

Carles Sunyol Ocón

**ÚS DE CATALITZADORS DE NÍQUEL
PER L'OBTENCIÓ D'ALCOHOL
TETRAHIDROFURFURÍLIC A PARTIR DE
FURFURAL**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit per la Dra. Pilar Salagre Carnero

Grau en Química



**UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI**

Tarragona

2017

Contingut

1	Abstract	4
2	Introducció	5
2.1	Furfural i biomassa	5
2.2	El tetrahidrofurfuril alcohol	6
2.2.1	Reaccions potencialment involucrades en la conversió de furfural	7
2.2.2	Propietats àcides/bàsiques	9
3	Objectiu	9
4	Fonaments	10
4.1	El níquel i la catàlisi heterogènia ⁹	10
4.1.1	Adsorció i quimisorció ⁹	10
4.1.2	Metalls de transició com a catalitzadors ⁹	11
4.2	El suport. Característiques de les argiles	12
4.2.1	La montmoril·lonita ¹⁰	13
5	Part experimental	14
5.1	Reactius i materials comercials	14
5.2	Suports. Modificacions de les argiles comercials	15
5.2.1	Modificació àcida	16
5.2.2	Modificació bàsica	16
5.3	Preparació dels catalitzadors	16
5.4	Tècniques de caracterització	18
5.4.1	Capacitat d'intercanvi catiònic (CEC) i Espectroscòpia UV/Vis	18
5.4.2	Anàlisi termogravimètric (TGA). Número de centres àcids	19
5.4.3	Fisorció de nitrogen. Àrea superficial ^{11,15}	20
5.4.4	Espectroscòpia FT-IR ¹⁵	21
5.4.5	Microscòpia electrònica de transmissió (TEM) ¹⁵	22
5.4.6	Difracció de raigs X	22
5.5	Test catalític	23
5.5.1	Anàlisi de productes per cromatografia de gasos (GC)	24
6	Resultats i discussió	27
6.1	Caracterització dels suports	27
6.2	Caracterització dels precursors catalítics	32
6.3	Caracterització dels catalitzadors	35
6.4	Test catalític	36
7	Generació de residus i aspectes econòmics	39
8	Conclusions	41
9	Bibliografia	43

1 Abstract

Nickel catalysts supported on mesoporous clays have been prepared and characterized for the transformation of furfural from biomass to tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) in order to obtain products of interest. Likewise, clays have been modified by introducing acidity – ammonium exchange and calcination- and basicity – magnesium oxide impregnation-. Catalytic activity has also been tested. Samples were characterized by N₂ physisorption, UV-Visible spectroscopy, FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-Ray diffraction and transmission electron microscopy. Catalyst formed by MK-10 clay covered by magnesium oxide and 40% of nickel show high conversion, higher than 99%, and 97% of THFA selectivity.

2 Introducció

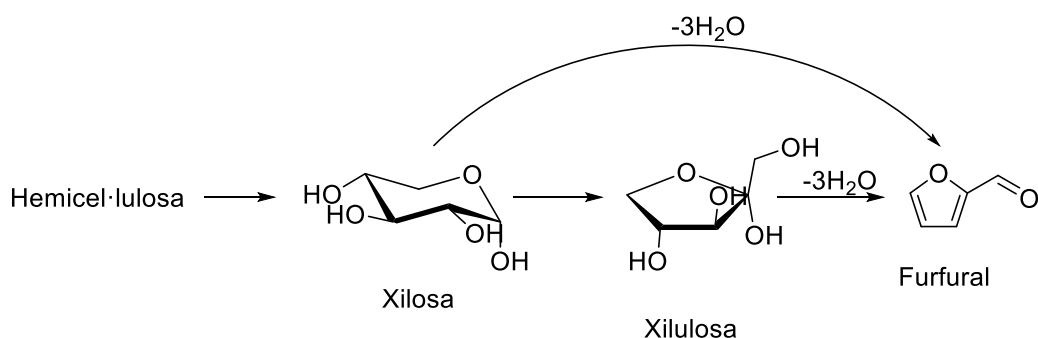
La producció de combustibles i productes químics a partir de la biomassa, altrament conegut com biorefineria, ha estat el centre d'atenció per haver plantejat un canvi en la producció basada en el petroli. En general es podria dir que la biomassa és una mescla complexa de compostos polimèrics amb diversos components en petites quantitats, així que la biorefineria és el nexa per extraure els compostos i aïllar-los via fermentació o conversió. A la vegada, aquests compostos són després convertits en molècules *target*, les quals seran la base per les indústries petroquímiques per sintetitzar altres compostos: aquestes poden ser etilè, propilè, benzè, toluè i xilè. No obstant això, avui en dia la producció de compostos a partir de biomassa segueix sent un repte per obtenir altes conversions per obtenir un gran interval de productes *diana*.¹

Una d'aquestes molècules és el furfural. La reducció de furfural sobre catalitzadors heterogenis és la manera més simple de transformar compostos oxigenats. No obstant això, el procés pot involucrar molts tipus de reacció com, per exemple, la hidrogenació de l'enllaç C=O, dels C=C, hidrogenòlisi dels C-O, dissociació entre carbonis i polimerització. Les reaccions d'hidrogenació són molt importants per aquells compostos aldehids α , β -insaturats. Una nova disposició dels enllaços i una hidrogenòlisi dels enllaços C-O poden originar productes d'interès com la ciclopentanona o l'1,5-pentadiol.¹

2.1 Furfural i biomassa

El nom de furfural deriva del llatí (furfur significa segó de cereals) i és el nom comercial d'un aldehyd heterocíclic de la sèrie furànica. Va ser descobert per *Dobereiner* el 1832 quan intentava obtenir àcid fòrmic per reacció de sucre i àcid sulfúric en presència de diòxid de manganès. Feta la reacció, observà que la solució resultant contenia gotes d'un oli groguenc, al qual li donà el nom d'oli de formiga. El 1837, *Emmet* aconseguí obtenir el mateix oli que *Dobereiner* al preparar àcid fòrmic a partir de sucre i va pensar que seria igualment possible produir-lo a partir de matèries vegetals. Efectivament *Stenhouse* va aconseguir sintetitzar aquest oli el 1840, utilitzant grans i teguments de morenc i civada. Després d'aïllar-lo va arribar a la següent fórmula empírica: $C_5H_4O_2$. Aquesta fórmula va ser corroborada per *Fownes* el 1845 i se la va denominar furfural. El 1877, la companyia Bayer proposà la fórmula estructural del furfural, la qual, després de lleugeres modificacions, correspon a la que coneixem actualment.²

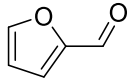
El furfural es produeix a partir de sucres via deshidratació catalitzada per àcids. La matèria prima per obtenir-lo és la xilosa, que és un dels components principals de l'hemicel·lulosa. La producció d'aquest compost arreu del món és de l'ordre de 10^5 tones per any, i s'obté bàsicament dels residus de l'agricultura, com les panotxes de blat de moro, closques de civada, closques d'ametlla o closques d'avellana.



Esquema 1. Obtenció de furfural a partir de l'hemicel·lulosa¹

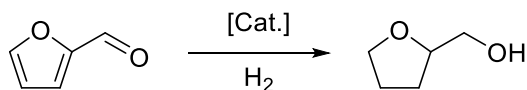
El furfural és una molècula orgànica amb un alt grau d'oxidació en comparació amb la majoria dels productes petroquímics. A més, els furans són coneguts per ser tòxics per la majoria de microorganismes. En conseqüència, la conversió de furfural gairebé sempre involucra una reducció catalítica¹, on és d'especial importància l'obtenció de diols com a monòmers en la producció de polímers, com polièsters i poliuretans.

Taula 1. Dades bàsiques del furfural

 FURFURAL	
Fórmula molecular	C ₅ H ₄ O ₂
Número CAS	98-01-1
Aparença	Oli incolor
Densitat	1,16 g/cm ³
Punt d'ebullició	162°C

2.2 El tetrahidrofurfuril alcohol

No obstant això, el pas de furfural a diols (i en especial l'1,5-pentadiol) no es duu a terme de manera directa, sinó que hi ha un intermedi de reacció, el tetrahidrofurfuril alcohol o alcohol tetrahidrofurfurilic (a partir d'ara, THFA). El THFA és producte de la reducció de furfural, i s'utilitza generalment com a dissolvent, tot i que és perjudicial pel medi ambient.³



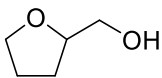
Esquema 2. Transformació de furfural a THFA

La hidrogenòlisi del THFA sobre certs catalitzadors pot donar 1,5-pentadiol que, com s'ha comentat abans, és útil per la producció de certs polímers^{3,4}. Per això, la importància de la producció de THFA del furfural està creixent ràpidament.

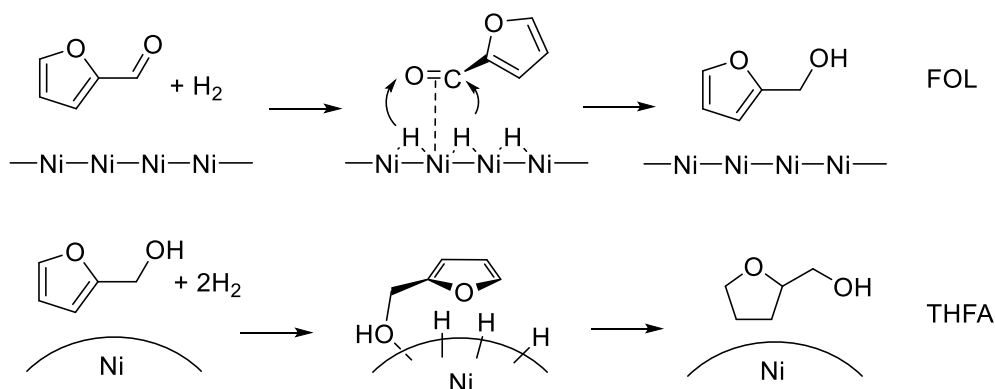
La manera tradicional de produir tetrahidrofurfuril alcohol és en dues etapes a partir de furfural via furfuril alcohol (FOL) com a intermedi de la reacció⁵, i es pot dur a terme en fase gas o en fase líquida. En aquest treball es proposa l'ús de catalitzadors de níquel suportats en argiles per dur a terme aquesta reacció en fase líquida. La majoria de mètodes per suportar metalls són la impregnació i la deposició-precipitació⁴, i tot i que hi ha més dispersió fent servir l'últim mètode esmentat, s'ha optat per l'ús de la

impregnació, ja que el de deposició-precipitació aporta més interaccions del metall amb el suport, la qual cosa també afecta a l'activitat catalítica de les partícules del metall⁶, i a més, és ràpid i senzill.

Taula 2. Dades bàsiques del THFA

	
ALCOHOL TETRAHIDROFURFURÍLIC	
Fórmula molecular	C ₅ H ₁₀ O ₂
Número CAS	97-99-4
Aparença	Líquid incolor
Densitat	1,054 g/cm ³
Punt d'ebullició	178°C

Nakagawa, Nakazawa, Watanabe i Tomishige³ proposen que el mecanisme de reacció (esquema 3) passa per una forta adsorció del furfural per l'enllaç CO (η^2 -C,O) que s'ataca per dos àtoms d'hidrogen prèviament adsorbits, de manera que s'acaba obtenint el FOL. Per arribar al THFA, el grup -CH₂OH del furfuril alcohol s'adsorbeix sobre la superfície del níquel. El pas limitant de la velocitat de reacció seria la hidrogenació de l'anell, que acaba produint el THFA.

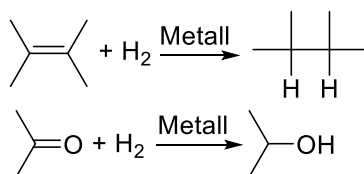


Esquema 3. Proposta de mecanisme de reacció per obtenció de THFA a partir de furfural via FOL.

2.2.1 Reaccions potencialment involucrades en la conversió de furfural

Hidrogenació

És la reacció fonamental en atmosferes reductores. El furfural posseeix enllaços sp² C=C i C=O, pel que els dos poden ser hidrogenats amb els catalitzadors adequats. Els productes d'hidrogenació principals són el furfuril alcohol (FOL) i tetrahidrofurfuril alcohol (THFA). El procés es duu a terme sobre superfícies de catalitzadors metàl·lics. Sobre els centres metàl·lics actius s'adsorbeixen les molècules d'H₂ per formar espècies d'hidrogen actives, que ataquen al doble enllaç del substrat adsorbit a la superfície del catalitzador. Els metalls típics per aquest procés són nobles (Cu, Ni, Co), tot i que dissenyar-los per aconseguir un control de l'activitat al C=O i C=C és un dels aspectes més importants a tenir en compte.

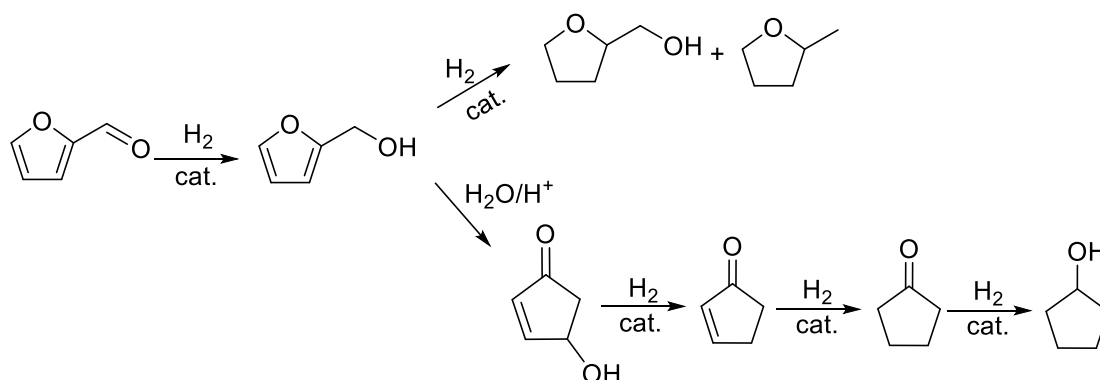


Esquema 4. Hidrogenació de dobles enllaços C=C i C=O.

Reordenaments

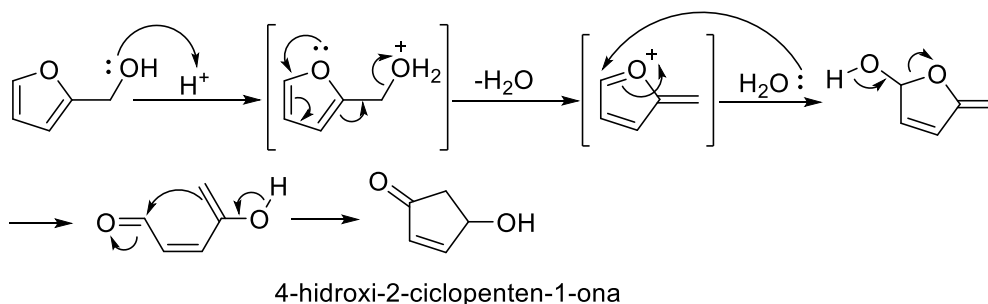
Aquestes reaccions són típiques de compostos furànics. Una de les més importants a tenir en compte és la formació de ciclopentanona i ciclopentanol, que serien subproductes de la reacció. Es produeixen amb catalitzadors heterogenis sota hidrogen en solucions aquoses neutres.

En un article publicat a la revista Green Chemistry⁷ es proposa la ruta que hauria de seguir el furfural per l'obtenció dels dos compostos, i això passa per una molècula intermèdia, el HCP (4-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona).



Esquema 5. Etapes per la formació de productes i subproductes.

Com bé mostra l'esquema 5 mitjançant un catalitzador i medi reductor es pot obtenir el producte desitjat, però els subproductes no es formen gràcies a la presència d'un catalitzador: només els fa falta un medi aquós -que justament és el medi de reacció d'aquest treball-. La pregunta que es pot fer és, com es duu a terme el reordenament? Segons O. Reiser, P. Kreitmeier i K. Ulbrich⁸ la reacció s'activa per catàlisi àcida del furfural alcohol (FOL).



Esquema 6. Mecanisme proposat per la formació d'HCP.

L'activació àcida, tot i que l'aigua no està acidificada, pot venir de les pròpies argiles - que incorporen protons interlaminars-. Altrament la reacció no es podria dur a terme amb només aigua.

2.2.2 Propietats àcides/bàsiques

Com s'ha comentat en apartats anteriors, una catàlisi àcida pot afavorir els reordenaments -reaccions no desitjades-. Per tant, normalment s'evita fer servir condicions molt àcides o suports molt àcids si es vol obtenir una conversió selectiva. No obstant això, quan l'anell ja està hidrogenat (i per tant, si es vol arribar a obtenir el diol), les condicions àcides han de ser més suaus.⁵

En conseqüència, s'ha investigat poder fer servir aquesta reacció en condicions bàsiques, ja que s'espera que la basicitat modifiqui l'activitat catalítica per evitar reaccions secundàries, tot i que aquesta ha de ser suau. Això és el que van realitzar Y. Yang et al.: modificar el suport introduint-hi metalls alcalins i alcalinoterris⁵, essent un catalitzador de Ni/Ba-Al₂O₃ el que major selectivitat a THFA i conversió de furfural aporta (99% i >99%, respectivament).

En aquest treball es realitzaran diverses proves catalítiques amb i sense metalls alcalinoterris (en aquest cas només magnesi) i s'extrauran conclusions sobre els resultats en funció de l'acidesa o basicitat dels suports.

3 Objectiu

L'objectiu principal és estudiar la conversió catalítica del furfural a tetrahidrofurfuril alcohol en fase aquosa mitjançant catalitzadors heterogenis formats per una argila tipus montmoril·lonita com a suport i una fase activa de níquel metàl·lic.

Arran de la proposta principal es determinen diversos objectius específics:

- ✓ Preparar catalitzadors amb suports d'argiles comercials i argiles modificades, així com diferents continguts de la fase metàl·lica, que formaran el següent conjunt:
 - ✓ Montmoril·lonita MK-10 i Montmoril·lonita amb pilars d'alúmina com argiles comercials.
 - ✓ Modificacions de les anteriors argiles mitjançant bescanvi iònic amb NH₄⁺ i posterior calcinació per l'obtenció d'acidesa de Brønsted, o bé per impregnació amb una sal de magnesi i posterior calcinació per formar MgO i tenir propietats bàsiques: (H⁺-MK-10, H⁺-MPillared, MgO/MK-10 i MgO/MPillared).
 - ✓ Argiles comercials i modificades impregnades amb diferents % de níquel (15, 30 i 40% de Ni).
- ✓ Caracteritzar els catalitzadors emprant les següents tècniques:
 - ✓ Fisisorció de nitrogen
 - ✓ Anàlisi termogravimètrica (TGA)
 - ✓ Difracció de Raigs X (XRD)
 - ✓ Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)
 - ✓ Espectroscòpia FT-IR
 - ✓ Espectroscòpia UV-Visible
- ✓ Avaluar la conversió del furfural i la selectivitat a tetrahidrofurfuril alcohol.
- ✓ Relacionar les característiques dels catalitzador amb l'activitat catalítica resultant.

4 Fonaments

4.1 El níquel i la catàlisi heterogènia⁹

Un catalitzador és una substància que incrementa la velocitat d'una reacció química que s'aproxima a l'equilibri i no es consumeix en el procés. Per aquest motiu, un catalitzador afecta a la cinètica de la reacció a través d'un mecanisme de reacció alternatiu que té una energia d'activació menor, però no pot influir a la termodinàmica que governa aquest equilibri.

L'ús d'un catalitzador insoluble, sòlid i no volàtil per a reaccions en fase líquida té molts avantatges:

- i) La pèrdua del catalitzador és mínima
- ii) No contamina significativament els productes de la reacció
- iii) Es separa fàcilment dels productes de reacció

Com que sovint els catalitzadors heterogenis han d'operar a altes temperatures, molts d'ells són inorgànics o necessiten d'un material refractari (és a dir, que tenen un alt punt de fusió) com un òxid de metall, sovint alumina (Al_2O_3). En alguns casos especials la fase activa del catalitzador és líquida a la temperatura de reacció i és necessari un suport refractari.

Tot i que s'acaba de donar una definició molt general que emfatitza l'acceleració de la reacció per arribar a l'equilibri, la *selectivitat* d'un catalitzador és gairebé tant o més important que l'activitat catalítica. Un catalitzador no selectiu pot accelerar reaccions no desitjades i possiblement inclús més que la reacció objectiu. Amb tot, la catàlisi heterogènia només pot ocórrer quan al menys un dels reactius s'adsorbeix a la superfície del sòlid que actua com a catalitzador. L'habilitat dels sòlids per adsorbir molècules és degut a la presència d'atraccions electrostàtiques o capacitat de formar enllaços febles a la superfície del sòlid cristal·lí. Hi ha moltes tècniques que permeten caracteritzar les superfícies i la capacitat d'adsorció a nivell atòmic. Les que es faran servir en aquest treball són la difracció de raigs X (XRD), l'espectroscòpia d'infraroig (IR) i la microscòpia de transmissió electrònica (TEM).

4.1.1 Adsorció i quimisorció⁹

Per a que es produeixi la interacció entre els centres actius de la superfície d'un sòlid i els reactius és necessari que hi hagi un cert apropament. La interacció química es durà a terme si la distància entre ambdós és baixa, a distància curta. A més distància les interaccions són més febles i es parla de *fisisorció*.

A la figura 1 s'observa el pou de potencial d'adsorció de l'hidrogen al níquel. No hi ha energia d'activació per la fisisorció, però la transició a un estat *quimisorbit* (és a dir, en què l'enllaç H-H es trenca a favor de dos Ni-H) es pot dur a terme superant la barrera d'energia d'activació E_a .

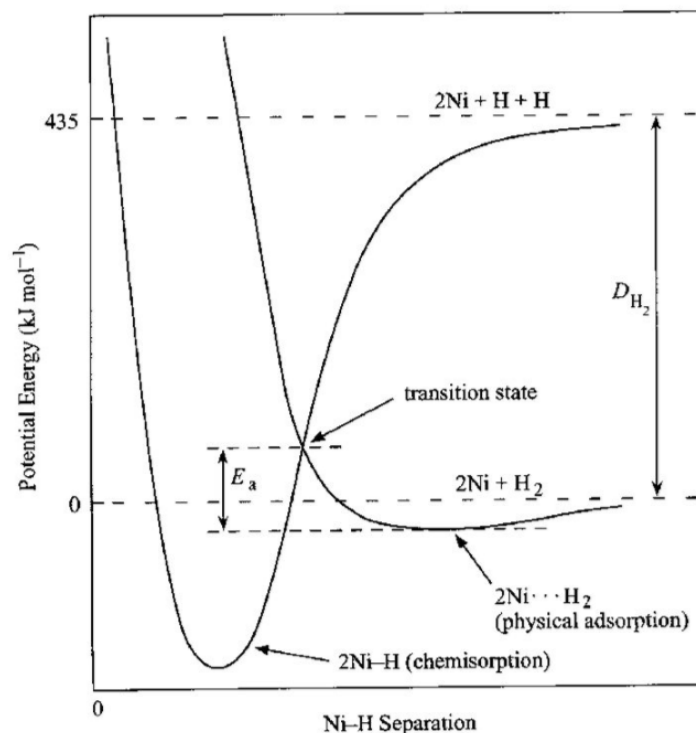
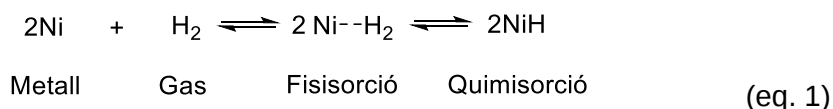


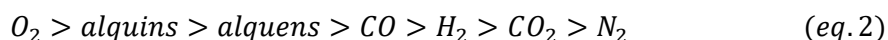
Figura 1. Corba d'adsorció de l'hidrogen al níquel

Aquesta barrera per separar l'enllaç d'hidrogen sembla a ser petita comparada amb l'energia d'atomització de $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ per l'hidrogen gas. Aquesta és la clau per l'activació de l' H_2 en superfícies de níquel: l'enllaç fort H-H es trenca amb una petita aportació d'energia.



4.1.2 Metalls de transició com a catalitzadors⁹

Els catalitzadors metàl·lics estan normalment associats amb les reaccions d'hidrogenació (o deshidrogenació), com el catalitzador de Fe per la reacció de Haber o la hidrogenació amb níquel d'olis vegetals per fer margarina o productes similars. També participen en processos redox. En general, la seqüència de la força d'unió de la quimisorció és normalment (eq.2):



La interacció química (quimisorció) entre el metall de transició i una d'aquestes molècules es produeix per donació d'electrons d'aquestes molècules a vacants de les bandes d'energia de l'enllaç metàl·lic i per retrodonació d'electrons de les bandes cap a orbitals no enllaçants o antienllaçants de les molècules. Quan aquesta interacció és molt forta aleshores esdevé un enverinament del catalitzador. En tot cas, la força de les interaccions amb les molècules augmenta quan es va de dreta a esquerra i de baix cap a dalt de la taula periòdica a la zona dels metalls de transició. El resultat és que els grups dels metalls de Sc, Ti, V, Cr i Mn generalment interactuen tant fort, inclús amb el nitrogen, que inevitablement s'acaben enverinant pels seus adsorbats.

Aquestes forces relatives a la quimisorció permeten fer prediccions simples per saber quin és el millor metall per a reaccions específiques. Així, ens podríem preguntar quin seria el millor en el nostre cas. S'ha de triar un metall que activi l'H₂ adequadament -això vol dir Co, Rh, Ir, Ni, Pd o Pt. A la pràctica, el níquel és el menys car de tots. D'altra banda, per aconseguir una gran eficiència catalítica s'han de dispersar sobre un suport porós, com per exemple una argila, i obtenir una àrea superficial màxima.

4.2 El suport. Característiques de les argiles

Les argiles són silicats laminars (fil·losilicats) de partícules de mida inferior a 4 µm que es produeixen per desgast de les roques formades d'aluminosilicats. Els minerals d'argila es poden dividir en dues classes segons l'estructura: si les làmines estan formades per unitats tetraèdriques (SiO₄⁴⁻) i octaèdriques [AlO_n(OH)_(6-n)⁽³⁺ⁿ⁾⁻] o [MgO_n(OH)_(6-n)⁽⁴⁺ⁿ⁾⁻] (format T-O); i les que la capa octaèdrica està entre dues capes de tetraèdres (format T-O-T) (per exemple, les miques, com la moscovita, o les esmectites). Dins de la família de les esmectites cal destacar la montmoril·lonita, l'hectorita i la saponita. Les esmectites són les úniques que tenen capacitat d'intercanvi de cations i capacitat de "swelling" (inflar-se).

Aquestes propietats, juntament amb la seva àrea superficial gran (poden arribar fins als 800 m²/g) fan que les esmectites puguin actuar com a intercanviadors de cations, absorbents (per exemple, aigua o per decolorar líquids orgànics) i com a catalitzadors o suports catalítics. Les argiles es poden modificar per millorar les seves aplicacions, com ara la seva utilització com a catalitzadors selectius⁹.

Argiles amb pilars

No obstant, si les argiles són escalfades a temperatures per sobre els 150°C perden aigua, acidesa de Brönsted i les làmines acaben col·lapsant entre sí. Per prevenir aquest fenomen es recorre a la creació de pilars interlaminars, és a dir, introduir unitats moleculars voluminoses que uneixen el sostre i la base de l'espai de làmines consecutives (veure figura 2). Els polihidroxí cations, amb una posterior calcinació, formaran els pilars que seran molt resistents a la temperatura, mantenint les capes de l'argila separades en absència d'un solvent fins a temperatures elevades⁹.

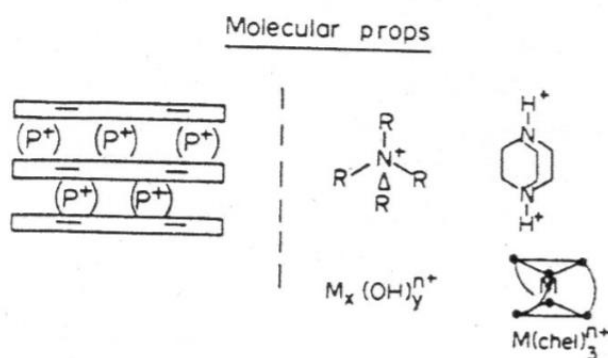


Figura 2. (Esquerra) Representació esquemàtica d'una argila intercalada amb cations voluminosos precursors dels pilars. Els precursors (P+) poden ser un ió d'alquilamoní, un catió d'amina bicíclic, un quelat o un hidròxid de metall. Les regions que queden entre els pilars defineixen els porus per afavorir l'accés a l'adsorció i possible catàlisi de molècules orgàniques.

Les primeres esmectites intercalades es van obtenir fa més de 50 anys per Barrer i MacLeod quan van utilitzar ions de tetraalquilamoní per introduir porositat en la

montmoril·lonita. Ara, hi ha un nou interès en elles al veure que la mida del porus es pot fer major que les zeolites. A més, variant la mida del pilar o de l'espai entre pilars, o ambdós, pot ajustar el volum de porus per a que s'adapti a reaccions particulars. Les argiles amb pilars ofereixen noves possibilitats a la catàlisi per molècules grans, com les que es troben als crus residuals de petroli.

4.2.1 La montmoril·lonita¹⁰

La montmoril·lonita és un tipus d'esmeclita. Les montmoril·lonites són zeolites a les que se les ha substituït parcialment l'alumini per magnesi. La fórmula general és $M_{x/n}^{n+} \cdot yH_2O[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$ on la x màxima és d'1.2. A la figura 3 es pot observar amb més deteniment la seva estructura.

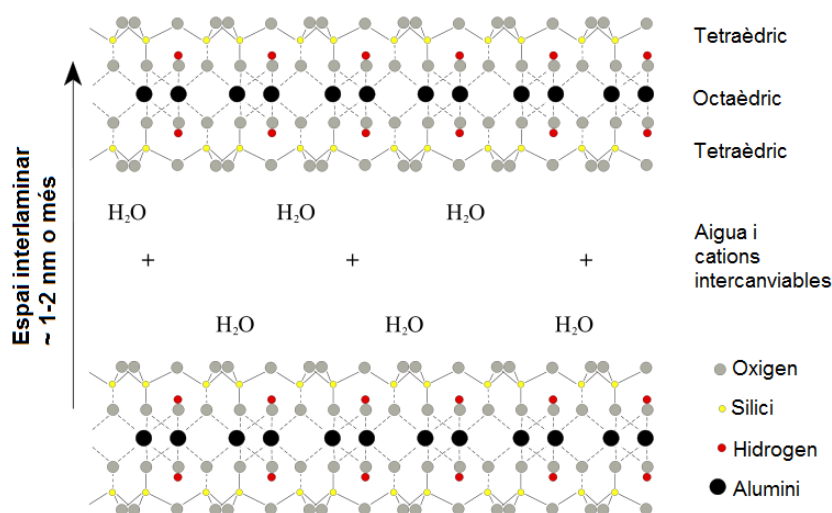


Figura 3. Estructura laminar de la montmoril·lonita.

En aquest projecte s'ha utilitzat una montmoril·lonita K-10 que deriva de la montmoril·lonita natural a la qual se li ha aplicat un tractament àcid. Aquest tractament produeix desaluminació de l'argila i crea porositat addicional, un fet que fa augmentar la superfície disponible. També s'ha fet servir una montmoril·lonita amb pilars (MPillared), que en l'espai interlaminar conté pilars d'òxid d'alumini que uneixen les làmines.

5 Part experimental

5.1 Reactius i materials comercials

Tots els materials i reactius comercials que s'han fet servir en aquest treball es troben a les taules 3 i 4 següents:

Taula 3. Argiles comercials.

Argila	Número CAS	Casa comercial	Toxicitat	Manipulació
MK-10	1318-93-0	Sigma-Aldrich	-	Portar guants, ulleres de seguretat i filtre de respiració
M-Pillared	139264-83-3	Fluka (Sigma-Aldrich)		Portar guants, ulleres de seguretat i filtre de respiració

Taula 4. Altres reactius emprats.

Reactius	Número CAS	Casa comercial	Toxicitat	Manipulació
Copper (II) chloride dihydrate	10125-13-0	Prolabo		Ulleres de seguretat i guants. Molt corrosiu
Ethylendiamine	107-15-3	Sigma-Aldrich		Ulleres de seguretat, guants i vitrina. Pot causar reacció al·lèrgica a la pell
Nickel (II) nitrate hexahydrate	13478-00-7	Sigma-Aldrich		Ulleres, guants i vitrina. Pot causar càncer

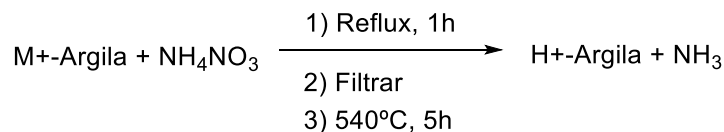
Magnesium nitrate hexahydrate	13446-18-9	Sigma-Aldrich	-	Ulleres de seguretat i guants
Furfural	98-01-1	Sigma-Aldrich		Bata, ulleres de seguretat i vitrina. Possible causant de càncer
Tetrahydrofurfuril alcohol	97-99-4	ACROS Organics		Ulleres de seguretat i guants
1-Butanol	71-36-3	SDS		Bata, ulleres de seguretat i vitrina. Prova vertigen si s'inhala
Ammonium nitrate	6484-52-2	Carlo Erba Reagents		Explosiu si s'escalfa molt. Portar ulleres de seguretat i guants
Cyclopentanol	96-41-3	Alfa Aesar		Ulleres de seguretat i guants
Cyclopentanone	120-92-3	Alfa Aesar		Ulleres de seguretat i guants
Cyclohexylamine	108-91-8	Aldrich		Ulleres de seguretat, guants i vitrina

5.2 Suports. Modificacions de les argiles comercials

Les argiles emprades són la MK-10 i la M-Aluminum Pillared Clay (d'ara en endavant, MPillared). A banda, s'han realitzat diversos processos per modificar-les per tal de comprovar l'efecte de les propietats àcides i bàsiques del suport sobre l'activitat catalítica dels catalitzadors. A continuació es detallen les etapes que s'han dut a terme.

5.2.1 Modificació àcida

Per tal d'obtenir la major quantitat de centres àcids possibles es realitzarà un bescanvi iònic dels cations interlaminar amb una sal amònica i una posterior calcinació per obtenir argiles protonades. El procediment es duu a terme a reflux seguint l'esquema següent¹¹:



Esquema 7. Reacció de bescanvi/calcinació emprada.

Primerament es prepara una solució aquosa 100 ml NH_4NO_3 1M i s'afegeix en un matràs de fons rodó que conté 2 g de l'argila. Es munta un sistema de reflux pel qual la solució s'hi mantindrà 1 hora a 100°C . Passat aquest temps es filtra la solució al buit amb una placa porosa i es renta quatre vegades amb aigua destil·lada. A continuació s'asseca a l'estufa a 85°C i posteriorment es calcina a 540°C durant 5h. D'aquesta manera s'aconsegueix l'argila protonada, que manté el color blanc de la precursora.

5.2.2 Modificació bàsica

Normalment s'eviten les condicions i/o suports àcids en reaccions de furfural a un producte específic, ja que es poden donar moltes reaccions secundàries. No obstant això, hi ha pocs estudis que duguin a terme la reacció en condicions bàsiques, però sí que s'ha comprovat que fer servir suports lleugerament bàsics modifica l'activitat catalítica evitant reaccions no desitjades, com l'autocondensació aldòlica¹. Per tant, un intent de crear un suport amb propietats bàsiques passa per afegir òxid de magnesi abans de la impregnació amb la fase activa del catalitzador.

En primer lloc es prepara una solució etanòlica de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1M, que servirà per impregnar amb 18 ml mitjançant una bureta a 1g dels dos tipus de suport, respectivament, i s'afegeixen 7 ml més d'etanol per afavorir el total recobriment del sòlid. A continuació s'evapora el dissolvent mitjançant el rotavapor, s'asseca a l'estufa a 80°C i es calcina a 350°C durant 5 hores per obtenir l'òxid de magnesi suportat (sòlid beige). Tot seguit es segueix el procediment de l'apartat 5.3 per afegir el precursor de la fase activa.

5.3 Preparació dels catalitzadors

L'objectiu és impregnar el suport amb una sal del metall amb el que es vol realitzar la catàlisi. En primer lloc es prepara una dissolució etanòlica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M. En segon lloc, es pesa a la balança analítica 1g del suport en un matràs de fons rodó. A continuació, si es vol obtenir una concentració del 15% en níquel, s'omple una bureta de 10 ml de capacitat amb la solució etanòlica del nitrat de níquel i s'afegeixen 6 ml de la solució a velocitat constant al matràs on es troba el suport. En el cas que es vulgui obtenir un 30% o 40%, cal afegir 15 i 25 ml de la solució, respectivament. Finalment, s'afegeix un volum necessari d'etanol fins arribar a 25 ml de dissolució. Un cop dipositada la sal, no agitar la mescla i deixar-ho reposar uns minuts. Seguidament s'evapora el solvent mitjançant el rotavapor, i s'escalfa el producte resultant a l'estufa a

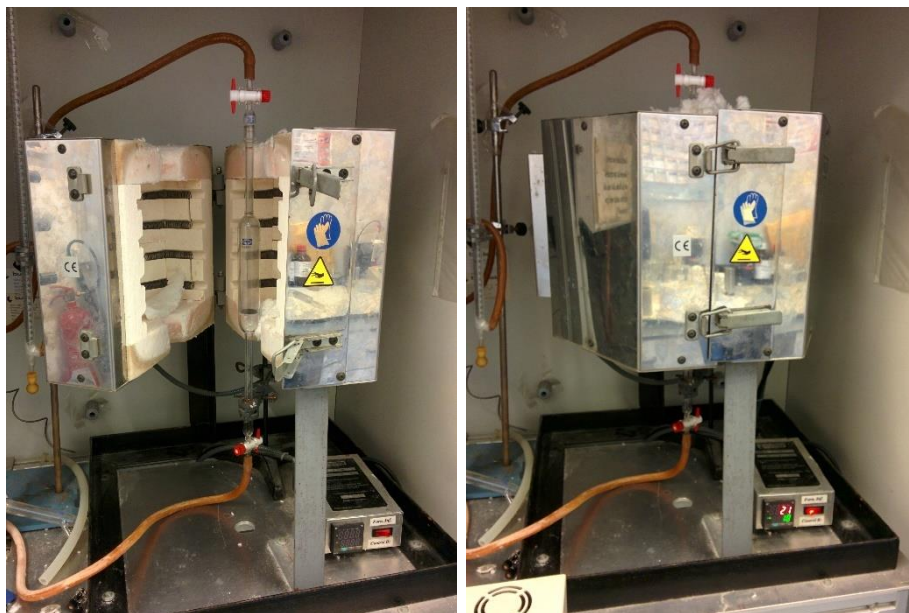
80°C durant 24h. El pas final és calcinar la mostra a la mufla a 450°C durant 5 hores per obtenir l'òxid de níquel.

Reducció dels precursors catalítics. Obtenció del catalitzadors.

La reducció es realitza sota flux d'hidrogen a 1.25 ml/s en un forn de forma isoterma a 350°C durant 6 hores. Per saber la quantitat de precursor que s'ha de d'emprar per la reducció, es parteix de la premissa de que es faran servir 600 mg de catalitzador en la reacció. Aleshores, cal saber la quantitat de NiO que hi hauria en aquests 600 mg i quina quantitat perduda d'oxigen es genera en la reducció per saber quina massa es reduirà. Per reduir les mostres de 15%, 30% i 40% de Ni cal pesar 620, 650 i 670 mg de precursor.

En el cas que el suport contingui magnesi no s'ha de tenir en compte la pèrdua de l'oxigen de l'òxid de magnesi, ja que a la temperatura programada no es redueix¹². Així doncs, només hi haurà pèrdua de massa relativa a l'òxid de níquel, igual que en el cas de que els suports no continguin MgO.

La reducció es produeix en un reactor tubular de llit fluïditzat. L'entrada de gas és per la part inferior, pel que les partícules es mantenen en un cicle de suspensió-caiguda constant, que permet que no s'aglomerin i l'hidrogen actuï sobre tota la mostra.



Imatge 1. (Esquerra) Preparació de la reducció amb el forn i el reactor tubular. (Dreta) Reducció en marxa.

El resultat de la reducció és un sòlid de color negre, i quan se li acosta un imant es pot comprovar que s'hi sent atret (perquè s'ha format una fase metàl·lica).

En total s'han preparat 16 tipus de catalitzadors en funció del percentatge de níquel que conté, el tipus d'argila emprada i si s'ha introduït algun tipus de modificació. El conjunt es mostra a la taula 5.

Taula 5. Conjunt de catalitzadors preparats. La nomenclatura descrita aquí és la que s'emprarà a la resta de tot el treball.

Connotació Catalitzador	%Ni	Suport	Modificació
Ni/MK-10 (15)	15	MK-10	×
Ni/MK-10 (30)	30	MK-10	×
Ni/MK-10 (40)	40	MK-10	×
Ni/MPillared (15)	15	MPillared	×
Ni/MPillared (30)	30	MPillared	×
Ni/MPillared (40)	40	MPillared	×
Ni/HMK-10 (15)	15	H-MK-10	Acidificació*
Ni/HMK-10 (30)	30	H-MK-10	Acidificació*
Ni/HMK-10 (40)	40	H-MK-10	Acidificació*
Ni/HMPillared (15)	15	H-MPillared	Acidificació*
Ni/HMPillared (30)	30	H-MPillared	Acidificació*
Ni/HMPillared (40)	40	H-MPillared	Acidificació*
Ni/MgO/MK-10 (15)	15	Impreg.-MK-10	Mg 30%**
Ni/MgO/MK-10 (40)	40	Impreg.-MK-10	Mg 30%**
Ni/MgO/MPillared (15)	15	Impreg-MPillared	Mg 30%**
Ni/MgO/MPillared (40)	40	Impreg-MPillared	Mg 30%**

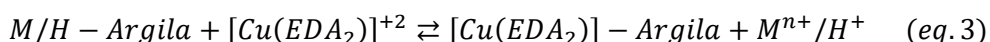
*Acidificació amb nitrat d'amoni i calcinació

*Impregnació amb nitrat de magnesi i calcinació

5.4 Tècniques de caracterització

5.4.1 Capacitat d'intercanvi catiònic (CEC) i Espectroscòpia UV/Vis

La capacitat d'intercanvi catiònic (CEC) dóna informació sobre el número de cations interlaminals intercanviables. La magnitud del CEC s'expressa en termes de miliequivalents de cations intercanviables per gram de mostra. Aquesta capacitat s'ha determinat seguint el mètode de Bergaya i Vayer¹³, que consisteix en l'intercanvi dels cations de la montmoril·lonita per un catió Cu^{2+} d'un complex de coure amb etilendiamina (EDA) (eq.3):



En primer lloc es prepara una solució 25 mL 0.01 M del complex de coure i a la solució restant se li afegeix 0'2 g de l'argila. Es deixa agitant magnèticament durant 2 hores i després es centrifuga dues vegades 5 minuts per separar l'argila de la solució. Amb l'ajuda d'una pipeta s'agafa el sobrenedant. Posteriorment es determina la concentració mitjançant espectroscòpia UV-Vis d'absorció a $\lambda=546$ nm i construint una recta patró a 0.002M, 0.007M, 0.008M i 0.009M del complex de Cu. S'ha calculat el CEC per mostres de montmoril·lonita K10 i Aluminum Pillared Clay.

L'absorbància es va analitzant fent servir un espectròmetre Shimadzu. La composició i la concentració de les espècies en dissolució poden ser determinades mitjançant la llei de Lamber-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{eq. 4})$$

On A és l'absorbància, ε el coeficient d'extinció molar, b l'amplada de la cubeta i c és la concentració del compost en la solució.

La recta de calibratge obtinguda ha estat:

$$y = 51.061x - 0.0031 \quad (\text{eq. 5})$$

$$R^2 = 0.9994$$

Les mostres a determinar d'MK10 i MPillared s'analitzen per tal d'interpol·lar a la recta de calibratge els valors d'absorbància obtinguts, amb la finalitat d'obtenir la concentració final de complex lliure que queda. A més absorbància, la mostra intercanvia menys cations.

Els càlculs s'han realitzat tenint en compte la diferència entre la quantitat inicial de complex i la final, que s'obté d'aïllar la recta. Seguidament, es troben els mols d'equivalents multiplicant la molaritat trobada pel volum de complex preparat. Sabem que el dèficit de càrrega de les làmines és de dues unitats es pot establir la relació 1 mol = 2 equivalents. El CEC es calcula de la següent manera (eq. 6):

$$CEC \text{ (meq/g)} = \frac{\text{equivalents}}{\text{grams mostra pesats}} \cdot 1000 \quad (\text{eq. 6})$$

5.4.2 Anàlisi termogravimètric (TGA). Número de centres àcids

El TGA és una tècnica que consisteix en observar diferències de pes degut a eliminació, oxidació o reducció d'espècies químiques a la mostra després d'aplicar-li un flux constant de gas (aire, O₂, N₂, H₂...). A partir de la representació de la variació de pes en funció de la temperatura (termograma) es poden identificar diverses etapes que tenen lloc durant el tractament.

El contingut d'acidesa serveix per determinar el número de centres àcids que presenta el catalitzador. D'acord amb les referències^{11,14}, el mètode involucra l'adsorció d'una molècula sonda bàsica al catalitzador que determina el nombre de llocs àcids capaços d'interaccionar amb la base després d'un tractament tèrmic a 250°C. Les mostres s'exposen a ciclohexilamina líquida a temperatura ambient i es deixa que s'evapori el líquid durant 24h. Després, es col·loquen a l'estufa a 80°C durant 4h per eliminar l'excés de ciclohexilamina i a 250°C durant 2 hores més per eliminar la ciclohexilamina fisisorbida. Posteriorment, la mostra s'analitza mitjançant anàlisi termogravimètric on s'observa una pèrdua de pes entre 280 i 450°C que correspon a la pèrdua de ciclohexilamina. Es pot calcular la quantitat de centres àcids tenint en compte l'equació número 7¹¹:

$$Acidesa = \frac{M1 - M2}{M2} \cdot \frac{1000}{99.18} \text{ mmols ciclohexilamina/g mostra} \quad (\text{eq. 7})$$

M1=% massa a 280°C; M2=%massa a 450°C; 1000= factor per obtenir mmol/g; 99.18= pes molecular de la ciclohexilamina

5.4.3 Fisisorció de nitrogen. Àrea superficial^{11,15}

Aquesta tècnica permet determinar l'àrea superficial i distribució de mida de porus d'un sòlid. Es basa en l'adsorció d'un gas, en aquest cas N_2 , a la superfície d'un sòlid. Les isoterms obtingudes (representació del volum de nitrogen fisisorbidat al sòlid respecte a la pressió relativa de nitrogen) corresponen al procés d'adsorció i desorció del gas al sòlid, produint-se fenòmens d'histeresi quan la isoterma d'adsorció no coincideix amb la de desorció. Els sòlids es poden classificar en funció del tipus d'isoterms que presenten sis grups diferents:

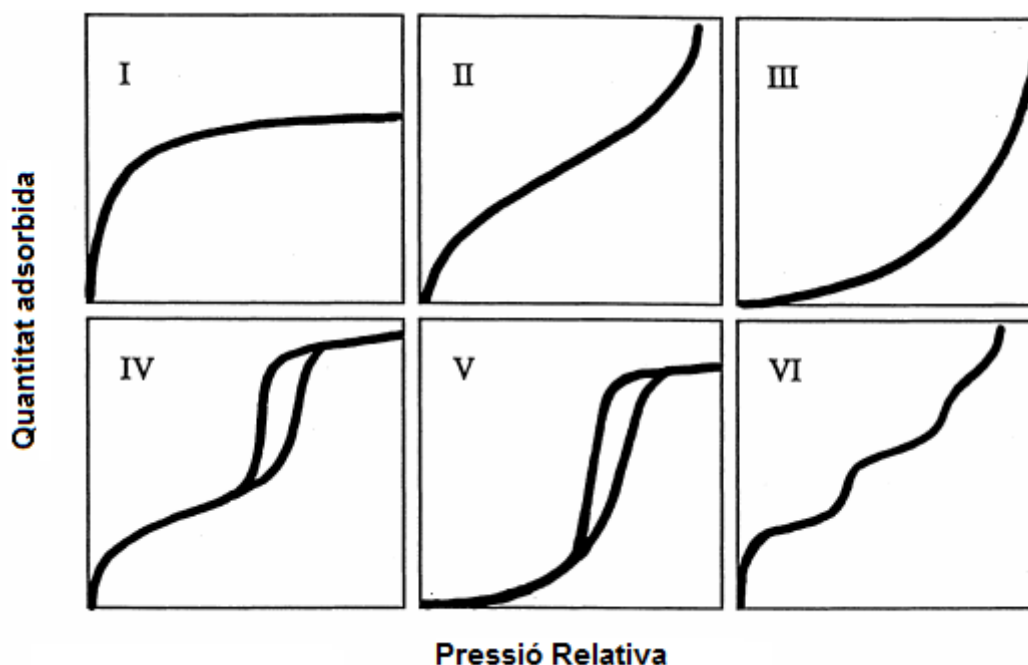


Figura 4. Tipus d'isoterms d'adsorció

- **La isoterma de tipus I** és característica dels sòlids microporosos amb poca superfície.
- **La isoterma de tipus II** s'observa en sòlids no porosos o macroporosos. El punt d'inflexió a pressions relatives baixa representa l'estat en què la monocapa està completa i és quan comença l'adsorció en multicapa.
- **Isoterma tipus III.** Aquest tipus d'isoterms no són comunes. En aquest cas, les interaccions adsorbat-adsorbat són més importants que les adsorbat-adsorbent. És característica d'interaccions gas-sòlid dèbils.
- **La isoterma tipus IV** presenta histèresi associada a condensació capil·lar que es dona en els mesoporus a pressions relatives altes. La primera part està relacionada amb l'adsorció monocapa-multicapa ja que segueix el mateix patró que la isoterma tipus II. Aquest tipus d'isoterma és característica de sòlids mesoporosos.
- **La isoterma tipus V** no és molt comuna. Està relacionada amb la isoterma tipus III en què la interacció adsorbent-adsorbat és dèbil i indica l'existència de mesoporus al sòlid.
- **La isoterma tipus VI** representa diferents etapes d'adsorció de multicapa en una àrea uniforme no porosa.

La presència d'histeresi entre adsorció i desorció és característica de les isoterms del tipus IV i V, és a dir, de sòlids que presenten mesoporositat.

Per la determinació de les àrees superficials s'utilitza generalment el mètode BET (Brunauer, Emmett i Teller), que permet determinar l'àrea en materials amb important contribució mesoporosa que es denomina àrea BET. El valor de l'àrea s'obté mitjançant de la següent equació lineal:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_M \cdot C \cdot P_0} \quad (eq. 8)$$

On V és la quantitat absorbida a una determinada pressió relativa P/P_0 i V_M és el volum de monocapa. Segons la teoria BET, el valor de C està relacionat exponencialment amb l'entalpia d'adsorció en la primera capa adsorbida (monocapa). L'interval de linealitat està restringit a una zona limitada de la isoterma que normalment està entre valors de pressió relativa P/P_0 de 0.05-0.30.

El valor de l'àrea superficial BET es calcula a partir del volum adsorbit a la monocapa mitjançant la següent expressió:

$$\text{Àrea BET} = \frac{V_M \cdot L \cdot A_M}{M} \quad (eq. 9)$$

On L és el número d'Avogadro, A_M l'àrea ocupada per cada molècula de nitrogen adsorbida i M és la massa del gas adsorbit. Per saber si el valor d'àrea superficial és vàlid s'ha acceptat que el valor de C ha de ser superior a 80.

Per fer l'anàlisi s'ha fet servir un Quadrasorb Surface Analyzer de la marca Quatrachrome. Totes les mostres s'han desgasificat prèviament a 85°C durant 12h. La quantitat de mostra utilitzada pels anàlisis va ser la suficient per tenir una àrea BET superior a 10 m²/g (aproximadament 150 mg). La distribució de mida de porus s'ha determinat a partir de les isoterms obtingudes fent servir el mètode BJH (Barret, Joyner i Halenda) en la branca de desorció.

5.4.4 Espectroscòpia FT-IR¹⁵

La tècnica d'infraroig amb transformada de Fourier és una de les eines més utilitzades en la caracterització de sòlids, degut al seu baix cost i simplicitat. Quan les unitats estructurals i els grups funcionals dels sòlids absorbeixen les radiacions infraroges experimenten una variació en el seu moment dipolar com a conseqüència de l'increment de l'amplitud dels seus moviments de vibració i rotació.

L'espectre infraroig es divideix en tres regions denominades infraroig proper, mitjà i llunyà, el que es correspon a longituds d'ona entre 0.78 i 1000 µm. La majoria d'aplicacions s'han centrat a la regió de l'infraroig proper (entre 4000 i 400 cm⁻¹). Les unitats per mesurar la radiació infraroja són generalment números d'ona (cm⁻¹). L'infraroig proper ens permet tenir informació sobre grups funcionals o unitats estructurals presents en un sòlid.

Els espectres d'infraroig s'han obtingut mitjançant un espectrofotòmetre Bruker Equinox-55. L'espectre va ser adquirit per l'acumulació de 64 scans a una resolució de 2 cm⁻¹ en un rang de 600 a 4000 cm⁻¹.

5.4.5 Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)¹⁵

La microscòpia electrònica de transmissió es basa en un feix d'electrons que conduït a través de lents electromagnètiques es projecta sobre una mostra molt fina situada en una columna d'alt buit. El feix d'electrons travessa la mostra i es poden donar dues situacions bàsiques:

- Que l'eix d'electrons travessi la mostra
- Que xoquin amb un àtom de la mostra i acabin el seu "viatge"

D'aquesta manera s'obté informació sobre la morfologia i la mida de partícula de la mostra a partir dels diferents electrons del feix. El conjunt d'electrons que travessa la mostra són projectats sobre una pantalla fluorescent formant una imatge visible o sobre una placa fotogràfica, registrant una imatge latent.

La TEM es realitza amb un equip JEOL JSM1011 operat amb un accelerador de voltatge de 80 kV. Les mostres es van dispersar en etanol, i una gota de la suspensió resultant es va dipositar sobre un polímer que recobreix una reixeta de coure, deixant-se assecar a temperatura ambient.

5.4.6 Difracció de raigs X

La tècnica es fonamenta en fer incidir una radiació X sobre un sòlid cristal·lí que difracta si compleix la llei de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{eq. 10})$$

Aquesta equació indica la relació entre l'espai interplanar (d_{hkl}), la longitud d'ona de la radiació X (λ) i l'angle d'incidència del feix de raigs X (θ).

La DRX s'utilitza extensament per identificar fases cristal·lines i estimar la mida de partícules. Els experiments es van realitzar amb un difractòmetre de pols Siemens D-500 utilitzant una radiació CuK α amb filtre de Ni i detectant entre valors de 2θ de 0-70°. La mostra, que és una pols cristal·lina, fa falta triturar-la abans de l'anàlisi per tenir una superfície de difracció completament plana. Les fases cristal·lines es van identificar fent servir la base de dades JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources).

Per calcular la mida de cristallet s'aplica l'equació de Scherrer, que relaciona la mida del cristallet amb l'amplitud de les reflexions

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{eq. 11})$$

τ és la mida mitjana dels cristallets, que pot ser igual o més petita que la mida de partícula; K és una constant adimensional propera a la unitat; λ és la longitud d'ona dels raigs X; β és l'amplada del pic més intens a mitja alçada, en radians; i θ és l'angle de Bragg.

5.5 Test catalític

El test catalític es duu a terme seguint una sèrie de passos i en unes condicions determinades.

Taula 6. Resum de les condicions per realitzar el test catalític.

Condicions de la reacció ⁵					
Mostra	Furfural	Pressió H ₂	Temperatura	Temps	Rpm
620, 650 o 670 mg	5% w/w en H ₂ O (30 g)	40 bar	140°C	4 hores	600

La preparació de la reacció parteix de pesar 1.5 g de furfural i d'afegir aigua destil·lada fins a 30 g de dissolució en un vas de precipitats. Aleshores, s'agita vigorosament la mescla amb un imant fins observar que la solució esdevé més transparent. La mescla agitada es filtra per gravetat mitjançant un embut alemany i paper de filtre directament al pot del reactor. De la dissolució obtinguda s'extrauen amb una pipeta Pasteur aproximadament 0.75 ml i es guarden en un vial per a un posterior anàlisi amb cromatografia de gasos per saber la quantitat exacta de partida de furfural.

Seguidament al pot se li fa bombollear nitrogen per desoxigenar el cru i se li aboca directament el catalitzador en pols prèviament reduït; aleshores es connecta al reactor batch d'autoclau i es programa a 140°C durant 4 hores a 600 rpm i 40 bar de pressió d'hidrogen, seguint les pautes de la taula 6.



Imatge 2. Reactor batch AutoClave

Un cop acabada la reacció es deixa refredar, es despressuritza el reactor i l'extracte resultat es retira i es procedeix a la seva filtració al buit amb placa porosa. La fase aquosa es guarda a banda per al seu posterior anàlisi per cromatografia de gasos, mentre que el catalitzador es recupera i es renta tres vegades amb etanol per eliminar les impureses retingudes. Finalment, s'escalfa a 80°C per a que s'assequi.

5.5.1 Anàlisi de productes per cromatografia de gasos (GC)

L'avaluació del test catalític passa per determinar la conversió dels reactius i la selectivitat dels productes. La manera directa d'obtenir aquests resultats és emprant la cromatografia de gasos.

Les condicions del cromatògraf són les següents:

- Equip: Schimadzu GC-2010A Series equipat amb autoinjector AOC-20i Series
- Columna: SUPRAWAX-280 (60 m X 0.25 X 0.50 μ m). Alta polaritat (basada en PEG).
- Detector: FID

I el mètode de treball ha estat el següent:

Taula 7. Mètode emprat al GC.

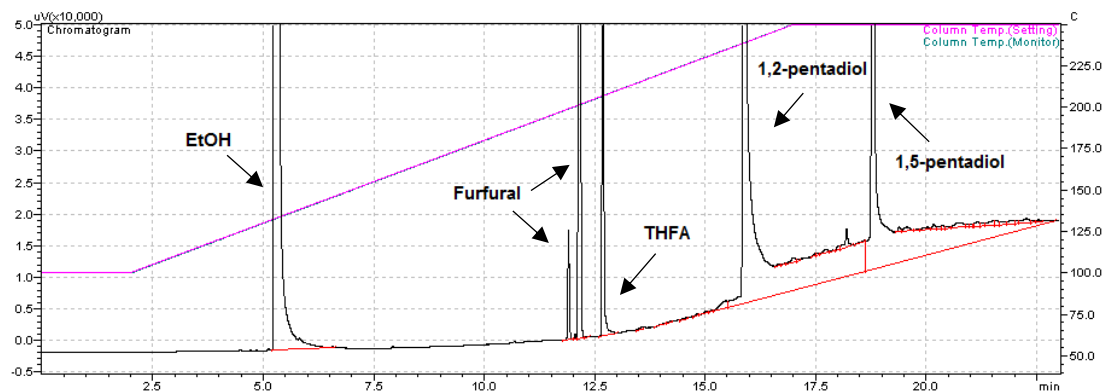
Volum d'injecció	Injector	Rate (°C/min)	Temperatura (°C)	Hold Time (min)	Total
1 μ l	Mode Split	-	100	2	23 min
		10	250	6	

Mitjançant la cromatografia s'han realitzat diverses operacions:

- Anàlisi de patrons de furfural, THFA, CPO, CPL, 1,2-pentadiol, 1,5-pentadiol per esbrinar quins són els seus temps de retenció segons el mètode aplicat,
- Anàlisi del cru de furfural, per saber la concentració exacta de partida del reactiu,
- Anàlisi de productes i subproductes, per realitzar tots els càlculs necessaris de concentracions, conversions, selectivitats i rendiments.
- Rectes de calibratge de furfural, THFA, CPO i CPL amb dades dels anteriors punts.

Temps de retenció

Es preparen patrons de les substàncies potencialment obtenibles en la reacció per veure quin és el seu temps de retenció amb el gradient de temperatura utilitzat.



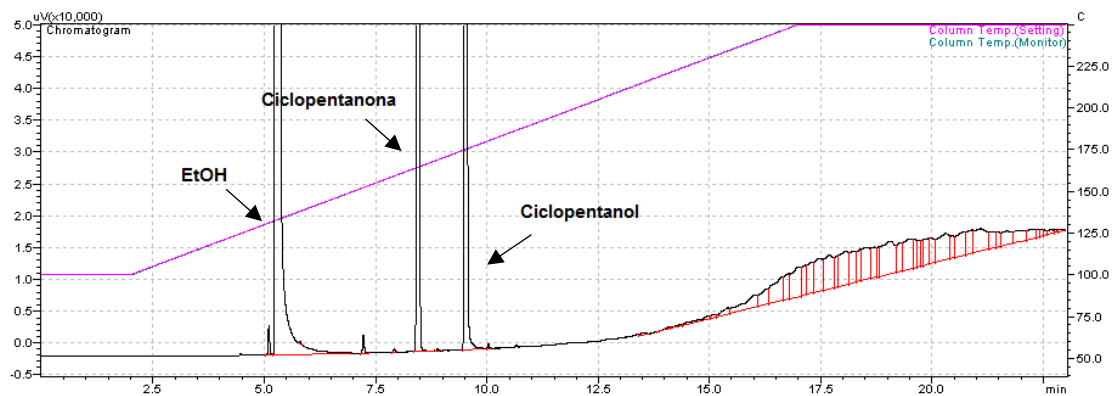


Figura 5. Cromatogrames obtinguts dels patrons.

Taula 8. Temps de retenció dels patrons segons el cromatograma anterior.

	1-Butanol (patró intern)	CPO	CPL	Furfural	THFA	1,2	1,5
Temps de retenció (min)	7,2	8,4	9,4	12,1	12,4	15,9	18,8

Aquestes dades serviran de referència per quan s'analitzi el cru de la reacció, ja que els temps de retenció seran fixes si es fa servir el mateix gradient de temperatura.

Rectes de calibratge

Es construeix una recta de calibratge pels productes i subproductes principals: furfural, tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA), ciclopentanona (CPO) i ciclopentanol (CPL). L'interval de linealitat de la recta és de 2 a 10 g/L i es prepara mitjançant patró intern. Es preparen patrons de cada mostra de 2, 4, 6, 8 i 10 g/L a partir d'una solució mare de 20 g/L.

La recta de calibratge es construirà a partir del valor de les àrees resultants mitjançant cromatografia de gasos. Per preparar els vials d'anàlisi s'agafen 100 µl de cada patró preparat amb micropipeta, 1400 µl d'etanol i 10 µl d'1-butanol (patró intern) en cada vial de mostra. Cal tenir en compte que s'ha fet una dilució 10:1.

Els valors obtinguts són els següents:

Taula 9. Rectes de calibratge.

	Equació de la recta	Coefficient determinació	Interval linealitat
Furfural	$y = 0,0331x + 0,003$	0,9999	2-10 g/L
THFA	$y = 0,0439x - 0,005$	0,9813	
CPO	$y = 0,0735x - 0,0054$	0,9938	
CPL	$y = 0,0732x - 0,0024$	0,9973	

Cru de furfural – saber la concentració exacta de partida

Es pipetegen 100 µl de l'extracte de furfural previ a la reacció i s'afegeixen a un vial de cromatografia junt amb 1400 µl d'etanol i 10 µl de patró intern. El valor numèric de les àrees, tant de l'1-butanol com del furfural, s'interpolen a la recta de calibratge i s'extreuen les dades de la concentració de partida.

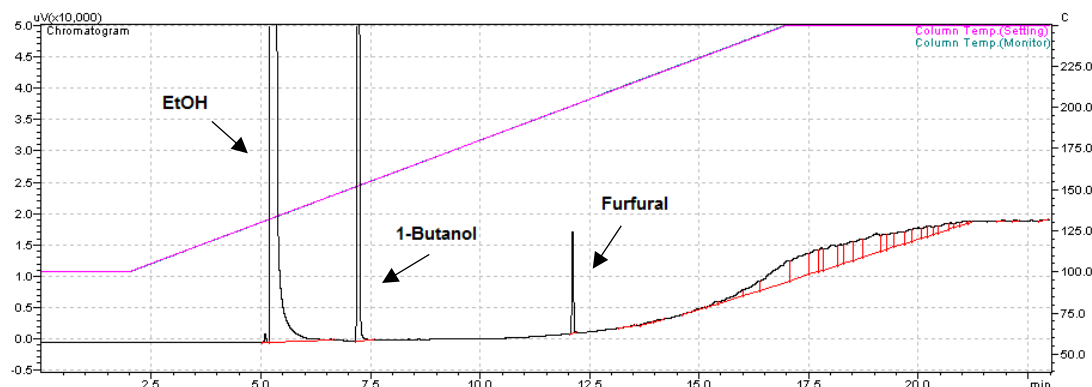


Figura 6. El cromatograma del cru de furfural aporta informació sobre la concentració i si hi ha impureses. En tots els casos el cromatograma és net d'impureses.

Aquest pas es realitza perquè a l'hora de filtrar la solució de furfural preparada i fer el transvasament del líquid hi poden haver pèrdues, pel que mitjançant una cromatografia es pot saber amb exactitud quant de furfural ha reaccionat.

Anàlisi del cru de reacció (productes i subproductes)

S'agafa 1 ml del cru de la reacció i es porta a solució aquosa 10 ml per realitzar una dilució 10:1. A continuació es pipetegen 100 µl de la solució juntament amb 1400 µl d'etanol i 10 µl de patró intern en un vial de cromatografia. El valor numèric de les àrees, tant de l'1-butanol, del furfural, del tetrahidrofurfuril alcohol, de la ciclopentanona i del ciclopentanol s'interpolen a les rectes de calibratge i s'extreuen les dades de la concentració final de furfural i dels productes obtinguts.

Obtingudes totes les dades es poden disposar dels valors de conversió de furfural i de selectivitat dels productes i subproductes tenint en compte les següents expressions (equacions 12):

$$\text{Conversió (\%)} = \frac{\text{Concentració furfural inicial} - \text{Concentració furfural final}}{\text{Concentració furfural inicial}} \cdot 100$$

$$\text{Selectivitat (\%)} = \frac{\frac{\text{Àrea producte}}{\text{Àrea patró intern}}}{\frac{\text{Àrea furfural inicial} - \text{Àrea furfural final}}{\text{Àrea patró intern}}} \quad (\text{eq. 12})$$

D'aquesta manera es podrà avaluar l'activitat catalítica dels catalitzadors.

6 Resultats i discussió

6.1 Caracterització dels suports

S'ha determinat l'àrea superficial, el tipus de porositat, la mida de porus, l'acidesa i la capacitat d'intercanvi catiònic de les montmoril·lonites comercials i de les protonades. Els resultats es recullen a la taula 10.

Taula 10. Resultats dels anàlisis per caracteritzar els suports.

Mostres	Àrea superficial (BET) (m ² /g)	Porositat	Valor radi porus (BJH) (Å)	Acidesa (mmols ciclohexilamina/g)	C.E.C (meq/g)
MK-10	529	Mesoporós	18	0.11	0.56
MPillared	553	Mesoporós	20 i 30	0.46	0.17
H ⁺ -MK-10	-	Mesoporós	-	0.26	-
H ⁺ -Pillared	-	Mesoporós	-	0.29	-

Fisisorció de nitrogen

L'anàlisi de fisisorció de nitrogen es va dur a terme per determinar l'àrea superficial, la distribució de la mida de porus i el radi dels porus. A les figures 7 i 8 es poden veure les isoterms d'adsorció-desorció de les mostres comercials i la distribució de la mida de porus.

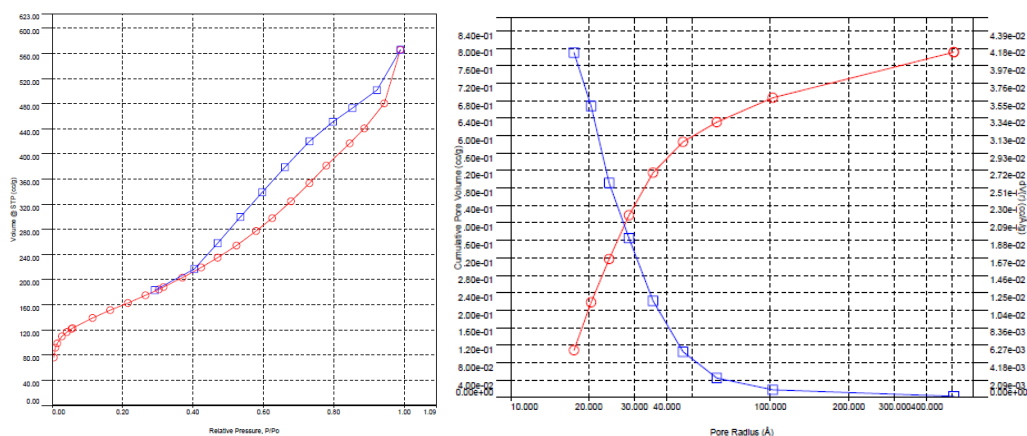


Figura 7. Isotherma d'adsorció-desorció i distribució de la mida dels porus de la MK-10.

S'observa que la corba d'adsorció-desorció presenta un fenomen de capil·laritat a pressions relativament altes. Entra a dins de la classificació de la tipus IV, és a dir, d'un sòlid mesoporós. En el gràfic corresponent a la distribució de la mida dels porus (línia blava) es copsa una distribució unimodal amb un radi entorn els 17.5 Å.

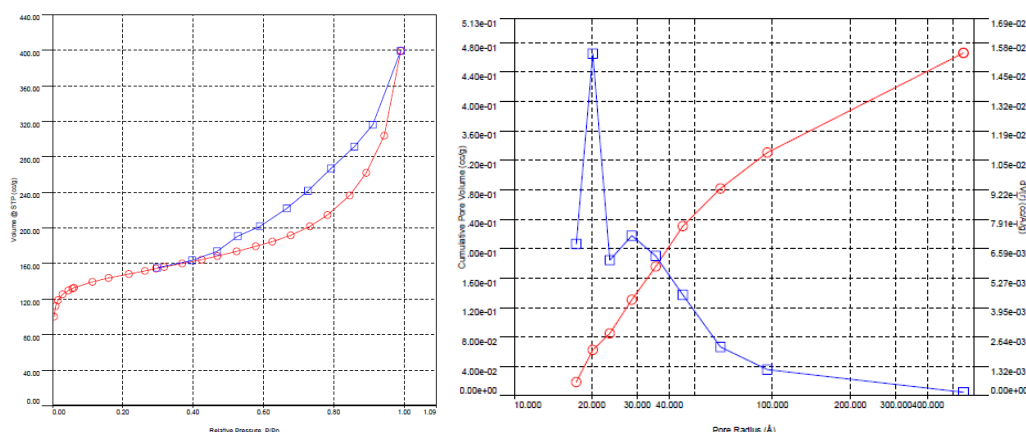


Figura 8. Isotherma d'adsorció-desorció i distribució de la mida dels porus de la M-Pillared.

Per les que tenen pilars les característiques de la isoterma són les mateixes que l'anterior, amb la diferència que la distribució de la mida de porus és bimodal. Això significa que hi ha dos mides de porus diferents. Aquestes tenen un radi de 20 i 30 Å, aproximadament. Per tant, aquest material també és mesoporós.

Els resultats de l'àrea superficial pel mètode BET es mostren a la taula anterior número 10. En ambdós casos l'àrea és molt semblant, però la montmoril·lonita amb pilars la té lleugerament superior. Els alts valors de les àrees era esperable, ja que tant el desordre en l'ordenació de les làmines esperat per la MK-10 degut a tractament àcid, com la presència de pilars en la MPillared, impliquen augment d'àrea.

Espectroscòpia IR

L'IR ens aporta informació qualitativa dels grups funcionals presents a l'estructura. A la figura 9 es mostra l'espectre infraroig de les 4 mostres comercials i de les protonades. La banda més característica és la que es troba al voltant de 1030 cm^{-1} corresponent a la vibració dels enllaços Si-O dins l'entorn tetraèdric de l'estructura ordenada en làmines, i l'espatlla que l'acompanya al voltant de 1200 cm^{-1} és del mateix grup però format per sílice amorfa. També ho és el petit pic que surt a 820 cm^{-1} . Aquests resultats demostren que els compostos tenen una estructura cristal·lina amb una certa composició d'amorfisme.

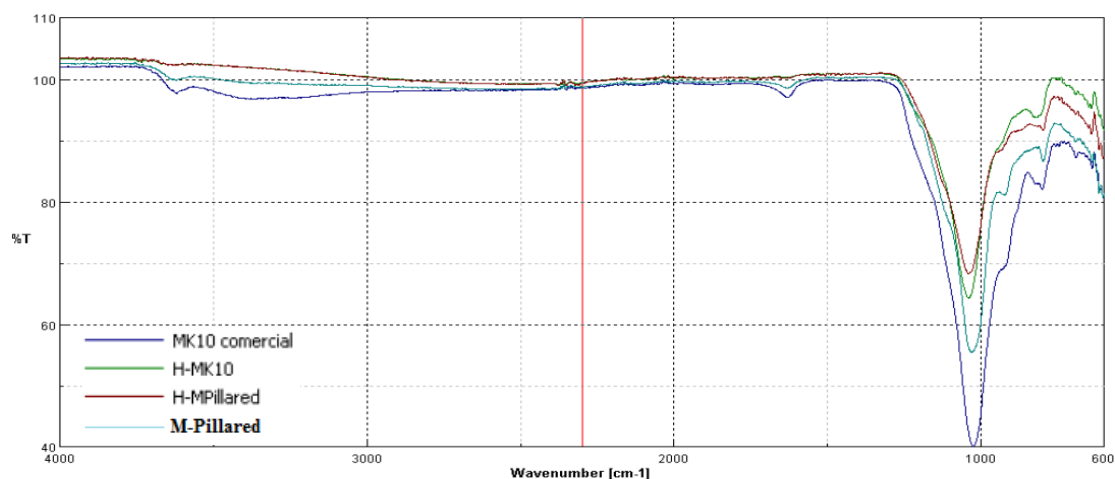


Figura 9. FT-IR MK-10, MPillared, HMK-10 i HMPillared. Els valors es troben en transmitància.

Difracció de Raigs X (XRD)

La difracció de raigs X s'ha fet servir per identificar la composició de les montmoril·lonites comercials i observar els canvis de composició de les que han estat modificades.

El que es mostra a la figura 10 és el difractograma de la MK-10 comercial i a la figura 11 el que correspon a la MPillared comercial. En la primera d'elles s'ha identificat molt clarament quars, caolinita i moscovita, mentre que la segona tant sols s'ha pogut identificar montmoril·lonita. Aquesta barreja de components és deguda a que les mostres són d'origen mineral. Com es pot veure, el quars i la moscovita són majoritaris, i aquests no haurien de veure's modificats en posteriors tractaments, ja que són bastant o molt inerts.

Amb tot, hi ha pics de difracció característics de les argiles tant a la figura 10 com a la 11, i són els assenyalats amb fletxes: reflexions [001] i la [060], la primera relacionada amb l'apilament de les làmines.

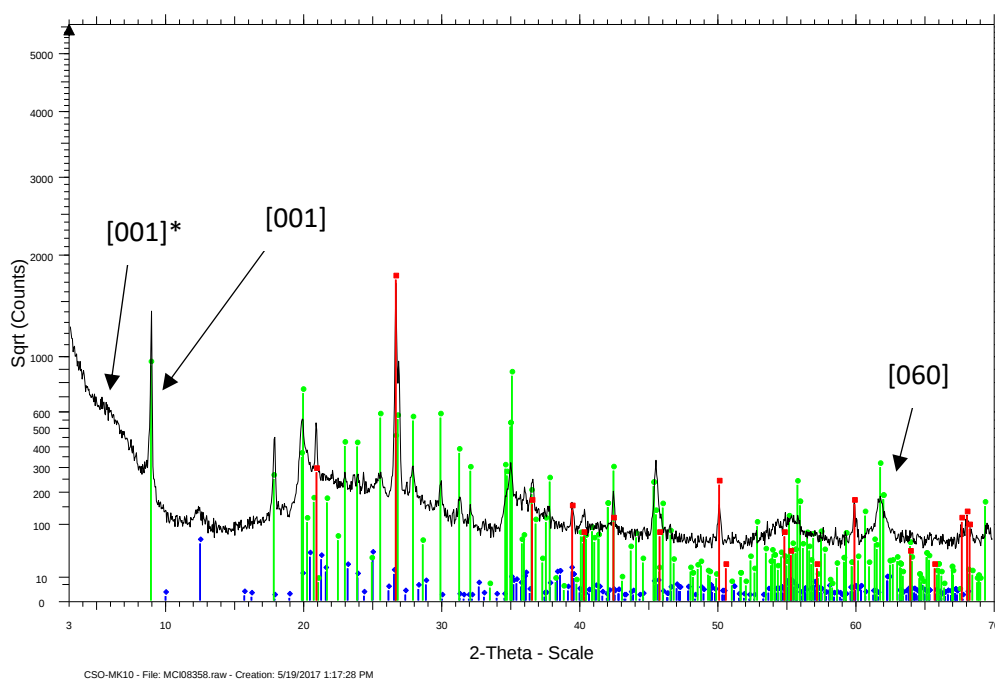


Figura 10. Difractograma de la MK-10 comercial. Vermell=quars; Blau=caolinita; Verd=moscovita. Els pics característics es corresponen al quars i la moscovita

El fet de que no s'hagi detectat de forma clara la montmoril·lonita en la mostra MK-10 es pot relacionar amb el seu caràcter amorf com a conseqüència del tractament àcid que es realitza al mineral de partida. De tota manera, la reflexió corresponent als plans [060] ha de coincidir amb la de la moscovita, i el [001] hauria de sortir a angles encara més baixos que la de la moscovita. De fet, a angles baixos apareix un pic ample assignat com [001]*, que es pot relacionar amb la presència de desordre en l'apilament de les làmines en la montmoril·lonita de la MK-10. Segons la llei de Bragg, la relació entre angles i distàncies entre plans és inversament proporcional: com que l'espai interlaminar és més gran (té menys interaccions entre làmines) la reflexió de la moscovita apareix a angles més alts perquè hi ha més cations interlaminars, que generen interaccions més fortes i, per tant, presenten un espai interlaminar més petit.

En el cas de la montmoril·lonita amb pilars (figura 11), el fet de tenir aquestes estructures entremig de les làmines provoca que l'espai interlaminar sigui encara més gran que la MK-10 i, per tant, el pla [001]** surt encara a angles més baixos que l'anterior. Aquest

pla és el que s'identifica amb els pilars. Les reflexions marcades amb fletxes vermelles corresponen a una fase no identificada.

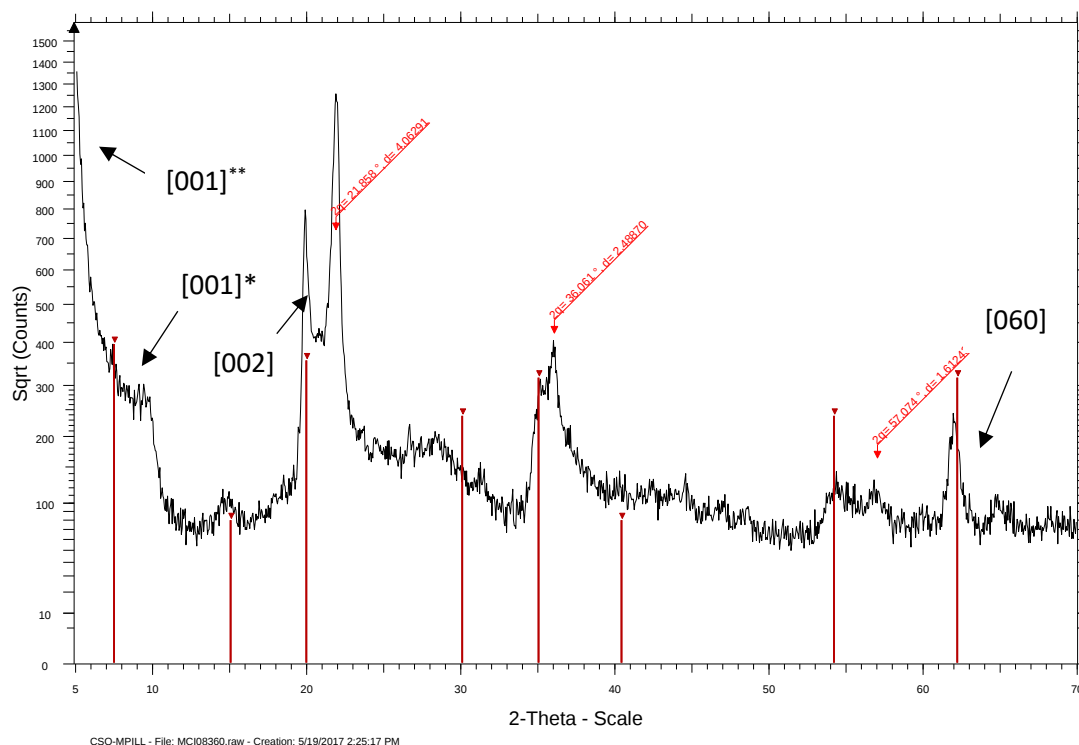
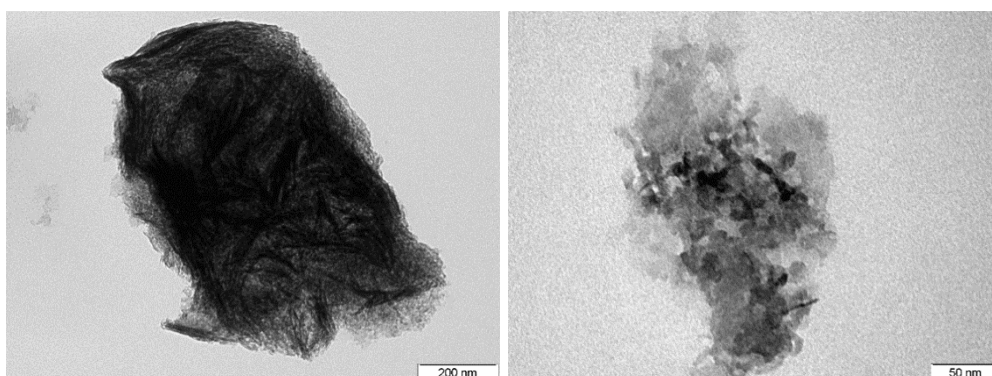


Figura 11. Difractograma de la M-Pillared comercial. Marró=montmoril·lonita

En el difractograma de les mostres acidificades (no es mostren aquí) no hi ha cap canvi en la composició de les fases cristal·lines, tot i que en la que té pilars es veu una disminució de la fase no identificada. Això pot ser degut a què aquest compost no és tant estable com el quars o la moscovita, i al realitzar la calcinació per dur a terme intercanvi iònic el mineral ha anat perdent la seva estructura.

TEM

Diferències entre MK10 i M-Pillared



Imatge 3. Micrografia 100K augments de la MK10 (esquerra) i a 300K de la MPillared (dreta)

A trets generals, a les dues mostres s'observen làmines, i en la MK-10 estan més desordenades, la qual cosa es correspon amb els resultats trobats per raigs X. D'altra banda, a les imatges de la mostra de la MPillared es poden observar petits punts negres (zones més fosques) que es podrien atribuir als pilars.

També cal dir que no hi ha cap canvi significatiu en les mostres protonades.

Acidesa i C.E.C

S'han obtingut els termogrames que es mostren a la figura 12, a partir dels quals s'ha pogut obtenir el nombre de centres àcids.

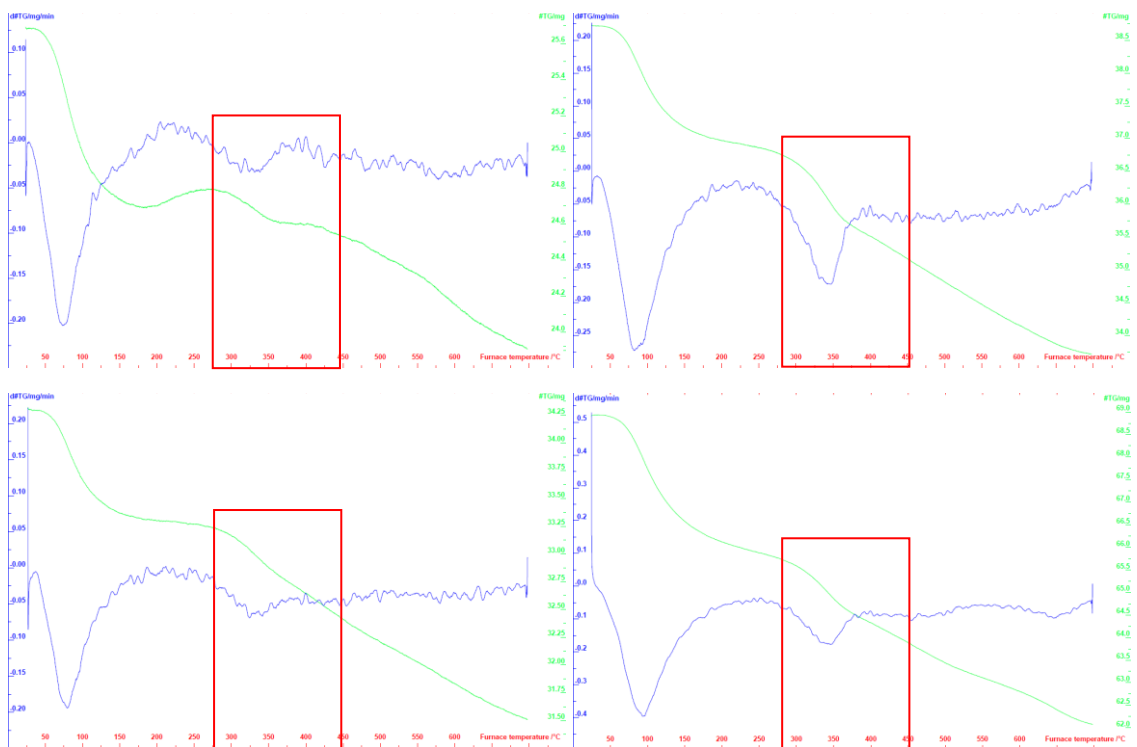


Figura 12. Termogrames (massa vs temperatura) de la MK10, M-Pillared, H-MK10 i H-MPillared (d'esquerra a dreta i de dalt a baix). Els requadres vermells indiquen la zona d'estudi.

La tendència general que presenten els termogrames és la següent: a) Una davallada inicial de pes, que es correspon a la pèrdua d'aigua, i b) La pèrdua associada a la ciclohexilamina. El rang d'estudi és de 280° a 450° C i en general és una baixada petita (línia verda). La línia blava és la primera derivada del termograma, de manera que es pot saber la T^a a la que tenim el màxim de pèrdua de pes en aquest interval.

Els resultats han estat els següents:

Taula 11. Resultats de l'acidesa calculats per adsorció de ciclohexilamina

Mostra	Acidesa (mmols ciclohexilamina/g)	Mínim (°C)
MK-10	0,11	312
M-Pillared	0,46	345
HMK-10	0,26	325
HMPillared	0,29	345

D'aquesta manera es pot obtenir informació de la força àcida: com més a l'esquerra estigui el mínim de la primera derivada de la èrdua de pes respecte al temps, significa que és més fàcil perdre la ciclohexilamina i, per tant, la interacció àcid-base és menor degut a que el centre àcid és més feble. El que s'observa a la taula 11 és que com a punt de partida la MPillared és més àcida que la MK-10, però mentre que amb la MK-10

hi ha un augment de l'acidesa amb la protonació, amb la que té pilars disminueix. Aquest fenomen es pot explicar de la següent manera: si l'acidesa augmenta vol dir que s'han bescanviat cations intercanviables, com per exemple, restes de K^+ , Na^+ o Ca^{2+} i fins i tot Al^{3+} que hagi quedat com a catió interlaminar en el procés de desaluminació (tractament àcid) per H^+ . Si es dona el cas contrari, com és el cas de la MPillared, això pot ser degut a deshidroxilacions al calcinar en altes temperatures. És a dir, es perd acidesa de Brönsted en aquest procés.

D'altra banda els resultats del C.E.C són el següents:

Taula 12. Resultats del C.E.C.

MK-10	M-Pillared clay
0.56	0.17

Aquests valors indiquen que la MK-10 té més capacitat d'intercanviar cations que la de pilars. Això es correspondria amb l'augment d'acidesa observat.

6.2 Caracterització dels precursors catalítics

Alguns dels precursors catalítics s'han caracteritzat mitjançant fisisorció de nitrogen, espectroscòpia IR, difracció de raigs X i microscòpia electrònica de transmissió.

Taula 13. Resum de les dades obtingudes en la caracterització dels precursors sense modificar.

Mostres sense protonar	Àrea superficial (BET) (m²/g)	Valor de radi de porus (BJH) (Å)	Mida cristallet NiO (nm)*
NiO/MK-10 (15)	186	17	7,3 ± 0,2
NiO/MK-10 (30)	139	17	-
NiO/MK-10 (40)	106	17	18,9±0,3
NiO/MPillared (15)	133	20	6,3±0,2
NiO/MPillared (30)	129	20	-
NiO/MPillared (40)	93	20	21,9±0,4
NiO/MgO/MK-10 (40)	-	-	14,7±0,2
NiO/MgO/MPillared (40)	-	-	19,9±0,3

*Calculat per difracció de raigs X

Taula 14. Resum de les dades obtingudes en la caracterització dels precursors amb els suports modificats.

Mostres protonades	Mida cristallet NiO (nm)*
NiO/HMK-10 (15)	7,3±0,2
NiO/HMK-10 (30)	-
NiO/HMK-10 (40)	21,3±0,3
NiO/HMPillared (15)	6,3±0,2
NiO/HMPillared (30)	-
NiO/HMPillared (40)	19,9±0,3

*Calculat per difracció de raigs X

A continuació es discuteix punt per punt els resultats obtinguts.

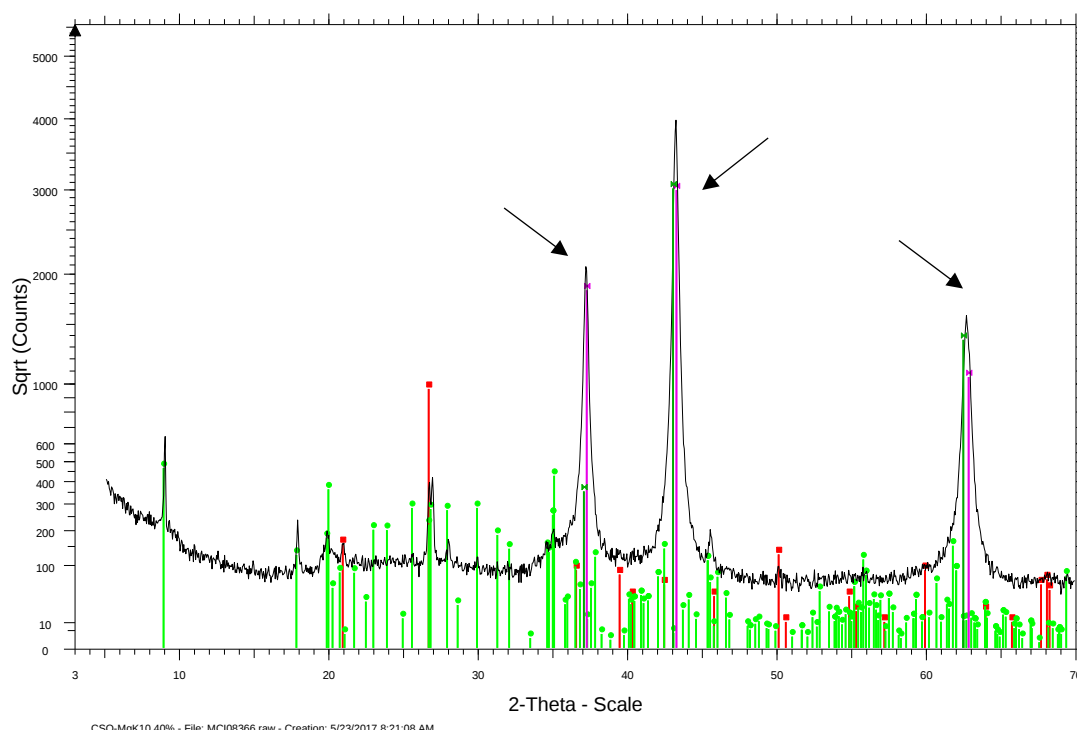
Fisisorció de nitrogen

A priori es pot comprovar a que a l'afegir òxid de níquel, l'àrea superficial disminueix. També s'espera que a major percentatge de níquel, menor serà l'àrea disponible, tal i com mostra la taula 13. La mida dels porus, comparada amb la dels suports, no ha variat significativament i això podria indicar de que no hi ha una ocupació preferent de porus de determinada mida. Aquest anàlisi ha servit per comprovar que realment hi ha una certa proporcionalitat entre la superfície i percentatge de níquel (o de qualsevol altra fase) que es dipositi.

Difracció de raigs X

La difracció en aquest cas ha servit per confirmar de nou la presència d'òxid de níquel i la mida de cristallet. En tots els casos es confirma la presència de NiO i la mida de cristall, tal com mostra la taula 13 i 14, augmenta a mesura que s'incrementa el percentatge de níquel. Aquest fet s'observa perquè la intensitat dels pics creix.

Cal destacar d'aquest anàlisi la mostra que presenta òxid de magnesi. En principi s'haurien de veure els pics de l'òxid de magnesi i de l'òxid de níquel per separat, però això no és així, sinó que la senyal apareix entremig d'on haurien de sortir les dues. Tenint en compte que el NiO presenta un grup espacial $Fm\bar{3}m$, igual que el MgO, i de dimensions $a=b=c=4.1771 \text{ \AA}$ i $4.1980 \text{ \AA}$, respectivament, fa pensar que s'ha format una solució sòlida.



CSO-MgK10 40% - File: MCI08366.raw - Creation: 5/23/2017 8:21:08 AM

Figura 13. Difractograma del precursor NiO/MgO/MK10 40%. Les fletxes mostren un pic entre el que correspondria la senyal del MgO i del NiO, pel que tenint en compte la llei de Vegard, s'ha format una solució sòlida $NixMg_{1-x}O$.

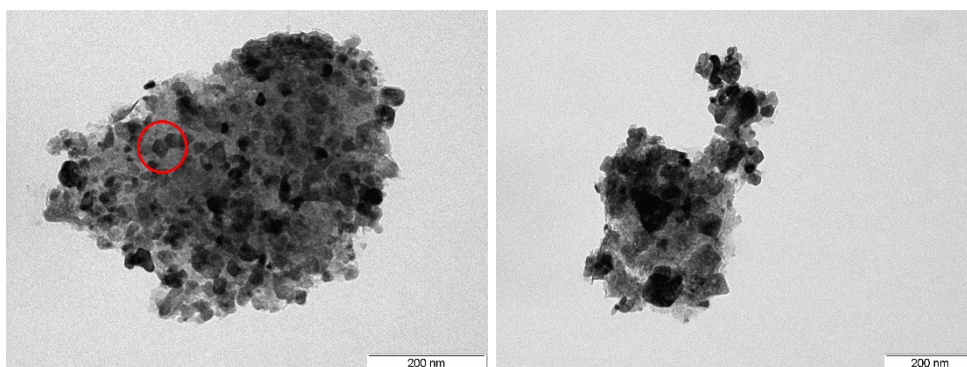
Aquesta hipòtesi es fonamenta amb la Llei de Vegard, que és una regla empírica aproximada que estableix una relació lineal, a temperatura constant, entre el paràmetre de cel·la del cristall d'un aliatge i les concentracions dels elements constituents¹⁶. Amb

tot, es pot dir que s'ha format una solució sòlida tipus $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Amb percentatges inferiors amb níquel s'espera que també es formi la dissolució sòlida.

TEM

Amb la TEM s'observen al detall les partícules d'òxid de níquel suportades i serveix de complement per la difracció de raigs X.

Diferències entre tenir més o menys percentatge de níquel

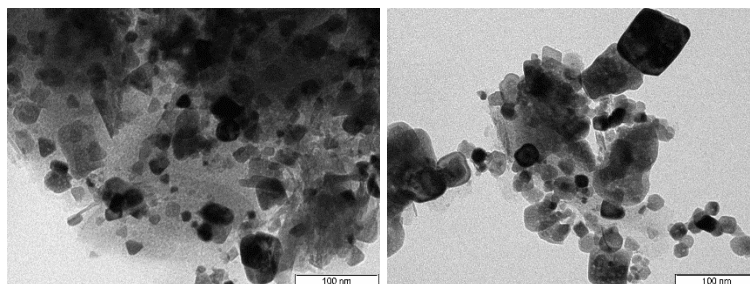


Imatge 4. 150K (esquerra) de NiO-MK10 15% i 120K (dreta) de NiO-MK10 40%. El cercle vermell marca la formació d'una unitat de cristal·lització de l'òxid de níquel en forma d'octaedre.

Les partícules d'òxid de níquel es poden apreciar com les zones més fosques de la imatge. A 150.000 augments es pot apreciar que el suport continua essent desordenat i en segons quines zones, esmicolat. Cal remarcar que algunes partícules de NiO han arribat a cristal·litzar i formar octaedres, tal i com mostra la segona fotografia. No obstant això, la dispersió l'òxid no és molt homogènia: hi ha zones amb molt apilament de partícules i en d'altres no tant. Això pot haver estat originat pel mètode fet servir per sintetitzar-los (impregnació) que, tot i ser senzill i ràpid, no resulta gaire eficaç per aconseguir bones dispersions. Les dimensions de les partícules ronden els 20-30 nm.

A mesura que s'augmenta el percentatge de níquel, les partícules de l'òxid van guanyant dimensions. Les de mida més gran podrien arribar a ser, fins i tot, aglomeracions. La mida de partícula ronda els 80 nm.

Altrament, en presència de pilars (M-Pillared) tampoc hi ha gaires diferències significatives en mida de partícula respecte la MK-10. En general el que s'observa és que costa diferenciar què són pilars i què no (imatge 5), tant al 15% com al 40% de contingut en níquel.



Imatge 5. M-Pillared al 15% en Ni (250K esquerra), M-Pillared al 40% en níquel a 250K (dreta). No es poden diferenciar del tot els pilars, i a més sembla que la distribució no sembla excessivament homogènia. La mida de partícula és diversa.

També s'han fet diverses observacions dels materials que contenen MgO però no s'observen les partícules. A l'haver-hi magnesi formant la solució sòlida i ser menys pesant, hi ha menys contrast.

6.3 Caracterització dels catalitzadors

Els precursors reduïts, per la seva sensibilitat amb l'oxigen de l'aire, s'han caracteritzat només per difracció de raigs X per tal de comprovar si apareix la fase cristal·lina de níquel i si varia la mida de partícula. S'han analitzat les protonades al 40% al níquel i per la que conté magnesi també al 40%.

Taula 15. Resum de les dades per caracteritzar els catalitzadors. No totes les mostres hi són presents.

Mostra	Mida cristall NiO $\pm$ error associat (nm)*	Mida cristall Ni $\pm$ error associat (nm)*
Ni/HMK-10 (40)	8,5 $\pm$ 0,3	22,2 $\pm$ 0,4
Ni/HMPillared (40)	11,3 $\pm$ 0,4	18,0 $\pm$ 0,4
	Mida cristall Ni _x Mg _{1-x} O $\pm$ error associat (nm)	Mida cristall Ni $\pm$ error associat (nm)
Ni/MgO/MK-10 (40)	14,6 $\pm$ 0,2	-

*Calculat per DRX

Difracció de raigs X

La idea per fer la difracció de raigs X és comprovar que realment s'ha format níquel. Els resultats són favorables, ja que s'observa aquesta fase en les mostres que són protonades. No obstant això, es veu òxid de níquel lliure en petita quantitat, possiblement no reduït o níquel oxidat durant el procés de manipulació de la mostra. La quantitat d'òxid de níquel residual és més gran per el catalitzador suportat en M-Pillared. Cal tenir en compte que la reducció de l'òxid de níquel té un procediment gradual, és a dir, la fase metàl·lica es forma des de la superfície cap a l'interior de la partícula. Això podria explicar per què queda un grau d'òxid de níquel lliure, però aquest es troba en minoria respecte la fase metàl·lica. Una altra possibilitat és que la temperatura de reducció no sigui suficientment elevada, o que durant el tractament de la mostra s'hagi anat oxidant.

L'únic cas particular és quan la mostra presenta òxid de magnesi. No hi ha presència de níquel, només en la forma òxid (figura 14):

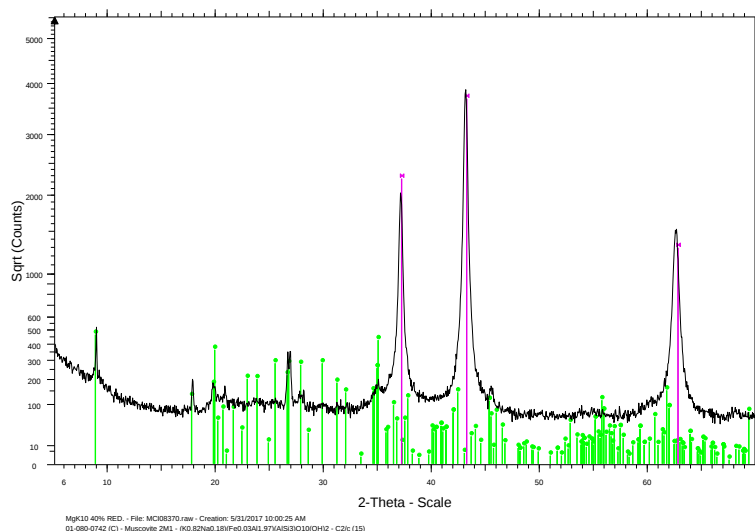
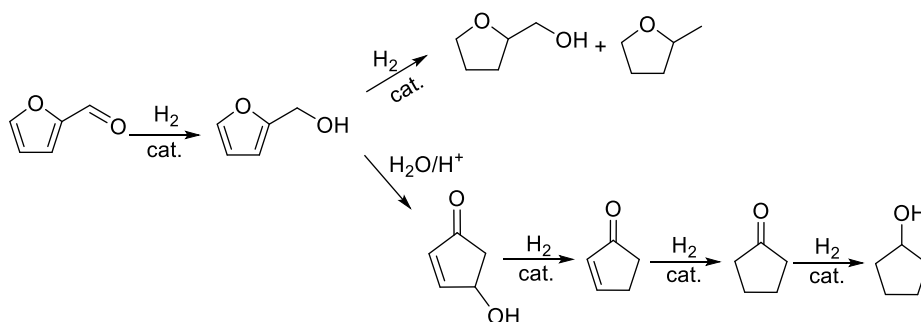


Figura 14. Resultat gràfic de la difracció de raigs X de la N/MgO/MK-10 40%. Verd=muscovita; Lila=bunsenita (NiO)

El fet que no s'observi la fase níquel podria explicar-se pel fet que la solució sòlida $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ és més difícil de reduir. Si s'ha format una petita quantitat de Ni metàl·lic aquesta fase no s'observa per DRX, encara que tampoc es pot descartar que en el procés de manipulació hi hagi hagut un procés d'oxidació.

6.4 Test catalític

El test catalític realitzat per la hidrogenació del furfural pot donar lloc, tal i com s'ha proposat a la secció 2.2, a diversos productes.



Esquema 8. Productes de la transformació del furfural duta a terme en aquest treball.

Els resultats es mostren en base a la conversió del furfural i la selectivitat al THFA, CPO i CPL que s'ha obtingut a partir de les dades de cromatografia de gasos.

A trets generals s'observa, per les argiles comercials i acidificades, que hi ha una conversió alta per la MK-10 (100%) i mínim del 50% per la que presenta pilars. S'observen els productes d'interès, i també els subproductes esperats, la CPO i CPL, però també cal remarcar l'elevada selectivitat a altres productes. A l'introduir òxid de magnesi, sens dubte, els resultants són molt millors: la selectivitat a alcohol arriba a augmentar fins a un 97%.

Resultats per catalitzadors amb suports comercials

Els resultats es mostren a la figura 15:

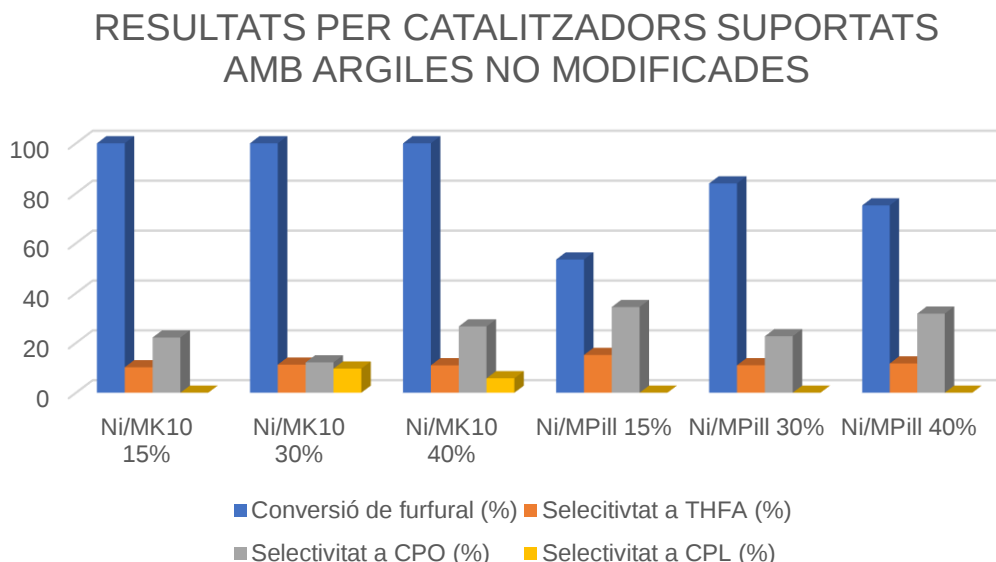


Figura 15. Resultats test catalític amb suports comercials.

La tendència general és que els catalitzadors suportats en l'argila MK-10 presenten millors resultats que per l'argila amb pilars quant a conversió de furfural. La selectivitat a THFA i CPO gairebé és la mateixa, tot i que per les que tenen pilars la conversió és menor. La selectivitat a CPO és lleugerament superior en el cas de les que tenen pilars. Amb tot, la selectivitat a alcohol no arriba a superar el 15%. Només en el cas de tenir MK-10 al 30 i 40% de Ni es forma ciclopentanol.

Els resultats més elevats de conversió de furfural són pels catalitzadors suportats amb MK-10. Respecte als suportats en M-Pillared es podria relacionar amb el fet que la interacció del NiO amb l'alúmina dels pilars dificulta la reducció d'una part del NiO en aquestes mostres. Això podria estar d'acord amb la major quantitat de NiO observada per DRX pel catalitzador Ni/H-MPillared (40). Una menor quantitat de níquel reduït podria explicar que la transformació del furfural no fos tant favorable. En el cas de major formació de CPO en les que tenen pilars això és degut a que presenten un número més elevat de centres àcids: com que aquest producte es forma per catàlisi àcida és més favorable que duguï a terme la reacció secundària. No s'observa una relació directa entre l'àcida i la conversió.

Resultats per suports comercials acidificats

A continuació s'adjunta la gràfica 16 dels resultats amb els suports protonats:

RESULTATS PER CATALITZADORS SUPORTATS PER ARGILES ACIDIFICADES

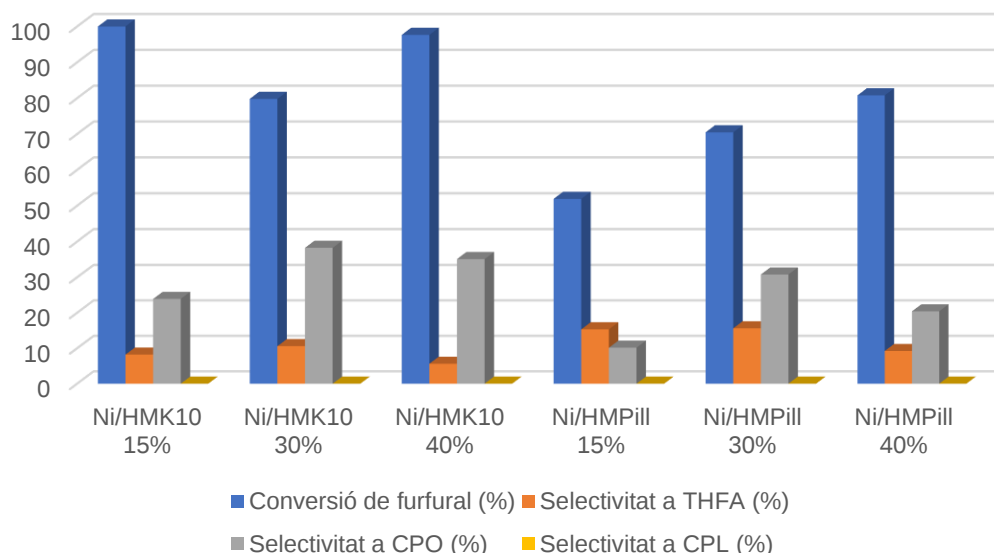


Figura 16. Resultats test catalític amb suports acidificats.

La tendència segueix sent la mateixa que en el cas anterior. La presència de CPO és major per la MK-10 (en alguns casos supera el 30%) perquè el número de centres àcids és superior que la comercial. En aquest cas, la reacció està afavorida, tot i que en comparació amb la que té pilars protonada aquesta té el mateix valor d'acidesa: això podria explicar que l'obtenció de CPO sigui semblant en tots els casos. Els valors de selectivitat per l'alcohol són molt semblants als resultats dels suports comercials. En general es pot dir que tampoc s'observa cap relació significativa entre els resultats catalítics i les propietats dels catalitzadors.

Resultats per suports comercials basificats

RESULTATS PER CATALITZADORS SUPORTATS PER ARGILES BASIFICADES

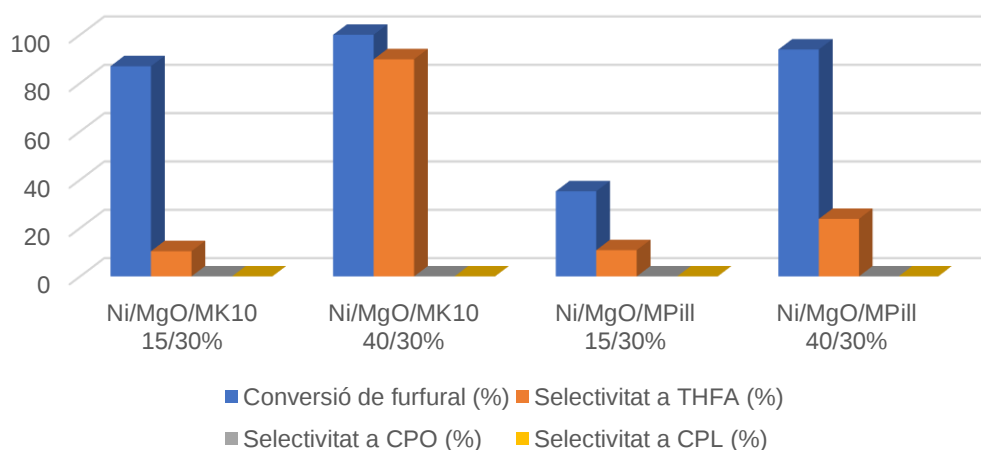


Figura 17. Resultats test catalític amb suports basificats.

La introducció de centres bàsics ha afavorit notablement la selectivitat a l'alcohol tetrahidrofurfurílic (97%) quan es fa servir la MK-10 com a suport i conté un 40% en níquel. La menor selectivitat a THFA és quan la quantitat de Ni és menor o quan s'utilitza la M-Pillared com a suport. Aquest fet podria estar relacionat amb problemes de reductibilitat del NiO, ja que tant l'alúmina dels pilars com la dissolució sòlida del NiO amb el MgO poden dificultar la reducció de l'òxid de níquel. Una proposta de millora per aconseguir millors resultats en els altres casos seria augmentar la temperatura de reducció.

L'alta selectivitat de THFA s'ha pogut veure en el cromatograma (figura 16), que apareix en un cromatograma net d'altres productes i de reactius. No hi ha presència de CPO ni CPL.

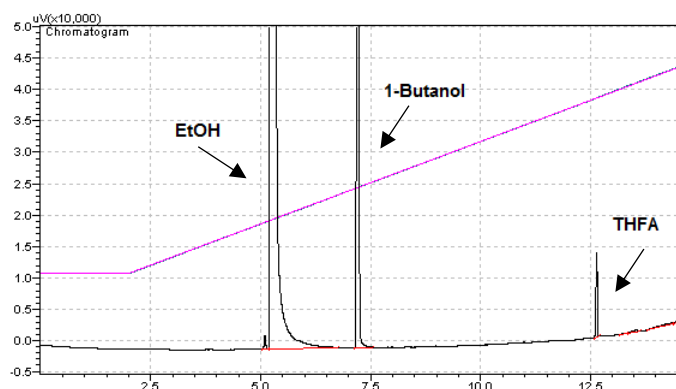


Figura 18. Cromatograma Ni/MgO/MK-10 40%. S'observa una alta presència de THFA.

Els resultats obtinguts demostren que la reacció funciona molt bé no només per la presència de níquel reduït, sinó per la presència de centres bàsics. Aquest fet concorda amb els resultats experimentals de Y. Yang et al.⁵ Una explicació probable és que el magnesi podria coordinar-se amb l'oxigen de l'alcohol del FOL, apropar-se més a la superfície metàl·lica i millorar la hidrogenació de l'anell furànic per tal de prosseguir amb la reducció catalítica i evitar la catàlisi àcida per la producció de l'HCP.

7 Generació de residus i aspectes econòmics

Una mala gestió de residus pot provar un alt impacte en el medi ambient. Les propietats que tenen molts subproductes podrien tenir elevada perillositat: és necessari que, a banda del correcte tractament dels residus, s'hagi d'actuar amb seny en el procés de síntesi per minimitzar-los.

Durant el projecte s'han generat molts residus que s'han classificat segons les propietats que presenten. A continuació cito els residus generats:

- Restes del cru de la reacció: bidó de solucions aquoses
- Dissolucions que contenen restes de nitrat d'amoni: per la pica
- Dissolucions que contenen etanol o acetona: bidó de dissolvents no halogenats
- Dissolucions que contenen traces de níquel o de coure: bidó de dissolucions de metalls pesants

- Material de vidre trencat: bidó de vidre trencat
- Sòlids en pols, papers de filtre, guants: bidó de sòlids

D'altra banda, també s'ha de tenir en compte el preu dels productes fets servir. A la següent taula es mostra el cost de tots els reactius emprats i la casa comercial.

Taula 16. Preu, casa comercial i format de venda de les argiles utilitzades.

Argila	Volum o Massa	Casa comercial	Preu
MK-10	1 kg	Sigma-Aldrich	43,60 €
M-Pillared	100g	Fluka (Sigma-Aldrich)	87,30 €

Taula 17. Preu, casa comercial i format de venda de la resta de reactius utilitzats.

Reactius	Volum o massa	Casa comercial	Preu
Copper (II) chloride dihydrate	250 g	Prolabo	64 €
Ethylenediamine	250 mL	Sigma-Aldrich	48,40 €
Nickel (II) nitrate hexahydrate	250 g	Sigma-Aldrich	40 €
Magnesium nitrate hexahydrate	1 kg	Sigma-Aldrich	174.10 €
Furfural	1 L	Sigma-Aldrich	53 €
Tetrahydrofurfural alcohol	1 kg	ACROS Organics	67,90 €
1-Butanol	1 L	Alfa Aesar	20€
Ammonium nitrate	1 kg	Carlo Erba Reagents	95 €
Cyclopentanol	100 mL	Alfa Aesar	16.90 €
Cyclopentanone	250 mL	Alfa Aesar	20,50 €
Cyclohexylamine	100 mL	Aldrich	45 €
Strontium nitrate*	50 g	Sigma-Aldrich	662 €
Aluminum nitrate nonahydrate*	1 kg	Sigma-Aldrich	218,4 €

*No s'ha fet servir a l'experimentació. L'objectiu és comparar l'article de referència⁵.

El fet més important a destacar és el preu del THFA versus el de furfural. L'alcohol és més car que el producte de partida, pel que s'està generant un producte amb valor afegit. D'altra banda, cal destacar que s'han aconseguit els mateixos resultats que Y. Yang et al. al fer servir un catalitzador de níquel-estronci suportat sobre alumina, mentre que en aquest projecte és de níquel-magnesi sobre una argila. Com es prova a la taula anterior, el preu del nitrat d'estronci se situa sobre els 662€ per 50g, mentre que el nitrat de magnesi costa 174€ 1 kg. Si es prenen valors equivalents, això suposa que 1 kg de nitrat de Sr costaria 13000 €, és a dir, un preu 76 vegades superior, pel que l'estalvi és evident. A més, el suport també és diferent: mentre que 1 kg de nitrat d'alumini (necessari per preparar l'alumina com a suport) costa més de 200€, les argiles no arriben als 100€.

D'altra banda també cal destacar la variació de preus de les cases comercials. Alfa Aesar resulta la més econòmica en comparació amb d'altres com Sigma-Aldrich, tot i que aquesta última ofereix un catàleg de productes bastant més extens. També cal fer esment que no totes les webs ofereixen els preus oberts al públic, pel que buscar segons quins reactius pot resultar més tediós. La puresa de tots ells és mínim del 97%.

El cost total de tots els reactius ascendeix a 644,8 €, tot i que les quantitats utilitzades dels productes són molt baixes.

També cal considerar el preu de les tècniques de caracterització emprades. Totes elles s'han realitzat al Servei de Recursos Científics i Tècnics del Campus Sescelades i a la taula 18 s'adjunten els preus corresponents:

Taula 18. Preus del Servei de Recursos Científics i Tècnics de la URV per el 2017.

Tècnica o substància	Preu
Nitrogen líquid	2,21 €/kg
DRX - Difractòmetre D5000	7,42 €/hora
FT-IR	4,03 €/espectre
TEM	6,47 €/hora

S'han realitzat 13 DRX amb un total de 96,46 €; 6 espectres FT-IR amb un total de 21,18 €; 2,5 hores al TEM que ascendeixen a 16,2 € i aproximadament 30 kg de N₂ líquid amb un preu de 66,3 €. En total la caracterització ha costat 200,14 €.

Tenint en compte el cost dels reactius i les tècniques de caracterització el cost del projecte és finalment de 844,94 € (si és que s'han de comprar tots els reactius de zero, en cas contrari el cost és molt menor).

8 Conclusions

Two blocks of conclusions must be remarkable: on the one hand the characterization, and on the other hand the results of the catalytic test.

First, regarding on the preparation and characterization of catalysts and supports:

- MK-10 clay is a mesoporous clay with 529 m²/g of BET surface area and pore size radius of 18 Å. Its acidity is 0.11 meq H⁺/g and has a cation exchange capacity of 0.56 meq/g. Composition was determined by X-Ray diffraction and consists of montmorillonite with disordered sheets, quartz and muscovite. Transmission electron microscopy confirmed the presence of disordered sheets.
- M-Aluminum pillared clay is a mesoporous clay with 553 m²/g of BET surface area and pore size radius of 20 and 30 Å due it has a bimodal distribution of pore size. Its acidity is 0.11 meq H⁺/g and has a cation exchange capacity of 0.17 meq/g. Composition was determined by X-Ray diffraction, consisting mainly of montmorillonite and a phase that couldn't be identified. The presence of pillars has been confirmed by the existence of [001] reflection at 2θ angles less than 3°. Transmission electron microscopy confirmed the presence of disordered sheets and pillars could be identified.
- Acidified clays H⁺-MK-10 and H⁺-MPillared have an acidity of 0.26 and 0.29 meq/g, respectively. Through XRD it's been observed that composition respect to the commercial ones does not change. A decrease in the unidentified phase was also noticed in H⁺-MPillared.

- When nickel oxide is introduced it appeared that surface area decreases as higher the percentage of nickel, but the pore size remains unchanged. Through XRD crystalline phases belonging to nickel oxide were detected and crystallite size calculated by Scherrer's equation are around 6-7 nm to 14-22 nm, depending on the percentage and support that is being used. However, particle size observed by TEM can go from 20 to 80 nm with a fairly homogeneous dispersion.
- When magnesium oxide is introduced a solid solution-type $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ is formed. This fact was confirmed by XRD. Average crystallite size is from 15 to 20 Å. Particles couldn't be observed if TEM is used.
- The reduction of NiO to Ni is visible through XRD, although in the case of pillared clays the reduction degree is lower. This phenomenon is more marked in the catalysts that form solid solutions.

Finally, according to the results of the catalytic test:

- In general, high conversions are observed. Furfural conversion is higher for MK-10 clay types than MPillared clays, probably due to the difficulty of reducing NiO when there are interlaminar pillars.
- Expected products THFA, CPL and CPO were observed. However, they present low selectivity. Selectivity is higher for products that have not been identified.
- It seems that there is not relationship between acidity and conversion, or nickel percentage and selectivity.
- Introduction of basic sites has contributed to increase significantly tetrahydrofurfuryl alcohol's selectivity, as expected according to the literature. Anyway, an increase of reduction temperature in the preparation of catalysts could be a great way to increase selectivity to alcohol in the case of catalysts composed by less nickel and those which are supported by pillared clays.
- The best catalyst is that one formed with MK-10 commercial clay, magnesium oxide and 40% of amount of nickel: selectivity to THFA reaches 97% and conversion of furfural is higher than 99%.

9 Bibliografia

- (1) Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2013**, 3 (12), 2655-2668.
- (2) Ferro, A.; Àngel, M. Fabricació de furfural a partir de panotxa de blat de moro, Universitat Rovira i Virgili. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, 2000, Vol. 57.
- (3) Nakagawa, Y.; Nakazawa, H.; Watanabe, H.; Tomishige, K. *ChemCatChem* **2012**, 4 (11), 1791-1797.
- (4) Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. *Promoting effect of Mo on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Rh/SiO₂*; 2009; Vol. 267.
- (5) Yang, Y.; Ma, J.; Jia, X.; Du, Z.; Duan, Y.; Xu, J.; Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A.; Bond, J. Q.; et al. *RSC Adv.* **2016**, 6 (56), 51221-51228.
- (6) Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chem. Rev* **1995**, 95, 477-51.
- (7) Yang, Y.; Du, Z.; Huang, Y.; Lu, F.; Wang, F.; Gao, J.; Xu, J. *Green Chem.* **2013**, 15 (7), 1932.
- (8) Ulbrich, K.; Kreitmeier, P.; Reiser, O. *Synlett* **2010**, 2010 (13), 2037-2040.
- (9) Swaddle, T. W. (Thomas W. *Inorganic chemistry : an industrial and environmental perspective*; Academic Press, 1997.
- (10) Pinnavaia, T. J. *Science* **1983**, 220 (4595), 365-371.
- (11) Dolores, M.; Candela, G. Revalorización catalítica de glicerina para una obtención más respetuosa con el medio ambiente de aditivos para combustibles, Universitat Rovira i Virgili, 2011.
- (12) Ota, T.; Miura, H.; Okamoto, M.; Natsume, T.; Katagiri, S. Magnesium oxide reduction for magnesium production., 12 juny 1987.
- (13) Bergaya, F.; Vayer, M. *Appl. Clay Sci.* **1997**, 12 (3), 275-280.
- (14) Mokaya, R.; Jones, W.; Moreno, S.; Poncelet, G. *Catal. Letters* **1997**, 49 (1/2), 87-94.
- (15) Sánchez Motta, T. Utilización de microondas y ultasonidos en la preparación de hectoritas mesoporosas para su aplicación como soportes de catalizadores de cobre en la reacción catalítica de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol., Universitat Rovira i Virgili, 2011.
- (16) La ley de Vegard - wikipedes.eu <http://www24.wikipedes.eu/03633373/LaLeyDeVegard> (accessed juny 5, 2017).