

ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE CARBÓN SULFONADO Y PRODUCCIÓN PRELIMINAR DE FURFURAL A PARTIR DE SOLUCIONES DE XILOSA-

González Mejía Juan Sebastián¹. Barbosa Franco Erika Lizeth²
Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Naturales e Ingenierías,
Universidad Jorge Tadeo Lozano, Bogotá D.C

Código Postal: 110311462

E-mail: juans.gonzalezm@utadeo.edu.co; erikal.barbosaf@utadeo.edu.co

Resumen

Se realizó una modificación química con ácido sulfúrico concentrado a un carbón activado comercial con el fin de obtener un carbón activado sulfonado, y así ser utilizado como catalizador heterogéneo en la reacción de transformación de la xilosa a furfural, el cual es un compuesto clave en las biorrefinerías. Se realizó un test catalítico en medio acuoso con un diseño experimental que contempló las variables de tiempo de reacción, temperatura (100-140°C), carga de catalizador (0.1-1 g catalizador/g xilosa) y concentración inicial de xilosa (10-50 g/L). El carbón cambió significativamente sus propiedades físicas como área superficial (de 763.68 a 397.8 m²/g), área (de 286-155 m²/g) y volumen (de 0.475 a 0.263 cm³/g) medios de poros, y químicas como el contenido de grupos ácidos totales (de 1.350 a 2.242 mmol/g) y de azufre (de 0.09 a 0.23%), y como catalizador resultó ser un parámetro clave en el rendimiento de la reacción, más no en la conversión. Se hizo una recuperación del carbón después de las reacciones por medio de lavado con agua desionizada, pero este método de restauración no fue el más apropiado debido a que no conserva la porosidad del carbón sulfonado antes de ser utilizado en la reacción.

Palabras Clave: *xilosa, furfural, catalizador heterogéneo, carbón activado sulfonado.*

A chemical modification with concentrated sulfuric acid was done to a commercial active carbon, with the purpose of obtaining a sulfonated activated carbon, and in this way, it could be used as heterogeneous catalyst in the reaction of transformation of the xylose to furfural, and this is a key compound in the biorefineries. A catalytic test was performed in an aqueous media with an experimental design that contemplated the variables of reaction time, temperature (100-140°C), catalyst load (0.1-1 g catalyst/g xylose) and xylose initial concentration (10-50 g/L). The carbon changed meaningfully its physical properties like superficial area (from 763.68 to 397.8 m²/g), pore's bulk (from 0.475 to 0.263 cm³/g) and area (from 286 to 155 m²/g), and chemicals such as total acid groups (from 1.350 to 2.242 mmol/g) and sulfur content (from 0.09 to 0.23%). As a catalyst, it was proved as a key parameter in the selectivity of the reaction, but not in the conversion. It was done a carbon recuperation through washing after the reactions, but the restoration method was not the proper one because it does not keep the porosity of the sulfonated carbon before it was used in the reaction.

Key words: xylose, furfural, heterogeneous catalyst, sulfonated activated carbon.

Introducción

En los últimos años se ha incrementado la preocupación respecto a los efectos negativos sobre el medio ambiente de los contaminantes derivados de productos del petróleo, por lo que se han examinado nuevas alternativas en las que éstos puedan ser reemplazados (Campos molina, 2015). El furfural es una de las alternativas propuestas por los académicos, para su uso en industrias como la farmacéutica, agroquímica, biocombustibles, entre otras; dado que es un producto que se deriva de biomasa rica en hemicelulosa, biopolímero que contiene varias pentosas como la xilosa, que es el reactivo inicial para producir furfural. (Anthonia & Philip, 2015).

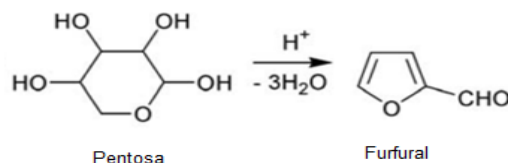


Figura 1. Reacción simplificada de la obtención de furfural.

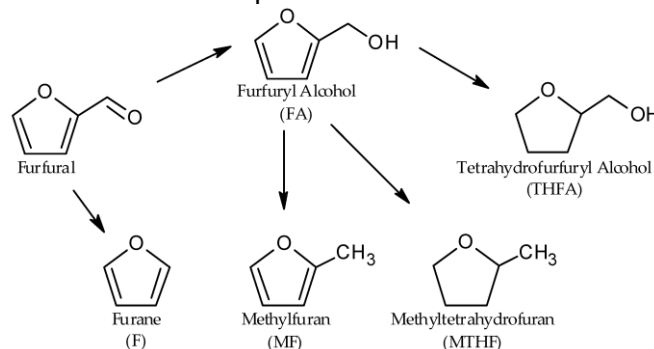


Figura 2. Reacciones alternativas de la obtención de furfural

La **Fig 1.** Muestra la reacción simplificada de la obtención de furfural y la **Fig 2.** Con algunas de las reacciones alternativas que se pueden desarrollar en la obtención de furfural. Esta reacción se ve favorecida en un medio ácido y representa una desventaja al depender de catalizadores ácidos homogéneos que no pueden ser recuperados con facilidad, añadiendo costos al proceso de producción y menores rendimientos (Gallo et al., 2013).

Como alternativa al uso de catalizadores homogéneos, se han evaluado diferentes catalizadores de carácter heterogéneo, en la obtención de furfural a partir de xilosa, gracias a que pueden ser recuperados con mayor facilidad (Qu, 2011; Rodríguez-Gregorich & Ramos-Sánchez, 2005); entre los materiales que han sido evaluados se encuentran zeolitas, grafenos niobio, nafion, materiales carbonosos y otros (Gao et al., 2014; Lam et

al., 2011). Los solventes orgánicos son un factor estudiado para el proceso de obtención de furfural, en los que se encuentran el dimetilsulfóxido (DMSO), el tolueno, entre otros, y mezclas entre estos mismos que favorecen su producción (Dias, Pillinger, & Valente, 2005).

Variabes como la temperatura, el tiempo de reacción y la carga del catalizador son factores importantes; se ha establecido que el aumento de la temperatura, favorece la conversión, sin embargo, el rendimiento a furfural disminuye. El aumento del tiempo de reacción permite lograr mayores conversiones de xilosa, pero a expensas del rendimiento (I. Agirrezabal-Telleria, Requies, Güemez, & Arias, 2012; Iker Agirrezabal-Telleria, García-Sancho, Maireles-Torres, & Arias, 2013; Choudhary, Sandler, & Vlachos, 2012; Hu, Westerhof, Dong, Wu, & Li, 2014; Lam et al., 2011; Weingarten, Tompsett, Conner, & Huber, 2011). Finalmente, el efecto que tiene la carga del catalizador en la reacción es propio de cada catalizador y su acidez respectiva (Choudhary et al., 2012). En la Tabla 1. Se registran los resultados obtenidos por otros autores sobre las variables anteriormente mencionadas.

Tabla 1. Condiciones de operación con mayor conversión y rendimiento en medio acuoso del estado del arte

Autores	Catalizador	T [°C]	Carga de Cat	Tiempo reacción (min)	Concentración Xilosa	Solvente	Rendimiento a furfural	Conversión de Xilosa
Iker AGIRREZABA L-TELLERIA, Cristina GARCÍA-SANCHO, Pedro MAIRELES-TORRES, Pedro Luis ARIAS.	A70 N5	175	N.D	100	1% wt	Agua	90	50
	A70 N6			170			83	85
				80			62	50
				100			70	55
				170			75	70
Vinit Choudhary, Stanley I. Sandler and Dionisios G. Vlachos.	Combinación CrCl3.6H2O Se mantiene conc. HCl=0,1M	145	13,5 mM	50	1% wt	Agua	35	85
Xun Hu, Roel J. M. Westerhof,	Amberlyst 70	160	6 g	20	8 g	60 mL Agua	15	-
				40			19	-

Dehua Dong, Liping Wu and Chun-Zhu Li				60			16	-
				100			8	-
Lam, E., Chong, J. H., Majid, E., Liu, Y., Hrapovic, S., Leung, A. C. W., & Luong, J. H. T.	Óxido grafeno sulfonado	200	5 wt%	35	2.25 g	79 mL Agua	62	83
Ronen Weingarten, Geoffrey A. Tompsett, Wm Curtis Conner Jr., George W. Huber	WO _x /ZrO ₂	160	0.5m mol sitios ácido s	15	10%wt	Agua	15	72
				30			12	82
				60			10	85

El uso de carbón activo acidificado como catalizador de esta reacción en medio exclusivamente acuoso no se ha evaluado, así que es de interés explorar este material que tiene una excelente actividad catalítica en otras reacciones, debido a su gran estabilidad térmica y mecánica, además de facilitar una gran área superficial (Jüntgen, 1986). Añadiendo también la presencia de grupos sulfato que han mostrado tener un efecto positivo en la conversión de xilosa y rendimiento hacia furfural (Jeong, Kim, Kim, Park, & Kim, 2011; Lam et al., 2012). Este trabajo se centra en evaluar el uso de un carbón comercial, sometido a un proceso de sulfonación, como catalizador heterogéneo en la reacción de producción de furfural, a partir de xilosa en un medio acuoso.

Metodología

1. Acidificación del catalizador.

La acidificación del carbón activado se realizó en un sistema de agitación con reflujo, en el que se dispusieron 26 g de carbón activado comercial en polvo en un balón de 500 mL, y se adicionaron 300 mL de ácido sulfúrico al 96% v/v. Con un condensador instalado en la parte superior del balón y un agitador magnético a 650 rpm, se llevó el montaje a una plancha de calentamiento, hasta llegar a 210°C (Shu et al., 2010). Este proceso tuvo una duración de 10 h desde que se llegó a la temperatura indicada y se repitió 4 veces para obtener un total de 104 g de carbón acidificado.

2. Lavado del carbón activado acidificado.

Una vez terminada la acidificación, el carbón fue lavado con agua desionizada en un Erlenmeyer de 50 mL que se dejó en agitación en un shaker a 500 rpm y temperatura de 50 °C durante 7 h, se recuperó el carbón mediante filtración y centrifugación. El proceso se repitió hasta llegar a un pH de 3.9 ± 0.4 .

3. Ejecución diseño experimental de superficie de respuesta Box-Behnken.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de 50 mL, en presencia de una atmósfera inerte de argón. Se ejecutó un diseño experimental de superficie de respuesta Box-Behnken con repetición únicamente en el punto central, teniendo como variables de estudio la concentración inicial de xilosa, la temperatura de reacción y la carga de catalizador. El tiempo de reacción se fijó en 3 horas, donde se tomaron alícuotas cada 30 min. (Iker Agirrezabal-Telleria et al., 2013; Choudhary et al., 2012; Hu et al., 2014; Lam et al., 2011; Weingarten et al., 2011).

Tabla 2. Diseño experimental ejecutado.

T (°C)	CX (g/L)	CC (g cat/g xil)
140	50	0.55
140	10	0.55
100	50	0.55
100	10	0.55
140	30	1
140	30	0.1
100	30	1
100	30	0.1
120	50	1
120	50	0.1
120	10	1
120	10	0.1
120	30	0.55

4. Recuperación del catalizador.

El carbón activado acidificado se recuperó por medio de filtración, posteriormente se lavó con agua desionizada y finalmente se secó en un horno a 105°C.

5. Caracterización del catalizador.

5.1. Análisis próximos.

Se pesó 1 g del carbón acidificado y se llevó a un crisol sin tapa a un horno a 105°C hasta obtener una masa constante, se registró el porcentaje de pérdida de peso, con lo cual se obtuvo la humedad del material (Norma D3172-87). Posterior a esto, la misma muestra se llevó a una mufla a 900°C por 7 min en un crisol con tapa (para evitar contacto con el aire), y con la pérdida de peso se determinó la materia volátil. Finalmente, la misma muestra se llevó en un crisol sin tapa a una mufla con dos rampas: en la primera se calentó la muestra hasta 500°C en 30 min, y en la segunda se llevó de 500°C a 815°C en 60 min hasta obtener una masa constante; con la pérdida de peso se calculó el contenido de cenizas del material (Norma D3172-89(02)). Todo el proceso se realizó por triplicado.

5.2. pH de punto de carga cero (pHz)

Se preparó una solución de 10 mL de NaCl al 0.1 M, que entró en contacto durante 4 días con una masa de 0.4 g y se registró su pH al término de estos días. El proceso se realizó con el carbón Comercial y con el acidificado (Cortés et al, 2008).

5.3. Cuantificación grupos ácidos totales.

Se tomaron 0.2 g de carbón, se añadieron a 50 mL de una solución 0.1N de NaOH, se procedió a sellar el sistema, el cual se mantuvo en agitación constante durante 48h. Después, se filtró esta muestra y se tomó una alícuota de 25 mL, la cual se desgasificó mediante burbujeo con nitrógeno durante 2 h con un flujo de 8mL/min y se procedió con la titulación con NaOH, realizada con una bureta de ajuste automático, la cual se llena con un recipiente de almacenamiento, al cual se le instaló una trampa de CO₂, para no afectar los resultados de la medición. Este procedimiento se realizó por triplicado con el carbón activado sin modificar y acidificado.

5.4. Microscopía electrónica de barrido. (SEM)

Se tomaron muestras del carbón comercial, el carbón acidificado y el carbón recuperado, sin pretratamiento alguno, para caracterizarlos por medio de un microscopio de barrido electrónico (SEM) JEOL JSM-6490LV con un tamaño de partícula de 10 µm, sensor de 20 kV y un aumento de 1000x.

5.4. Espectrometría Infrarroja (FTIR)

Se tomaron muestras del carbón sin modificar, el carbón acidificado y el carbón recuperado para caracterizarlos por medio del FTIR Agilent Cary 630 con un ATR de punta de diamante, para observar la activación realizada al carbón Comercial por el H_2SO_4 y comparar su composición con el recuperado.

5.5 XPS

El análisis XPS, para determinar el contenido elemental del carbón Comercial, acidificado y recuperado, se realizó en el equipo disponible en la Universidad de Alicante, España.

5.6 Isotermas de adsorción

Para determinar de las isotermas de adsorción, primero se desgasificaron las muestras de carbón acidificado, carbón comercial y carbón recuperado a 110 °C durante 8 h, con un vacío de 10^{-6} mbar, con el objetivo de retirar cualquier partícula contenida en el carbón y evitar lecturas erróneas en el sortómetro.

Estas muestras fueron introducidas en unos bulbos de vidrio, con perlas de vidrio, lana de fibra de vidrio y una varilla de vidrio para permitir el paso de N_2 disponible para la prueba, el nitrógeno para la medición se encontraba a -196 °C; Los bulbos de vidrio se dispusieron en tres estaciones del Autosorb Quantachrome 6b en contacto con el nitrógeno gaseoso de alta pureza inyectado desde una bala.

5.7. Área BET y diámetro de poro

El área superficial del carbón acidificado, Comercial y recuperado, se determinó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y el diámetro de poro se determinó por el método Dubinn-Radushkevic (DR) (Rouquerol et al., 2014).

6. Cuantificación xilosa y furfural.

Se realizó una cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en el equipo disponible en la Universidad, utilizando curvas establecidas para los dos compuestos, basándose en una metodología del NREL.

6.1 Cálculo de conversión y rendimiento.

La conversión de xilosa y rendimiento fueron calculados de la siguiente forma.

conversión = (mol iniciales de xilosa- mol finales de xilosa) / mol iniciales

Rendimiento = mol de furfural obtenida /mol convertidas de xilosa

Resultados y Discusión

1. Caracterización del catalizador.

1.1. Análisis próximos.

La humedad relativa del carbón acidificado se mantuvo en un valor similar al del Comercial, debido a que el agua adsorbida es similar en los dos materiales (Liu et al., 2010). El cambio drástico entre los dos carbones se presenta en la materia volátil, ya que la contenida en el acidificado es el triple de la presente en el Comercial. Esto se debe a que los grupos sulfato impregnados en el material mediante el proceso con H_2SO_4 hacen que la descomposición de éste se dé a una menor temperatura que a la que Comercial mente lo hacía, debido a que los grupos sulfato no son estables a temperaturas elevadas (mayores a $400^{\circ}C$). (Kastner et al., 2012; Mariam, 2017). Las cenizas y el carbono fijo también disminuyen a causa del aumento drástico en el material volátil, lo cual sugiere que los grupos sulfato representan una gran parte del material, ya que éstos se adhieren a la superficie y ocupan parte de los poros del carbón (Liu et al., 2010).

Las cenizas también disminuyeron a causa del tratamiento con ácido, ya que en uno de los tratamientos más comunes para la desmineralización de algunos materiales como el carbón se utilizan ácidos fuertes como el sulfúrico. (Chaala, Darmstadt, & Roy, 1996)

Tabla 3. Resultados de los análisis del catalizador y el material Comercial .

Propiedad	Carbón Comercial	Carbón acidificado
% Humedad relativa	11.9 ± 0.14	10.39 ± 0.21
% Material volátil	21.49 ± 3.49	67.33 ± 5.94
% Cenizas	21.55 ± 1.47	14.16 ± 1.47
% Carbono fijo	45.06 ± 3.71	8.13 ± 6.57

1.2. Cuantificación grupos ácidos totales y pH de punto de carga cero (pHz).

Según muestra la **Tabla 4**, el tratamiento del carbón causó un aumento de aproximadamente el 50% en la cantidad de grupos ácidos totales del mismo, lo cual indica que el carbón tuvo una impregnación significativa de grupos sulfato en el proceso. Sin embargo, hay aumentos del 200% y 100% reportados en algunos trabajos en los que se hicieron sulfonaciones a mayores temperaturas. (Kastner et al., 2012; Liu et al., 2010) No obstante, un aumento del 50% también es reportado a otras temperaturas. (Mariam, 2017)

También es importante señalar que el carbón obtenido tiene una acidez importante al iniciar el proceso a comparación de los carbones de la literatura, y la acidez obtenida al final es similar a la que obtuvieron en estos trabajos. Adicionalmente, el tipo de material también juega un papel fundamental, ya que Kastner et al., obtuvieron una acidez mucho mayor al hacerle el tratamiento a un biochar que cuando se le hizo al carbón activado. (Kastner et al., 2012; Liu et al., 2010)

Tabla 4. Resultados cuantificación grupos ácidos totales del catalizador y pH_z.

Carbón	Contenido de grupos ácidos totales (mmol/g)	pH _z
Comercial	1.350±0.006	9.0 ± 0.21
Acidificado	2.242±0.005	3.0 ± 0.2

1.3. SEM

Las micrografías para el carbón Comercial (a), carbón acidificado (b) y el carbón recuperado (c) de la **Fig. 3**. Donde se encuentra a la izquierda una imagen tipo SEI (electrones secundarios) y a la derecha una de tipo BEC (electrones retrodispersados). En la imagen (a) se evidencia la presencia de minerales, como partículas blancas porosas, cuya presencia es menor en las imágenes (b) y (c), lo que corrobora los resultados obtenidos en los análisis próximos, al haber mayor presencia de material volátil en el carbón acidificado dado el tratamiento con H₂SO₄ que pudo provocar la disminución de dichos minerales.

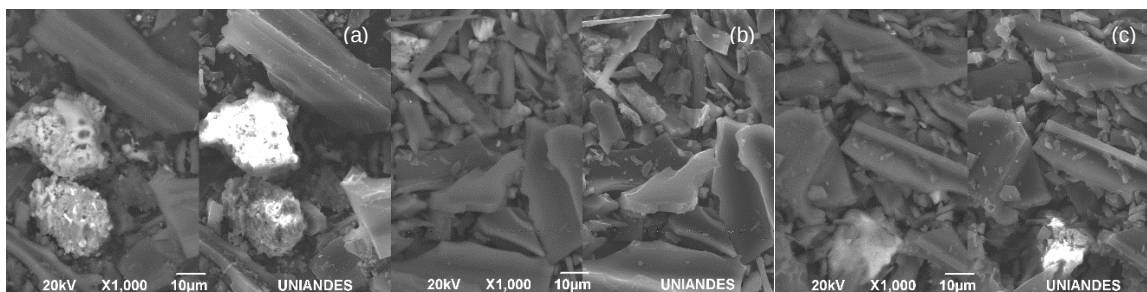


Figura 3. (a) Carbón Comercial (b) Carbón acidificado(c) Carbón recuperado

En general, el carbón tiene una forma de láminas onduladas, con cortes rectos no muy definidos. Su morfología no se modifica considerablemente con el tratamiento con H₂SO₄, sin embargo, su composición en minerales si se ve afectada por lo mencionado anteriormente.

1.4 FTIR

En la **Fig. 4** las vibraciones relacionadas para el grupo funcional N-C-S de tipo isotiocianato, son los valores de 2123 cm^{-1} , 2091 cm^{-1} , 1991 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} , 1999 cm^{-1} , 2119 cm^{-1} , 2101 cm^{-1} y 1995 cm^{-1} (Coates, 2000), a pesar de que los grupos SO_4^{2-} no fueron evidenciados en el FTIR, se puede asociar a la concentración de H_2SO_4 utilizada para el proceso de activación, sin embargo se evidencia cierto cambio al verse que se forman grupos OH y como se verá más adelante la cantidad de iones sulfato aumenta para el carbón acidificado, lo que da un indicio de que los iones sulfato se asociaron directamente al carbón y por otro lado que la remoción del ácido remanente en sistema se realizó a profundidad (Gomez-serrano, Acedo-ramos, Extremadura, & Lopez-peinado, 1997).

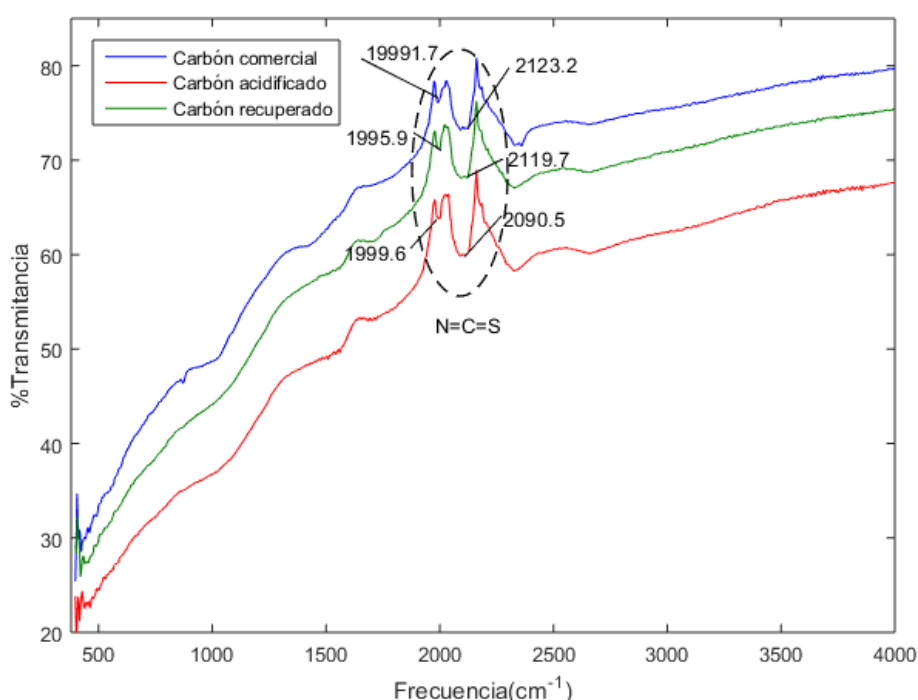


Figura 4. Gráfica de frecuencia (cm^{-1}) contra la transmitancia del carbón acidificado, carbón recuperado y el carbón Comercial.

Tabla 5. Comparación señales FTIR de acuerdo a su grupo funcional

Comercial		
Rango (cm^{-1})	Grupo funcional	Referencia
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000

Acidificado		
Rango (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referencia
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000
Recuperado		
Rango (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referencia
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000
2150-1990	NCS	Jhon Coates, 2000

1.5 XPS

En este análisis mostrado en la **Tabla 6** se evidencia que hubo un aumento en el contenido de oxígeno y de azufre cuando al carbón se le hizo el tratamiento con ácido sulfúrico, que es el resultado esperado. En cuanto al porcentaje final de azufre, es un orden de magnitud mayor que es similar a lo obtenido por Liu et al., y Kastner et al., quienes obtuvieron un aumento cercano a un orden de magnitud (de 0,26 a 0,96) y de un orden de magnitud cuando se trataron los carbones con H₂SO₄. (Kastner et al., 2012; Liu et al., 2010)

Tabla 6. Análisis elemental XPS

Elemento	% C	% O	% N	% S
Comercial	84.2	14.92	0.79	0.09
Acidificado	83.32	15.28	1.18	0.23
Recuperado	81.46	17.19	1.17	0.16

1.6 Isotermas de adsorción

En la **Fig. 5**. Se observan las isotermas de adsorción para el carbón acidificado, comercial y recuperado, que de acuerdo a la clasificación de Brunauer et al, sería de tipo I al evidenciarse, que a bajas presiones el volumen de N₂ ocupado en las muestras aumenta drásticamente para el carbón acidificado y carbón Comercial. Las isotermas de tipo I típicamente se asocian con la presencia de microporos, ya que en estos la adsorción ocurre en gran parte por valores bajos de P/Po, donde P corresponde a la presión del sistema y Po la presión de saturación del nitrógeno (Guo & Lua, 1999). Esta característica la cumplen el carbón acidificado y el carbón comercial, a diferencia del carbón recuperado que podría dar indicios de no poseer microporosidad y poseer por otro lado mesoporocidad (Gomez et al., 1997).

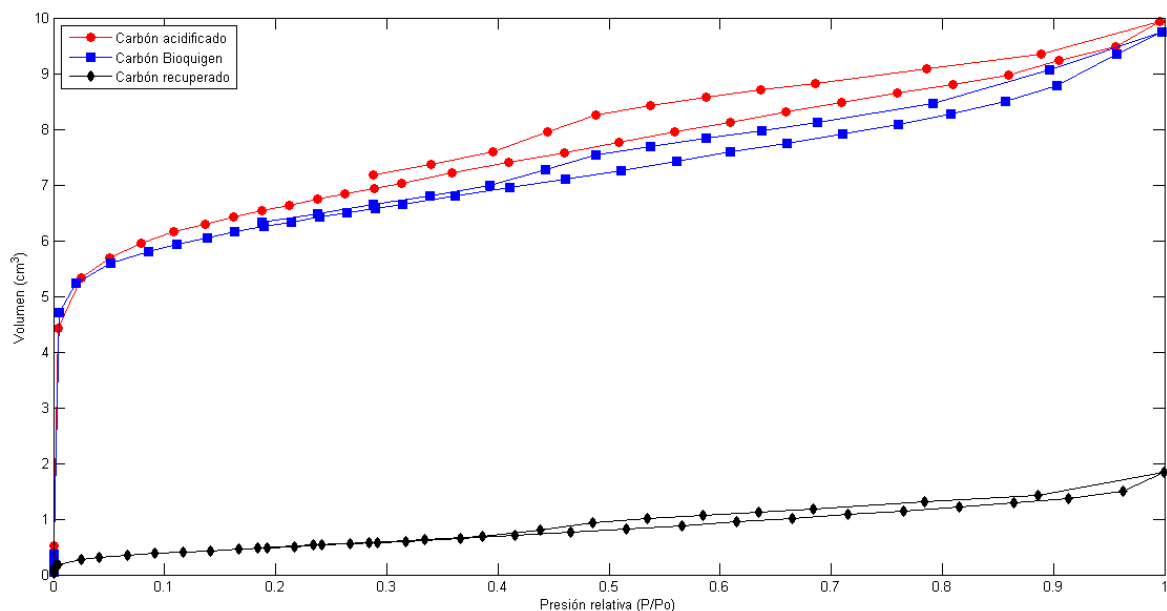


Figura 5. Isotermas de adsorción para carbón acidificado, carbón comercial y carbón recuperado.

1.7. Distribución de tamaño de poro DFT, diámetro, volumen y área superficial medios de poro DR y área superficial total BET del carbón comercial, acidificado y recuperado.

En estos resultados mostrados en la **Tabla 7** se evidencia que el área superficial del carbón disminuye después del proceso de sulfonación, al igual que el volumen y el área del poro, además de un leve incremento en el diámetro del mismo, y esto causado a la adhesión de los grupos sulfato, los cuales ocupan parte de estos poros iniciales, y lo cual también evidenciaron Liu et al., Wang et al., y Zhang et al. en sus trabajos. (Liu et al., 2010; Wang, Delbecq, Kwapinski, & Len, 2017; Zhang et al., 2016). Estos resultados también se pueden ver en la **Figura 6** en la distribución de tamaño de poros, donde en la región microporosa (menor a 2 nm) se observa una disminución después de la sulfonación.

Tabla 7. Área superficial total BET, diámetro, área y volumen medios de poro del carbón comercial, acidificado y recuperado.

Muestra	BET	DR		
	Área (m ² /g)	Diámetro poro (nm)	Área poro (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)
Comercial	736.83	3.32	286	0.475
Acidificado	397.38	3.41	155	0.263
Recuperado	70.59	6.27	23	0.074

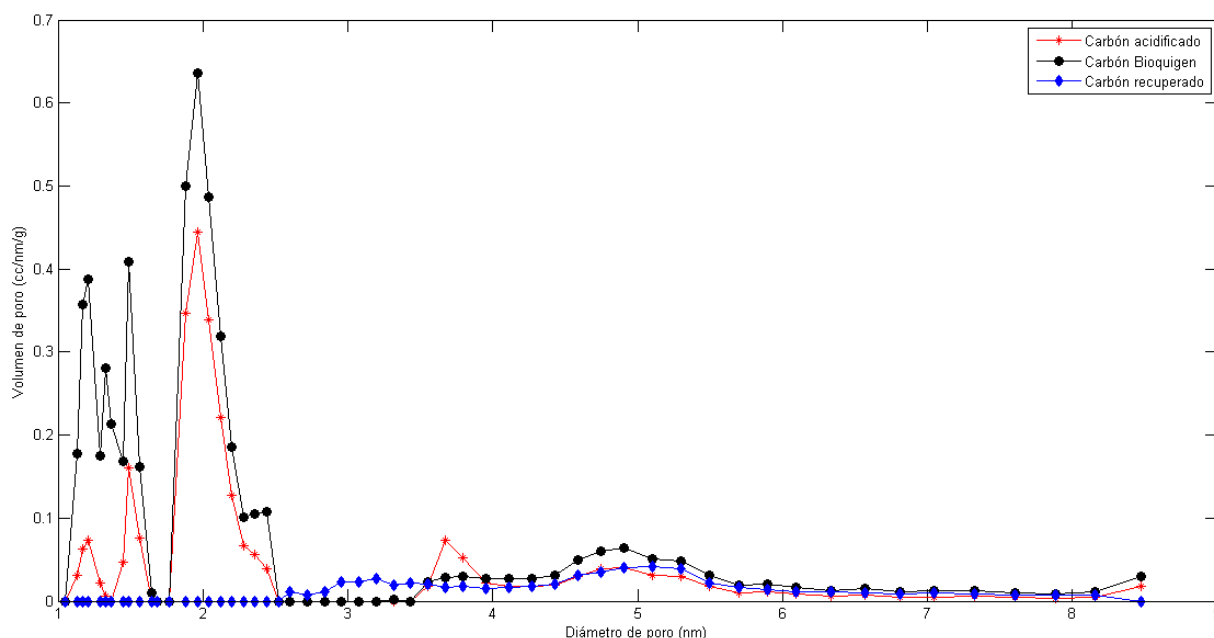


Figura 6. Distribución de poros carbón acidificado, carbón Comercial y carbón recuperado.

En el carbón sulfonado, la molécula de la xilosa puede ser adsorbida ya que el diámetro molecular es 0.68 nm, al igual que la molécula del furfural puede ser desorbida al ser su tamaño 0.57 nm. (O'Neill R. et al, 2009). El carbón recuperado no conserva las características que tiene el carbón sulfonado, debido a que el proceso de lavado y restauración no fue el más adecuado, y aún tiene trazas de productos, reactivos y solvente, lo que se ve reflejado en estos análisis.

2. Obtención de furfural.

Según el análisis estadístico realizado con el software Statgraphics Centurion, la carga de catalizador y la concentración inicial de xilosa no son factores significativos en la conversión de la xilosa, debido a que su valor P es mucho mayor a 0.05. En cambio, el efecto de la temperatura sí es significativo, como se puede observar en la **Figura 7. (a)** En cuanto al rendimiento de furfural, la temperatura nuevamente es el factor significativo en el resultado, y se puede ver que a 100°C se obtienen altos valores, pero a expensas de una baja conversión, ya que además se deben manejar tiempos de reacción muy cortos debido a que el rendimiento se reduce drásticamente si se aumentan. A 120°C, los tiempos cortos no presentaron una alta conversión, y los altos tienen rendimientos muy bajas, como se muestra en la **Figura 7. (b)** Finalmente, a 140°C y con tiempos cortos de reacción se logran conversiones y rendimientos altos como se observa en las **Figuras 7 (a) y (b)**, lo cual concuerda con la literatura de manejar temperaturas altas cuando los tiempos son bajos y

viceversa. (I. Agirrezabal-Telleria et al., 2012; Iker Agirrezabal-Telleria et al., 2013; Choudhary et al., 2012; Hu et al., 2014; Lam et al., 2011; Weingarten et al., 2011)

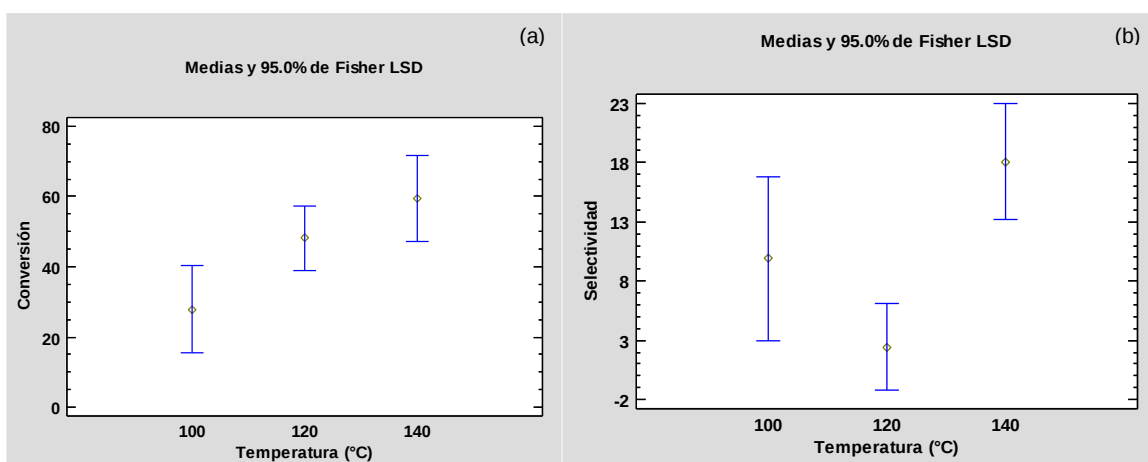


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la conversión de xilosa (a) y sobre el rendimiento de furfural (b).

Tabla 8. Análisis de Varianza para Conversión - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Cataliz	45.4037	2	22.7018	0.11	0.9010
B:CX	216.044	2	108.022	0.50	0.6228
C:Temperatura (°C)	2071.69	2	1035.84	4.82	0.0423

Conclusiones

- Se obtuvo un carbón acidificado a partir de un carbón activado comercial por medio de un tratamiento térmico con ácido sulfúrico concentrado, lo cual cambió las propiedades del carbón Comercial, especialmente su acidez, contenido de azufre, área superficial, área de poros y volumen de éstos.
- El carbón obtenido no tuvo una influencia en la conversión de la reacción de transformación de la xilosa a furfural, sin embargo, la rendimiento de la reacción sí se vio aumentada por la presencia de éste.
- Las condiciones óptimas para trabajar este sistema son temperaturas altas, tiempos de reacción cortos o medios y concentración inicial alta de xilosa.
- La mejor condición evaluada fue a 140°C, con una concentración inicial de xilosa de 30g/L, 60 min de reacción y 1,38 g de catalizador. La conversión de xilosa obtenida fue de 83,64% y rendimiento de furfural de 17,28%.

- Es fundamental el uso de un medio de reacción que se adecúe a la formación de furfural, es decir similar químicamente a éste.

Recomendaciones

- Implementar un sistema de enfriamiento y de retención de sólidos en el toma-muestras del reactor batch.
- Evaluar el uso de solventes verdes afines químicamente con el furfural como líquidos iónicos como medio de reacción.
- Trabajar a temperaturas más altas.
- Evaluar diferentes formas de restauración del carbón después de la reacción, para así volverlo a utilizar en la reacción.

Agradecimientos

Agradecemos a Dios y a nuestros familiares quienes brindaron su apoyo durante esta etapa de nuestra vida, que con sus palabras nos alentaron a continuar y ser perseverantes. A nuestros compañeros, Katherine Coronado quien nos apoyó y asesoró en el manejo del reactor, Lilian Ramírez por su amabilidad al realizar ciertas caracterizaciones y explicarnos su análisis, a las profesoras Laura Conde y Yineth Piñeros por sus enseñanzas y paciencia, a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por prestarnos las instalaciones y a sus trabajadores, en especial Andrea Álvarez y Carol Delgado.

Bibliografía

- Agirrezabal-Telleria, I., García-Sancho, C., Maireles-Torres, P., & Arias, P. L. (2013). Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(7), 1402-06.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60599-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60599-3)
- Agirrezabal-Telleria, I., Requies, J., Güemez, M. B., & Arias, P. L. (2012). Pore size tuning of functionalized SBA-15 catalysts for the selective production of furfural from xylose. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116, 169–178.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.025>
- Anthonia, E. E., & Philip, H. S. (2015). An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 3(2), 42–47.
<https://doi.org/10.14419/ijac.v3i2.5048>
- Banipal, P. K., Banipal, T. S., Lark, B. S., & Ahluwalia, J. C. (1997). Partial molar heat capacities and volumes of some mono-, di- and tri-saccharides in water at 298 . 15 , 308 . 15 and 318 . 15 K, 93(1), 81–87.
- Chaala, A., Darmstadt, H., & Roy, C. (1996). Acid-base method for the demineralization carbon black of pyrolytic. *Elsevier*, 3820(95).
- Choudhary, V., Sandler, S. I., & Vlachos, D. G. (2012). Conversion of xylose to furfural

- using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media. *ACS Catalysis*, 2(9), 2022–2028. <https://doi.org/10.1021/cs300265d>
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10815–10837. <https://doi.org/DOI: 10.1002/9780470027318>
- Dias, A. S., Pillinger, M., & Valente, A. A. (2005). Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 229(2), 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.016>
- Foresman, J. B., Keith, T. A., Wiberg, K. B., Snoonian, J., & Frisch, M. J. (1996). Solvent effects. 5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 100(40), 16098–16104. <https://doi.org/10.1021/jp960488j>
- Gallo, J. M. R., Alonso, D. M., Mellmer, M. A., Yeap, J. H., Wong, H. C., & Dumesic, J. A. (2013). Production of furfural from lignocellulosic biomass using beta zeolite and biomass-derived solvent. *Topics in Catalysis*, 56(18–20), 1775–1781. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0113-3>
- Gao, H., Liu, H., Pang, B., Yu, G., Du, J., Zhang, Y., ... Mu, X. (2014). Production of furfural from waste aqueous hemicellulose solution of hardwood over ZSM-5 zeolite. *Bioresource Technology*, 172, 453–456. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.026>
- Gomez-serrano, V., Acedo-ramos, M., Extremadura, U. De, & Lopez-peinado, A. J. (1997). Study and Characterisation of Activated Carbon Treated with H₂SO₄ Solutions, 00, 82–88.
- Guo, J., & Lua, A. C. (1999). Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32(1), 111–117. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00096-7)
- Hu, X., Westerhof, R. J. M., Dong, D., Wu, L., & Li, C. Z. (2014). Acid-catalyzed conversion of Xylose in 20 solvents: Insight into interactions of the solvents with Xylose, furfural, and the acid catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(11), 2562–2575. <https://doi.org/10.1021/sc5004659>
- Jeong, G. H., Kim, E. G., Kim, S. B., Park, E. D., & Kim, S. W. (2011). Fabrication of sulfonic acid modified mesoporous silica shells and their catalytic performance with dehydration reaction of d-xylose into furfural. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1–3), 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.002>
- Jiang, Z., Liu, Y., Sun, X., Tian, F., Sun, F., Liang, C., ... Li, C. (2003). Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir*, 19(3), 731–736. <https://doi.org/10.1021/la020670d>
- Jüntgen, H. (1986). Activated carbon as catalyst support. *Fuel*, 65(10), 1436–1446. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1)
- Kastner, J. R., Miller, J., Geller, D. P., Locklin, J., Keith, L. H., & Johnson, T. (2012). Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catalysis Today*, 190(1), 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.006>
- Lam, E., Chong, J. H., Majid, E., Liu, Y., Hrapovic, S., Leung, A. C. W., & Luong, J. H. T.

- (2012). Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water. *Carbon*, 50(3), 1033–1043. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.007>
- Lam, E., Majid, E., Leung, A. C. W., Chong, J. H., Mahmoud, K. A., & Luong, J. H. T. (2011). Synthesis of furfural from xylose by heterogeneous and reusable nafion catalysts. *ChemSusChem*, 4(4), 535–541. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100023>
- Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., ... Guo, X. Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- Mariam, K. H. (2017). *Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon Catalyst for Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose*. Addis Ababa University.
- Moreau, C., Durand, R., Peyron, D., Duhamet, J., & Rivalier, P. (1998). Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. *Industrial Crops and Products*, 7(2–3), 95–99. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)00037-X)
- Qu, R. (2011). Catálisis Heterogénea. In *Reactores Químicos y Biológicos* (pp. 1–19). Retrieved from [http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo 10.pdf](http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo%2010.pdf)
- O'Neill R, A. Mohammad Najeed, Vanoye & Farid A. (2009). Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res*, 48, 4300-4306.
- Rodríguez-Gregorich, A., & Ramos-Sánchez, L. B. (2005). Catálisis Heterogénea: Preparación de Catalizadores Sólidos (Parte I). *Tecnología Química*, 31(2), 70–74.
- Rouquerol, F, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Second edition. 2014. Chapter 5 and 7.
- Shu, Q., Gao, J., Nawaz, Z., Liao, Y., Wang, D., & Wang, J. (2010). Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Applied Energy*, 87(8), 2589–2596. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.03.024>
- Wang, Y., Delbecq, F., Kwapinski, W., & Len, C. (2017). Application of sulfonated carbon-based catalyst for the furfural production from D-xylose and xylan in a microwave-assisted biphasic reaction. *Molecular Catalysis*, 438, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.031>
- Weingarten, R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2011). Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites. *Journal of Catalysis*, 279(1), 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.013>
- Zhang, T., Li, W., Xu, Z., Liu, Q., Ma, Q., Jameel, H., ... Ma, L. (2016). Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in γ -valerolactone. *Bioresource Technology*, 209, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.108>