reacción y representados por las relaciones de área de los picos obtenidos mediante GC-MS.

Se utilizaron los protocolos que se definen a continuación, estos son indispensables para cada una de las pruebas ya que mediante estas se disminuyen las pérdidas de masa durante el proceso y facilitan el uso adecuado del reactor evitando posibles accidentes en el laboratorio por el control inadecuado de variables como la temperatura y presión.

Verificación de fugas

Durante el desarrollo experimental se debe ejecutar la verificación de fugas una vez el reactor es cargado y cerrado con la cantidad de catalizador necesaria para llevar a cabo la reacción. Inicialmente, para desplazar el aire presente dentro del reactor después del cierre, se inyecta nitrógeno hasta una presión de 6 barg y se mantiene el reactor presurizado a esa presión para verificar fugas mayoritarias en el reactor inmediatamente, estas se identifican utilizando agua-jabón, la cual es aplicada en cada una de las partes y uniones del reactor.

Posteriormente, se elimina el contenido de nitrógeno en el interior del reactor purgándolo 3 veces consecutivas con hidrógeno y se procede a presurizar el reactor hasta la presión de operación y a temperatura ambiente durante al menos un periodo de dos veces el tiempo de reacción; en este paso se debe corroborar que la presión se mantenga constante o que esta no disminuya en más de un 10% su valor inicial, garantizando que no presencia de fugas. Si hay una pérdida de presión considerable se tiene que buscar la fuente que está generando dicha pérdida con ayuda de agua-jabón, cuando se ha identificado la fuga, se realizan los ajustes necesarios y se inicia un nuevo periodo de fugas.

Protocolo de secado y activación

Garantizado el periodo de fugas se procede a realizar el secado del catalizador, esto con el fin de eliminar el contenido de humedad presente en el mismo, para realizar el secado se purga el reactor tres veces seguidas con nitrógeno, luego se ajusta la presión a 6 barg y flujo mínimo constante (Nota aclaratoria: no habiendo un flujómetro a la salida del reactor, se garantizó este flujo mínimo por burbujeo en un recipiente de agua, aceptándose máximo una burbuja de gas por segundo aproximadamente). Finalmente, se procedió a regular la temperatura hasta 398K, condiciones que se mantuvieron durante 2h.

Finalizado el tiempo de secado, se inicia la etapa de activación del catalizador, para esto es necesario purgar tres veces el reactor con hidrógeno para eliminar la atmosfera de nitrógeno presente en su interior, luego se presuriza el reactor hasta 10 barg, seguidamente se sube la temperatura hasta 573K y se ajusta nuevamente la presión, si es el caso. Esta etapa tiene una duración de 5h. Transcurrido dicho tiempo se deja enfriar el reactor hasta la temperatura ambiente y por último se despresuriza.

Protocolo de arranque

Terminada la etapa de activación del catalizador se procede a alimentar el reactor por el colector de muestra líquida, con una mezcla de furfural e Isopropanol en cantidades definidas. El uso de la línea de muestreo permite evitar el desmonte y apertura del reactor, proceso que podría generar fugas, además garantiza que el catalizador tenga un mínimo contacto con el aire antes de la etapa de reacción. Con la adición de dichos reactivos se procede a ajustar las condiciones de operación. La primera variable que se debe ajustar es la presión seguida de la temperatura, para esto, primero se lleva a una presión menor y cercana a la de operación (25 barg, aproximadamente) luego se ajusta la temperatura de operación (373K) y se corrige la presión hasta la presión de estudio (30 barg de

H₂). La reacción se lleva a cabo durante 6h con una agitación de aprox. 1725 rpm para mitigar las limitaciones difusionales.

Protocolo de parada del reactor

Culminado el tiempo de reacción, se enfría el reactor hasta la temperatura ambiente, se despresuriza, se abre y se recolectan los productos de reacción para su posterior análisis.

1.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon tres tipos de catalizadores utilizando como soporte γ -alúmina bimodal (extrudos), monomodal (extrudos) y polvo. Se implementó un precursor de cloruro de paladio, para obtener catalizadores con diferentes concentraciones de paladio (1%p, 0.5%p, 0.1%p). Posteriormente, se caracterizaron con el fin de determinar el volumen, distribución de poro y el área específica por método BET. Esta actividad fue realizada en colaboración con la UCCS de la Universidad de Lille (Francia) bajo la responsabilidad del Dr. Mickael Capron.

1.3.1. Preparación

1.3.1.1. Soporte γ -Al₂O₃ Bimodal

El soporte γ -Al₂O₃ Bimodal (Alfa Aesar 43832) en forma de extrudos fue impregnado con una solución acuosa de PdCl₂ ($\geq 99.9\%$, Aldrich 520659) y HCl (34%v) [13] por el método de impregnación húmeda incipiente con las cantidades necesarias para, respectivamente, obtener 1%p 0.5%p y 0.1%p de Pd en el catalizador. Luego de la impregnación en flujo constante durante 5 h y 70°C [14],

los sólidos fueron roto-evaporados a 70°C en vacío, para posteriormente ser secados en una mufla a 100°C por 12h, y finalmente ser calcinados en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 300°C y conservados a esa temperatura por 4h [15].

1.3.1.2. Soporte γ -Al₂O₃ Monomodal

El soporte γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar 43855) en forma de extrudados, fue preparado de la misma manera que el soporte anterior.

1.3.1.3. Soporte γ -Al₂O₃

El soporte γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar 39812) en forma de polvo, fue impregnado con una solución acuosa de PdCl₂ ($\geq 99.9\%$, Aldrich 520659) y HCl (34%), por el método de impregnación húmeda incipiente con las cantidades necesarias para obtener 1%, 0.5%p y 0.1%p de Pd en el catalizador. Luego de la impregnación en flujo constante durante 5 h y 70°C, las soluciones obtenidas fueron roto-evaporadas a 70°C en vacío y posteriormente, secadas en una mufla a 100°C por 12h. Finalmente las pastas obtenidas fueron maceradas hasta un polvo regular y posteriormente calcinadas en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 300°C y conservados a esa temperatura por 4h.

1.3.2. Caracterización

Para la determinación de las isotermas de adsorción-desorción de N₂, distribución de tamaño y volumen de poro, así como el área específica por método BET para todos los soportes y catalizadores, fue utilizado el equipo Micromeritics TriStar II Surface Area and porosimetry.

1.4. PRUEBAS CATALÍTICAS

1.4.1. Preliminares

Con el fin de comprobar la reproducibilidad de la metodología implementada, se ejecutaron dos pruebas iniciales, HF2 y HF4, a las mismas condiciones (100°C-4g-8h) de la muestra PENTANO13-1 tomada de la tesis de grado de Sarmiento y Galvis [12]. Se realizó la comparación tomando en cuenta la relación de área (RA) del furfuril alcohol (producto mayoritario) obtenido en cada una de estas, es decir el área de furfuril alcohol con respecto a la suma de las áreas de los productos mayoritarios (2-metilfurano, furfuril alcohol).

Cabe aclarar que el catalizador utilizado para estas pruebas está compuesto de 11%p Cu soportado sobre γ -Al₂O₃; que corresponde al catalizador estudiado en la tesis anterior mientras que en esta investigación se evaluarán catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃.

1.4.2. Material utilizado

Para el desarrollo del estudio se utilizó furfural (99%p) marca Sigma-Aldrich y 2-propanol (99.5%v) de Panreac.

Durante la reacción química el furfural fue hidrogenado manteniendo las condiciones de temperatura, presión, tiempo de reacción, cantidad de catalizador y solvente. Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch Parr Instrument de alta presión (serie 4563) de 600 mL equipado de un agitador magnético de velocidad constante (1725 rpm) y un controlador de temperatura PID (TCN4L Autonics).

1.4.3. Condiciones de operación y cantidad de catalizador

Durante cada una de las pruebas experimentales se utilizaron 4g de catalizador, un tiempo de reacción de 6h, presión de 30barg y una temperatura de operación de 373 K.

1.5. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

1.5.1. Análisis cromatográfico

Los productos fueron analizados cualitativa y cuantitativamente por comparación de los picos obtenidos mediante GC-FID (7890A, Agilent Instruments) y GC-MS (7890A, Agilent Instruments). En ambos casos se empleó la columna capilar HP-5MS de 30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m, con Helio como gas portador. El método de cromatografía se detalla a continuación:

- ✓ Horno, tiempo de equilibrio 0.5 minutos, máxima temperatura 300°C. Programa, 30°C durante 3 minutos, rampa de 5°C/min hasta 250°C, tiempo total 47 min.
- ✓ Inyector: temperatura 250°C, modo Split relación 150:1, flujo constante 0,9 ml/min, flujo de purga 3ml/min.

1.5.2. Método de cuantificación

El análisis cuantitativo se realizó a partir de los factores de respuesta relativos (RRF), estos dependen de una sustancia de referencia y del número de carbonos efectivos (ECN) de cada compuesto. Los últimos fueron calculados de acuerdo a la literatura [17]. Cada uno de los RRF (Ver Anexo 1) fue determinado a través de la Ecuación 1. Como sustancia de referencia, se usó fenol patrón externo (SUPELCO).

$$RRF_{compuesto\ i} = \frac{(ECN_{compuesto\ ref})(PM_{compuesto\ i})}{(PM_{compuesto\ ref})(ECN_{compuesto\ i})} \quad (1)$$

1.5.3. Rendimiento y selectividad

El cálculo del rendimiento se realizó utilizando la relación entre la masa obtenida de producto en la reacción con respecto a la masa cargada de reactivo (furfural), como se observa en la Ecuación 2.

$$\% \text{ Rendimiento}_p = \frac{\text{masa de producto}}{\text{masa de reactivo}} \times 100 \quad (2)$$

Para el cálculo de la selectividad se utilizó la relación molar entre los productos de interés, tal y como se muestra en la Ecuación 3.

$$\% \text{ Selectividad}_{a-b} = \frac{\text{moles de producto}_a}{\text{moles de producto}_b} \quad (3)$$

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1. PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR

Los datos y el cierre de balance para las pruebas de reproducibilidad realizadas se muestran en la Tabla 1. Los resultados muestran una desviación estándar de 0,002, lo que significa que los valores obtenidos se concentran alrededor de la media.

Tabla 1. Resultados prueba de reproducibilidad.

Prueba	Furfurilalcohol (RA)	Cierre de balance [%]
HF2	0,99447	10,36
HF4	0,99650	7,39
PENTANO 13-1	0,99965	No reportado
Desviación estándar	0,002	

2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La forma de las isotermas de adsorción está relacionada con la estructura interna del material sometido al análisis (adsorbato). Las Figuras 3, 4 y 5 muestran las isotermas de adsorción/desorción obtenidas para los soportes estudiados (γ -Al₂O₃ bimodal, γ -Al₂O₃ monomodal y γ -Al₂O₃ en polvo) con o sin Pd soportado a diferentes concentraciones, respectivamente. Los dos primeros exhiben isotermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, mientras que la última, muestra isotermas tipo II.

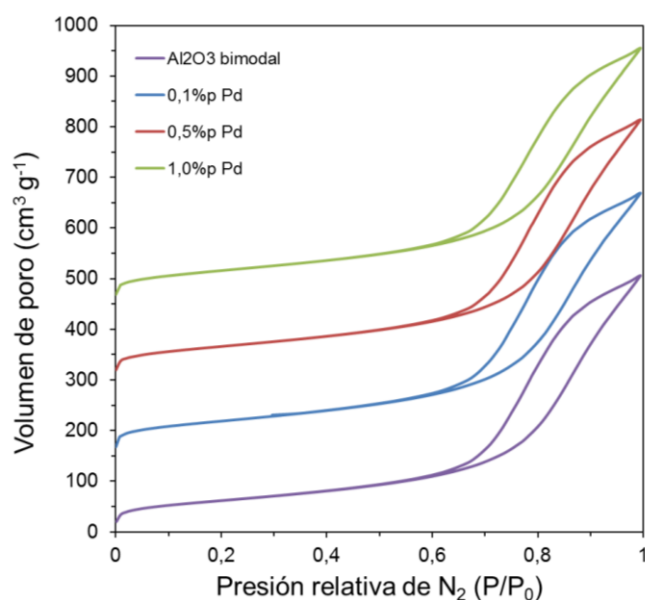


Figura 3. Curvas de adsorción-desorción de N₂ catalizadores Al₂O₃ bimodal.

Los catalizadores de alúmina bimodal presentaron curvas características de sólidos mesoporosos, aunque se esperaba encontrar igualmente macroporos; de acuerdo con el análisis entregado por el proveedor (Ver Anexo 3). La razón de esta incertidumbre en la medida está ligada al equipo de adsorción utilizado para

las mediciones, el cual utiliza un rango de presiones relativas (P/P_0) con valor máximo cercano a 1, imposibilitando la medida de macroporos que sólo pueden ser llenados a presiones relativas mayores a la unidad.

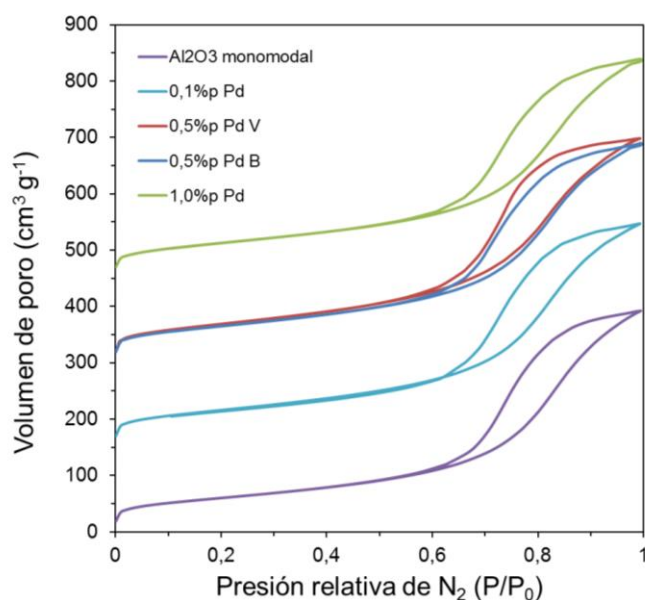


Figura 4. Curvas de adsorción-desorción de N_2 catalizadores Al_2O_3 monomodal.

Los catalizadores de alúmina monomodal (ver Figura 4), es decir con un solo tipo mayoritario de poros, presentaron curvas características de sólidos mesoporosos y los catalizadores de alúmina en polvo (ver Figura 5) presentaron curvas características de sólidos no porosos.

Es importante decir que en todos los casos las isotermas de los catalizadores se mantuvieron fieles a la isoterma original del soporte, lo que significa que aún después de la impregnación y subsecuente calcinación de los precursores de Pd, se mantuvo la naturaleza del sólido.

Las correspondientes características texturales de los catalizadores se muestran en la Tabla 2. Los valores obtenidos de volumen y diámetro medio de poro, y área superficial BET para los soportes, son cercanos a los suministrados por el

proveedor de los mismos, excepto en el caso de la alúmina bimodal pero esto debido al método de caracterización. Como se puede observar en la tabla el área superficial BET disminuye progresivamente con el aumento en la cantidad de paladio, esto ha sido reportado por Vargas y sus colaboradores [21], en catalizadores de cobre soportados en sílice SBA-15 y preparados con el mismo método. Además se notan ligeras variaciones en el diámetro de poro, mostrando una disminución en comparación con el soporte original, lo que podría deberse a que las especies de PdO obstruyen algunas entradas de los poros.

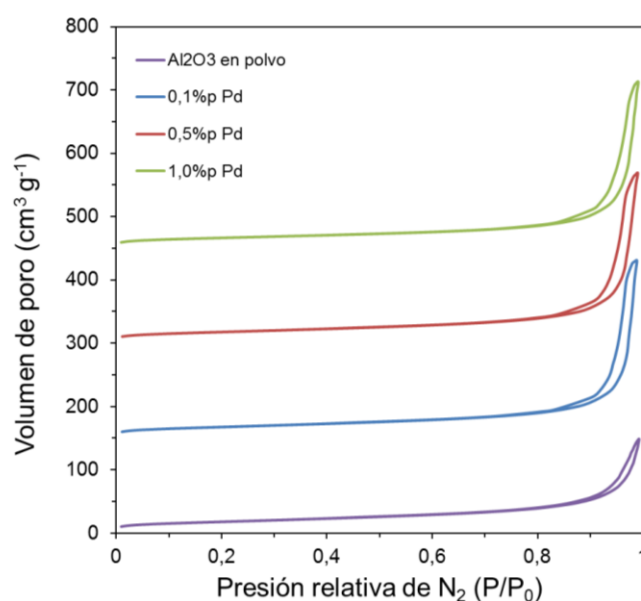


Figura 5. Curvas de adsorción-desorción de N₂ catalizadores Al₂O₃ en polvo.

Tabla 2. Área superficial por BET (m²/g), volumen de poros (mL/g) y diámetro de poros BJH (Å) para soportes y catalizadores.

		%p Pd	BET (m ² /g)	Vp (mL/g)	BJH Dp (Å)
Serie γ-Al₂O₃ Bimodal (Alfa Aesar 43832)	Soporte	0	222	0,782*	98,299*
	JAL5C300A	0,1	248	0,803*	94,473*
	JAL4C300A	0,5	239	0,795*	98,003*
	JAL3C300A	1	238	0,792*	96,488*

Serie	Soporte	0	216	0,607	82,214
γ-Al₂O₃ Monomodal	JAL8C300A	0,1	238	0,658	79,591
(Alfa Aesar 43855)	JAL7C300AB	0,5	235	0,643	78,179
	JAL7C300AV	0,5	249	0,664	74,757
	JAL6C300A	1	227	0,64	80,084
Serie	Soporte	0	64	-	-
γ-Al₂O₃ en polvo	JAL11C300A	0,1	63	-	-
(Alfa Aesar 39812)	JAL10C300A	0,5	63	-	-
	JAL9C300A	1	58	-	-
* Valores que corresponde solo a los mesoporos					

2.3. PRUEBAS CATALÍTICAS

Para la realización de las pruebas se utilizaron 4ml de furfural mezclados con 80ml de 2-propanol usado como disolvente. Con el fin de evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados, se realizaron en total nueve corridas experimentales usando las condiciones de operación presentadas en el ítem 1.4. El nombre de cada prueba se relaciona en la Tabla 3 con el sistema catalítico usado. Todos los cierres de balance de masa mostraron pérdidas inferiores al diez por ciento.

Tabla 3. Condiciones de reacción pruebas experimentales.

Prueba	Catalizador	Tipo de soporte
JAL5C300A (0,1 %p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Bimodal
JAL4C300A (0,5 %p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Bimodal
JAL3C300A (1,0%p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Bimodal
JAL8C300A (0,1%p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Monomodal
JAL7C300A (0,5 %p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Monomodal
JAL6C300A (1,0 %p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Monomodal
JAL11C300A (0,1 %p Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Polvo
JAL10C300A (0.5 %Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Polvo
JAL9C300A (1%Pd)	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Polvo

2.3.1. Sobre la conversión de furfural

La Figura 6 presenta los resultados obtenidos en cuanto a conversión para los catalizadores, en función de la distribución de poros del soporte y carga de paladio. Como se observa en la figura los catalizadores preparados con γ - Al_2O_3 en polvo presentaron las más bajas conversiones. Por el contrario, las mejores conversiones están asociadas al soporte bimodal, en concordancia con lo teóricamente demostrado por Levenspiel [18], quien asegura que el catalizador bimodal puede garantizar una alta eficiencia de difusión, debido a que los micro y mesoporos son capaces de acomodar selectivamente las moléculas huésped, mientras que macroporos adicionales reducen las limitaciones de transporte y mejoran la accesibilidad de una molécula a los sitios activos.

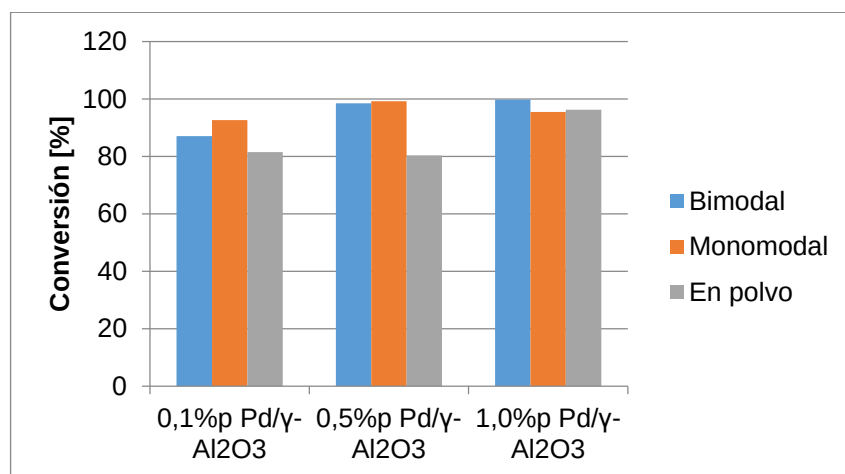


Figura 6. Conversión de furfural en función de %p Pd y distribución de poros del soporte.

El soporte de alúmina monomodal presenta mesoporos, que son capaces de acomodar selectivamente las moléculas huésped, y aunque no tiene macroporos

mantiene valores de área superficial y volumen de poro altos, cercanos a los de la alúmina bimodal, lo que explica su buena actividad catalítica.

La actividad catalítica de los catalizadores en polvo es menor asociada seguramente a su menor área superficial, sin embargo, se observa que ésta no disminuye cuando se aumenta la cantidad de paladio y parece contrariamente aumentar, como no sucede con los otros dos soportes. Es posiblemente que, en el caso del catalizador e polvo esta menor actividad a bajas cantidades de paladio se ve compensada a altas concentraciones con la reducción de las limitaciones de difusión interna, gracias al diminuto tamaño de partícula, permitiendo un mejor acceso sobre todos los sitios metálicos disponibles.

Por otro lado, se observa que los catalizadores en forma de extrudados, presentan un límite de conversión para una carga de sitios metálicos de 0,5%p; asociado seguramente a una limitación en la actividad catalítica de estos. En efecto, los resultados evidencian que, aunque existe un aumento de la cantidad de Pd y por tanto de sitios metálicos para la reacción, parece ser que existen limitaciones difusionales que limitan el acceso a todos los sitios disponibles y por lo tanto, no se logra aumentar la conversión como es deseado.

2.3.2. Rendimientos en función de cantidad de paladio y distribución de poro

La Figura 7 muestra el rendimiento de los productos obtenidos para los catalizadores con 1%p Pd. Se observa que el uso de diferentes tipos de soporte afecta la distribución de los productos obtenidos. Para los catalizadores a 1%p Pd se observa una producción mayoritaria de furfuril alcohol (FA) y 2-isopropoximetilfurano (2-IMF); el primero proveniente de la hidrogenación directa del furfural y el último de la eterificación de FA al reaccionar con el solvente (2-propanol).

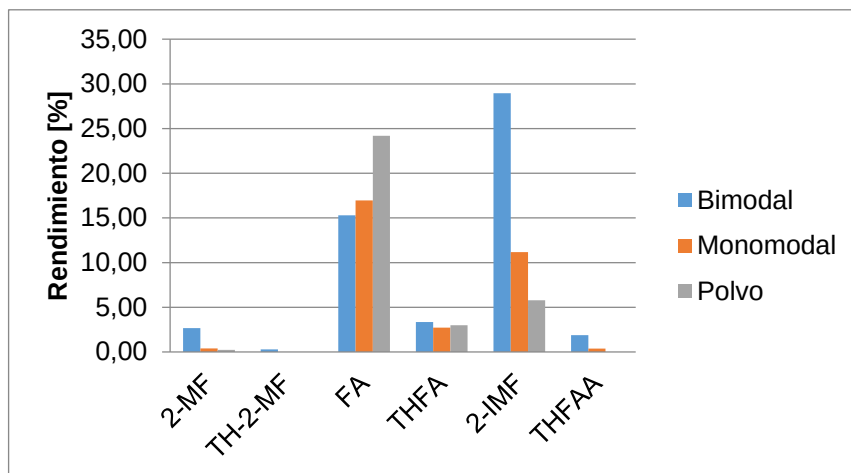


Figura 7. Rendimiento catalizadores 1%p Pd/ γ -Al₂O₃.

La reacción del furfural con el solvente ya fue reportada anteriormente, de hecho, por ejemplo, en reacciones de hidrogenación de furfural con catalizadores metálicos, el agua como solvente favorece la transformación de furfural a ciclopentanona según Hronec y Fulajtavorá [16]. Sin embargo este producto se aleja de las rutas de reacción mostrada en la Figura 1. Por otro lado, en el caso del uso del 2-propanol se conoce que favorece la producción de tetrahydrofurfuril alcohol (THFA) y furfuril alcohol [12]; compuestos buscados en este estudio, y según Vetere [10], este último puede reaccionar con el 2-propanol para producir 2-isopropoxymetilfurano como se muestra igualmente en este estudio.

Además, se puede decir que la distribución de tamaños de poros y área específica BET juegan un papel fundamental sobre la eterificación del FA, ya que si observamos los resultados de la Figura 7, se observa que la alúmina bimodal, quien presenta además de mesoporos, macroporos, permite obtener mayor producción de 2-isopropoximetilfurano. Esto puede deberse a que los macroporos pueden estar facilitando la movilidad de las moléculas reactantes y del producto final más fácilmente que en un catalizador conteniendo solo mesoporos.

Los catalizadores con mesoporos favorecen la producción en mayor cantidad de FA y una menor producción de 2-IMF, siendo más selectivo a este producto, el

catalizador en polvo, debido posiblemente a su baja área superficial BET con respecto a los otros dos catalizadores.

La Figura 8 presenta el rendimiento de los productos obtenidos para los catalizadores con 0,5%p Pd. De acuerdo con los resultados presentados en la figura y comparados con los de la Figura 7 se puede deducir que al disminuir la cantidad de Pd, para el caso del soporte de alúmina bimodal, se obtiene una disminución drástica de la producción de 2-IMF y un aumento considerable de la cantidad de FA. También se observa un ligero aumento en la obtención de THFA, y una disminución de 2-MF.

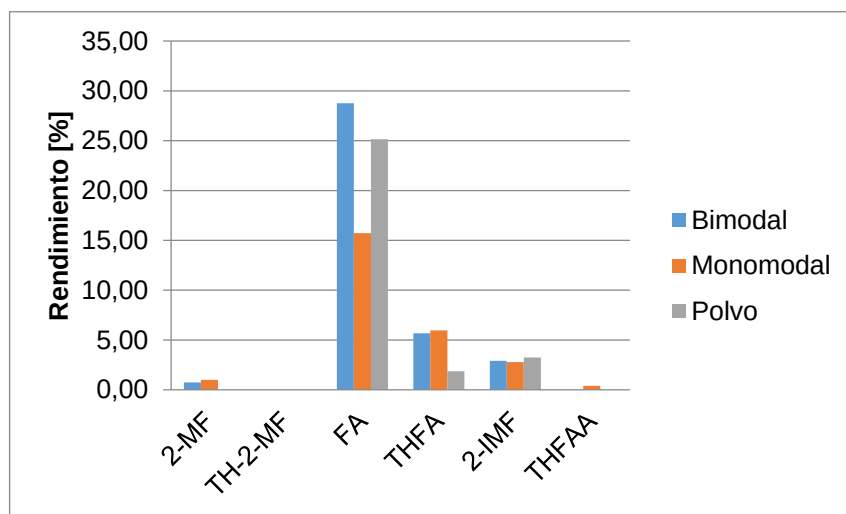


Figura 8. Rendimiento catalizadores 0,5%p Pd/ γ -Al₂O₃.

Para el caso de la alúmina monomodal, la producción de FA es ligeramente inferior que la observada a 1%Pd, al igual que la producción de 2-IMF (efecto similar al observado en el caso de la alúmina bimodal). Por otro lado se observa, un aumento en la cantidad de THFA y otros productos minoritarios como 2-MF y THFAA.

Para la alúmina en polvo hay una disminución de los productos minoritarios y un ligero aumento en la formación de FA, 2-IMF y THFA.

Esto conlleva a suponer que la disminución de los sitios metálicos limita las reacciones que podrían darse a partir del FA, obteniéndose por lo tanto una mayor selectividad hacia este producto. Tendencia que se confirma con los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a 0,1%Pd mostrados en la Figura 9.

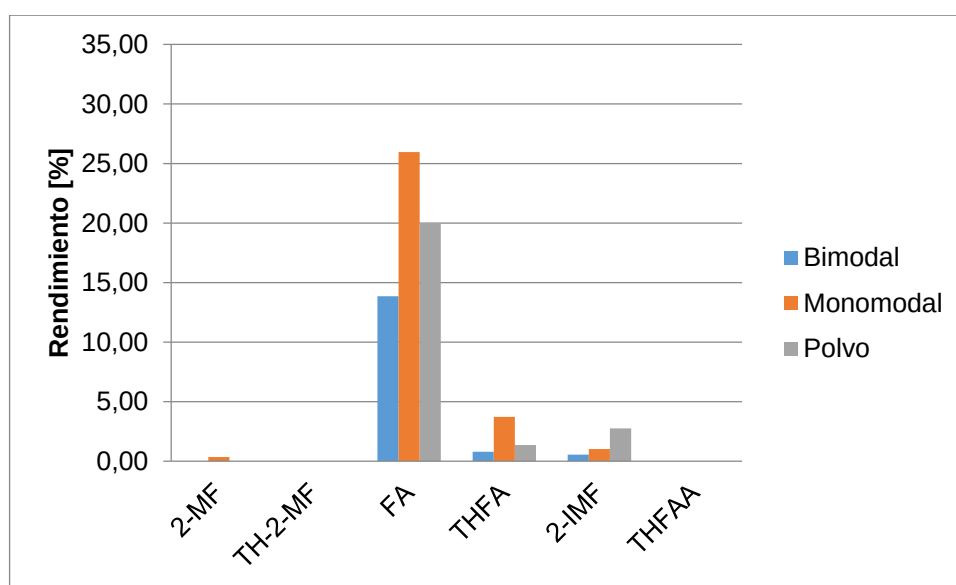


Figura 9. Rendimiento catalizadores 0,1%p Pd/ γ -Al₂O₃.

Cuando se disminuye el contenido de paladio (0.1%p) a los catalizadores el comportamiento tiene como ruta preferencial la formación de FA, existiendo igualmente una disminución a la formación de THFA y 2-IMF. Además de ello, en estas condiciones no se evidencia la presencia de THFAA, indicando que igualmente la hidrogenación del anillo también se ve limitada por la baja cantidad de sitios metálicos.

2.3.3. Ruta de reacción propuesta

En resumen, la conversión de furfural sobre los catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ estudiados puede describirse en dos rutas principales: (i) hidrogenación a furfuryl alcohol que subsecuentemente toma dos rutas más (a) hidrogenación a tetrahydrofurfuryl alcohol y este a su vez puede reaccionar con acetona producto de la deshidrogenación del 2-propanol y producir tetrahydrofurfuryl alcohol acetato, (b) eterificación a 2-isopropoxy-metilfurano por reacción con el solvente (2-propanol), y (ii) hidrogenación/deshidratación a 2-metilfurano quien al ser hidrogenado produce tetrahidrometilfurano. La Figura 10 presenta gráficamente el posible mecanismo de reacción propuesto a partir de los resultados obtenidos.

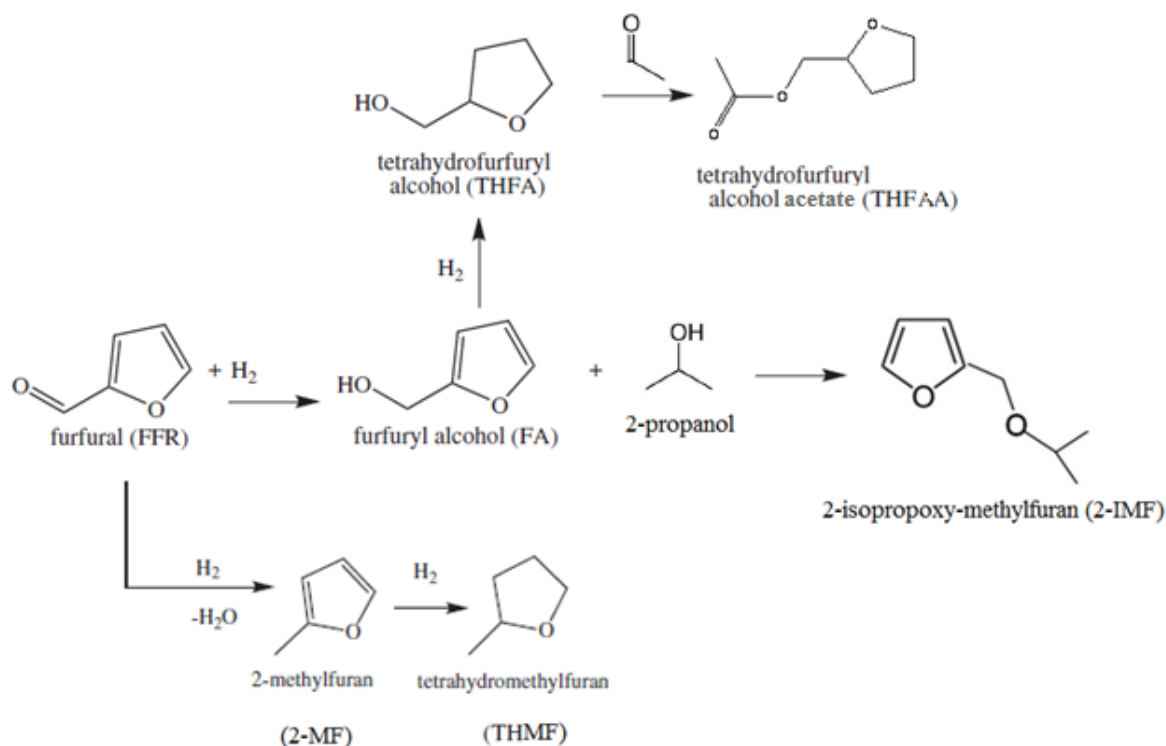


Figura 10. Mecanismo de reacción para la hidrogenación de Furfural.

A pesar de que, según la literatura, una de las características principales de los catalizadores de Pd en la reacción de hidrogenación de furfural, es favorecer la ruta de descarbonilación ya que afecta directamente el anillo furánico [20], en este caso es importante decir que para ningún catalizador se evidenció la presencia de furano; producto primario de esta ruta (ver Figura 1).

2.3.4. Selectividad

Los resultados de selectividad se muestran en la Tabla 4, el análisis respectivo se hace de acuerdo al mecanismo de reacciones propuesto anteriormente.

Tabla 4. Selectividad de productos según el mecanismo de reacción de deshidrogenación propuesto para cada catalizador estudiado.

Contenido de metal	Soporte	Selectividad		
		FA/2-MF	2-IMF/THFA	2-IMF/THFAA
1,0%p Pd	Bimodal	4,8	6,3	15,8
	Monomodal	36,7	3,0	30,4
	Polvo	84,3	1,4	(no THFAA)
0,5%p Pd	Bimodal	32,9	0,4	(no THFAA)
	Monomodal	13,2	0,3	7,2
	Polvo	(no 2-MF)	1,3	(no THFAA)
0,1%p Pd	Bimodal	(no 2-MF)	0,5	(no THFAA)
	Monomodal	62,0	0,2	(no THFAA)
	Polvo	(no 2-MF)	1,5	(no THFAA)

Como se observa en la Tabla 4, para todos los catalizadores hay una preferencia hacia la ruta de hidrogenación de furfural a furfuril alcohol (FA) en comparación con la ruta de hidrogenación/deshidratación a 2-metilfurano (2-MF). Incluso al disminuir el contenido de Pd se observa que para los catalizadores con soporte bimodal y en polvo no hay producción de 2-MF.

En cuanto a la preferencia entre las rutas posteriores a la hidrogenación a FA, se nota que para los catalizadores bimodal y monomodal la preferencia hacia la reacción de eterificación, cuyo producto es 2-isopropoxy-metilfurano (2-IMF), se favorece únicamente con el contenido de 1%p Pd, con cargas más bajas se ve favorecida la hidrogenación a tetrahidrofurfuril alcohol (THFA). Sin embargo, para el catalizador en polvo se mantiene favorecida la reacción de eterificación a 2-IMF independiente del contenido de Pd.

Finalmente se destaca la preferencia de la ruta de producción de 2-IMF por sobre la de acetalización de THFA a tetrahidrofurfuril alcohol acetato (THFAA), incluso este último sólo se produce en mínimas cantidades a altas cargas de Pd en los catalizadores con soporte bimodal y monomodal.

Esto indica que las reacciones de eterificación y acetalización podrían estarse produciendo debido a la presencia de sitios ácidos, como ha sido reportado por Rojas, Guerra y Murcia [11] los sitios ácidos son proporcionados por el soporte que adsorbe los iones Cl^- provenientes del precursor de paladio (PdCl_2) utilizado.

Además según lo reportado por Lee y Gulari [22] este cloro residual podría tener efectos no solo en las características ácido base del soporte de alúmina, sino también efectos electrónicos sobre el paladio, y provocar la estabilización de pequeñas islas de PdO.

Así para el caso de los soportes de alúmina bimodal y monomodal en forma de extrudos esto se traduce en que a mayor de paladio también habrá una mayor presencia de iones Cl^- en su superficie por lo que la acidez del soporte aumentará. Mientras que para los catalizadores de alúmina en polvo, se podría plantear que mantienen una dispersión similar debido al efecto de los clústeres de PdO que pueden formarse, por lo que se evidencia una selectividad hacia 2-IMF con variaciones mínimas entre los diferentes contenidos de paladio.

3. CONCLUSIONES

La hidrogenación de furfural usando catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ a diferentes cargas de Pd mostró una alta conversión para todos los casos. Para el soporte bimodal y monomodal se observó una tendencia de aumento lineal de la actividad catalítica con el aumento en el %p Pd hasta cierto valor, mientras que para el soporte polvo se observó un comportamiento de aumento constante alcanzando para altos valores de %Pd, conversiones similares a las obtenidas con los otros dos soportes.

La distribución de tamaño de poros juega un papel importante en la selectividad ya que en el caso de catalizadores soportados en alúmina con distribución bimodal que presenta meso y macroporos se favorece significativamente la producción de 2-IMF, mientras que para los soportados en alúmina monomodal que esencialmente presenta mesoporos se favorece la producción de FA. Por otro lado, Los catalizadores soportados en alúmina en polvo son, al igual que la alúmina monomodal más selectivos a FA.

Al igual que la distribución de poros, la cantidad de sitios metálicos incide sobre la selectividad en la reacción, un aumento en la cantidad de paladio propicia la hidrogenación hacia FA pero trae consigo por efecto del precursor, un aumento en los sitios ácidos quienes a su vez permiten las reacciones de eterificación y acetalización, lo que ha llevado a proponer un nuevo mecanismo de reacción en el cual estas se incluyan.

4. RECOMENDACIONES

Si bien en este estudio se analizó un amplio número de variables, queda abierta la posibilidad de evaluar otras tantas más, es por esto que se hacen las siguientes recomendaciones:

- ✓ Implementar diferentes métodos de preparación de catalizadores, en los que se incluya el pretratamiento realizado a los mismos y el uso de distintos precursores, todo esto con el fin de analizar el efecto sobre la reacción.
- ✓ Estudiar el efecto del tiempo que dura la reacción en la distribución de los productos.
- ✓ Considerar el estudio de la concentración de furfural en la solución utilizada para la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

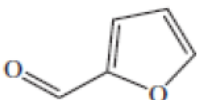
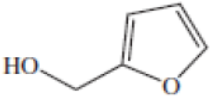
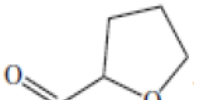
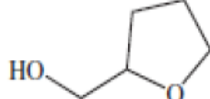
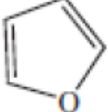
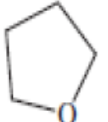
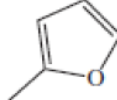
- [1] Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.
- [2] Allinger. N; Jhonson. C; Lebel. N. *Química Orgánica*. Editorial Reverté S.A. 2 Edición. España. 1986. (1068-1069).
- [3] Tong, X., Ma, Y. and LI, Y., Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catal. A: Gen*, 385, pp. 1-13, 2010.
- [4] Moreau, C., Belgacem, M. and Gandini, A., Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis*, 27, pp.11-30, 2004.
- [5] Nagaraja, B.M., Siva Kumar, V., Shasikala, V., Padmasri. A.H., Sreedhar. B. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catal. Comm*, 4, 287- 293, 2003.
- [6] Wu. J., Shen, Y., Liu. C., Wang, H., Geng, C., Zhang. Z. Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu–Ca/SiO₂ catalyst, *Catal. Comm.*, 6, 633–637, 2005
- [7] Reyes, P., Rojas. H. Hydrogenation of citral over Pt and Pt-Fe catalysts, *React. Kinet. Catal.*, 88, 363-371, 2006.
- [8] Singh. U.K., Vannice. M.A. Kinetics of liquid phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts-a review. *Appl. Catal. A.*, 213, 1-24, 2006.
- [9] M.A. Vannice. *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer. 2006.

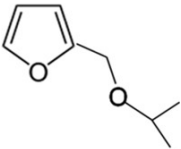
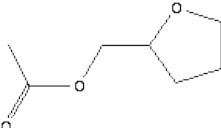
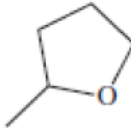
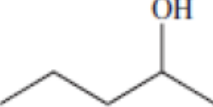
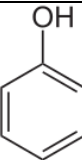
- [10] Vetere, V., Merlo, A. B., Ruggera, J. F., & Casella, M. L. (2010). Transition metal-based bimetallic catalysts for the chemoselective hydrogenation of furfuraldehyde. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(5), 914-920.
- [11] Rojas, H. A., Guerra, G. B., Murcia, J. J., & Nuñez, P. R. (2007). Obtención de alcohol furfurílico a partir de furfural sobre catalizadores de platino soportado. *Scientia et Technica*, 4(36).
- [12] Jenifer Sarmiento, Noel Galvis. Estudio de la hidrogenación catalítica en fase líquida de furfural utilizando catalizadores de Cu y Pd. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. (2010) 45–48.
- [13] Cr. Contescu, M.I. Vass, *Appl. Catal.* 33 (1987) 259.
- [14] C. Cristiani, G. Groppi, G. Airoldi, P. Forzatti. *Studies in Surface Science and Catalysis* 118 (1998) 119–126.
- [15] V.G. Baldovino-Medrano, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 301 (2009) 127–133.
- [16] Hronec, Milan. Fulajtavorá, Katarina. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. *Fuel* 89 (2010) 2697–2702.
- [17] Scanlon, J.T., Wills, D.E. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *J. Chromatogr. Sci.* 23 (1985) 333–340.
- [18] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, third ed., Wiley, 1999 (Capítulo 18)
- [19] Sitthisa, S., & Resasco, D. E. (2011). Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni. *Catalysis letters*, 141(6), 784-791.

- [20] Sitthisa, Surapas. Sooknoi, Tawan. MA, Yuguang. Balbuena, Perla B. and Resasco, Daniel E. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2011:277: p. 1–13
- [21] Vargas-Hernández, D., Rubio-Caballero, J. M., Santamaría-González, J., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J. M., Pérez-Cruz, M. A., ... & Maireles-Torres, P. (2014). Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383, 106-113.
- [22] Lee, Y. W., & Gulari, E. (2004). Improved performance of NO_x reduction by H₂ and CO over a Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperatures under lean-burn conditions. *Catalysis Communications*, 5(9), 499-504.

ANEXOS

ANEXO A. NUMERO EFECTIVO DE CARBONOS (ECN) Y FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS (RRF)

Compuesto	Estructura	Peso molecular	ECN	RRF _{Fenol}
Furfural		96,08	2,8	2,19
Furfuril alcohol		98,1	3,2	1,95
Tetrahidrofurfural		100,12	3	2,13
Tetrahidrofurfuril alcohol		102,13	3,4	1,92
Furano		68,07	2,8	1,55
Tetrahidrofurano		72,11	3	1,53
Butanol		74,12	3,5	1,35
2-metilfurano		82,1	3,8	1,38

2-isopropoxy- metifurano		140,18	5,8	1,54
Tetrahidro-2- furanmetanol acetato		144,17	4	2,30
Tetrahidrometilfura no		86,13	4	1,37
Pentan-2-ol		88,15	4,25	1,32
Fenol (Referencia)		94,11	6	-

ANEXO B. MONTAJE EXPERIMENTAL



ANEXO C. ESPECIFICACIONES DADAS POR EL PROVEEDOR SOBRE LOS SOPORTES

43832

Aluminum oxide, gamma-phase, catalyst support, high surface area, bimodal

MDL MFCD00003424 EINECS: 215-691-6

No regulado para transporte

Propiedades químicas

Formulario: 1/8" pellets

Aplicaciones

S.A. 255m²/g, median pore 70 micron and 5000Å, total pore volume 1.14cc/g, packing density 0.395kg/L

Otras referencias

Harmonized Tariff Code 2818.20

Riesgo y seguridad

TSCA: Sí

43855

Aluminum oxide, catalyst support, high surface area

MDL MFCD00003424 EINECS: 215-691-6

No regulado para transporte

Propiedades químicas

Formulario: 1/8" Pellets

Observaciones

gamma-alumina, S.A. 220 m²/g, medium pore diameter 70 Å, total pore volume 0.62cc/g

Otras referencias

Harmonized Tariff Code 2818.20

Riesgo y seguridad

TSCA: Sí

39812

Aluminum oxide, gamma-phase, 99.97% (metals basis)

CAS 1344-28-1

MDL MFCD00003424

EINECS: 215-691-6

No regulado para transporte

Propiedades químicas

Fórmula: Al_2O_3

Formulario: 3 Micron APS Powder, S.A.
80-120m²/g

Peso de la fórmula: 101.96

Otras referencias

Merck: 14,356

Harmonized Tariff Code 2818.20

Riesgo y seguridad

TSCA: Sí