

Estabilización de Bio-oil. Hidrodesoxigenación catalítica de Furfural.

Zutti3n, Ana Laura

*Instituto de Investigaciones en Cat3lisis y Petroqu3mica (INCAPE) – Facultad de Ingenier3a Qu3mica / UNL
Ingenier3a, Qu3mica **

INTRODUCCI3N

Hoy en d3a se busca poder generar combustibles de 2° y 3° generaci3n a partir de recursos no comestibles. En contraste con los combustibles f3siles, el CO₂ generado en su combusti3n, es absorbido por la flora, que es utilizada como materia prima para generar combustible, produciendo as3 un ciclo neutro de CO₂ (Wyman et al,1990; Wyman,1994).El uso de material lignocelul3sico tiene m3ltiples ventajas (Resasco et al, 2012). El reto es desarrollar caminos de reacci3n y catalizadores acordes para la conversi3n de la biomasa en bio-oil de alta energ3a, bajo ox3geno y que puedan competir con derivados del petr3leo (Resasco et al, 2012; Shi et al, 2015).La pir3lisis r3pida, implica un calentamiento r3pido de la biomasa lignocelul3sica sin ox3geno, logrando obtener conversiones de 50-95%. Son l3quidos marrones oscuros, de alta viscosidad, con gran cantidad de compuestos oxigenados y hasta 40% de agua. Contienen una mezcla muy reactiva que hace que sean inestables y requieran un tratamiento para usarlos como biocombustibles. Los estudios se enfocan en mejorar el octanaje y disminuir solubilidad con agua.

Se trabaja con compuestos modelo del bio-oil, para obtener posibles caminos de reacci3n y correlaciones entre rendimientos catal3ticos y estructuras de los catalizadores (Yu et al, 2011).

Para mejorar las propiedades usamos la hidrodesoxigenaci3n del producto de pir3lisis (sin previa condensaci3n). Se han obtenido muy buenos resultados con catalizadores met3licos soportados en presencia de H₂ a presi3n atmosf3rica (Zanuttini et al, 2013; Zanuttini et al, 2014). En este trabajo se utiliza furfural como compuesto modelo. Este es uno de los numerosos componentes oxigenados que se encuentran en mayor proporci3n en bio-oils (Demirbas,2009; Sitthisa et al,2011). Los catalizadores estudiados fueron, Pt(1,7)/Al₂O₃, Pt(1,7)/SiO₂, Fe(15)/SiO₂, y Cu(10)/SiO₂.

Este trabajo aporta al conocimiento del comportamiento de diversos metales y soportes usados como catalizadores que ser3 3til en el dise3o futuro de estrategias catal3ticas hacia la producci3n de componentes de combustible con caracter3sticas espec3ficas.

OBJETIVOS

El objetivo es lograr la estabilizaci3n del bio-oil as3 como mejorar sus propiedades a trav3s de un tratamiento catal3tico de hidrodesoxigenaci3n.

METODOLOG3A

Preparaci3n de los soportes y catalizadores.

Los soportes utilizados fueron γ -Al₂O₃ (CK-300, *Ketjen*) y gel de SiO₂ (*Alfa Aesar*). El procedimiento de preparaci3n fue el mismo para todos los catalizadores, por impregnaci3n h3meda. Para aquellos que contienen platino se us3 con una soluci3n de Pt(NH₃)₄(NO₂)₃. Para el de hierro se us3 Fe(NO₃)₃·9H₂O y para el de Cobre Cu(NO₃)₂·3H₂O.

Caracterizaci3n

Los soportes y catalizadores se caracterizaron por difracci3n de rayos X (DRX), microscop3a electr3nica de transmisi3n, quimisorci3n de H, experiencias de fisisorci3n de N₂, reducci3n a temperatura programada (TPR), desorci3n a temperatura programada de piridina (Py-TPD).

* **Proyecto acreditado en el que se enmarca la investigaci3n:** PICT 2012-2642: Desoxigenaci3n de bio-oil obtenido por pir3lisis r3pida de biomasa. Directora: Mar3a Ariela Peralta.

Ensayos de Actividad.

Los catalizadores de Pt y Fe se pretrataron con H₂ para su activación durante 1 h a 500 °C, y el de Cu/SiO₂ a 350 °C. La reacción se realizó en fase gas en un reactor de lecho fijo, empleando H₂ a presión atmosférica. Se burbujeó H₂ a través del furfural líquido a distintas temperaturas. Los productos se siguieron por GC en línea, utilizando una columna ZB-5 con un detector de ionización de llama (FID). Luego, se purgó con 30 ml.min⁻¹ de H₂ a la T de reacción. Los productos se identificaron por comparación con inyección de patrones. Además, se obtuvieron muestras condensadas que se analizaron por GC-MS para confirmar la identificación de productos observados por GC.

RESULTADOS

El soporte γ -Al₂O₃ es mesoporoso con un área superficial de 214 m².g⁻¹ obtenida por fisisorción de N₂ aplicando la técnica BET. El soporte SiO₂ presenta una pequeña fracción de microporos con una superficie total de 359 m².g⁻¹. La densidad total de sitios ácidos obtenidos por TPD-Py para SiO₂, γ -Al₂O₃ fueron 0,061 y 0,279 μ moles de Piridina por m² de catalizador respectivamente. El soporte SiO₂ contiene sitios ácidos de Brønsted débiles, y el soporte γ -Al₂O₃ presenta sólo acidez de Lewis. Por DRX se comprobó la alta dispersión del metal sobre los soportes, observando solo los picos característicos de los soportes. Mediante TPR se obtuvieron las temperaturas necesarias para la reducción de metal en cada caso: para el Pt y

Fe fue de 500°C y para el Cu de 350°C. La figura 1 muestra los posibles productos de hidrogenación que pueden obtenerse con catalizadores metálicos soportados en presencia de H₂ con furfural como reactivo.

Los diferentes productos se explican por la fuerza de interacción del anillo de furano con la superficie del metal y el tipo de productos superficiales intermedios que cada metal es capaz de estabilizar (Sitthisa et al,2011). Entre ellos, el alcohol furfurílico y tetrahidrofurfurílico, así como el tetrahidrofurano no serían los más convenientes como molécula combustible ya que son totalmente miscibles en agua. Se desean productos de elevado número de octano pero con baja solubilidad en agua, y que no exista

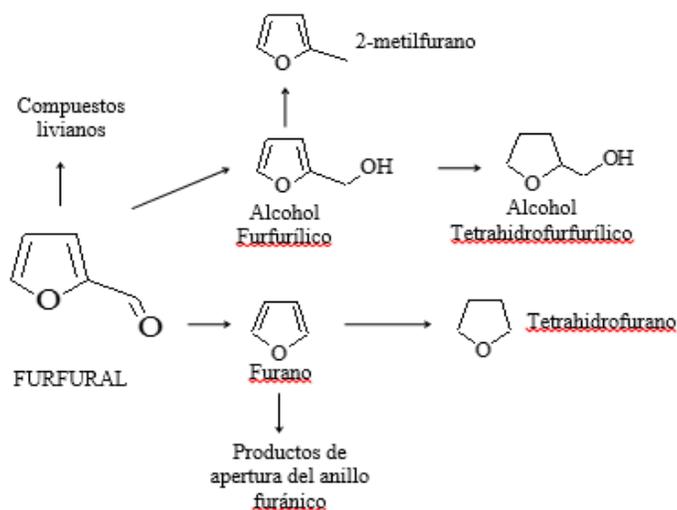


Figura 1: Esquema de las posibles rutas de reacción de desoxigenación de furfural.

pérdida de C para evitar la disminución en la eficiencia del sistema (Wallner et al,2013). Otra posibilidad de camino de reacción sin abrir el anillo, es la obtención de furano y metilfuranos, compuestos aromáticos que poseen alto número de octano (RON: 109 y 131) y baja solubilidad en agua. Pero el furano implica la pérdida de un C. Por ello, en esta investigación se trabajó de manera de maximizar la producción de estos 2 últimos compuestos, intentando obtener la mayor producción de 2-metilfuranos (2-MF) posible. Debe evitarse la hidrogenación completa de éste, ya que genera 2-metiltetrahidrofuranos, con un RON menor y mayor solubilidad en agua (Yanowitz et al,2011). Con este objetivo se realizaron experiencias de reacción a temperatura variable a través de las cuales se determinó que la temperatura óptima de reacción donde se maximiza el rendimiento furano+2-MF es 230°C para los catalizadores de platino, 320°C para Fe/SiO₂ y 300°C para Cu/SiO₂.

La Figura 2 muestra los rendimientos a productos y la conversión de furfural en función del tiempo de reacción para Pt/SiO₂. Éste es esencialmente metálico, ya que su acidez es muy

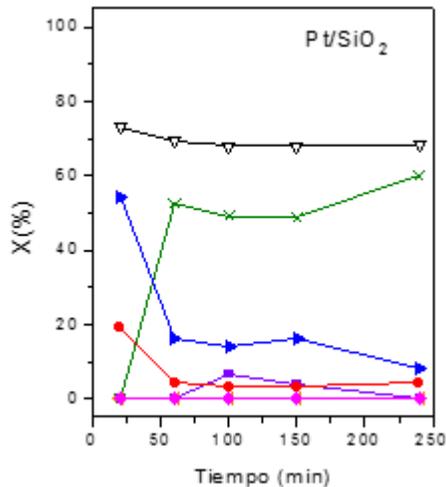


Figura 2: Pt/SiO₂: Conversión y rendimiento a productos W/F=0.67 H₂/F=107 T_{reacción}: 230°C Referencias: Conversión (triángulo invertido), Rendimiento: livianos (■), 2MF (●), furano (x), THF (◄), Alcohol THfurfurílico (◆), alcohol furfurílico (►)

baja. Los principales productos de reacción fueron alcohol furfurílico, furano, 2-metilfurano, y una pequeña cantidad de livianos. Los primeros dos se observan en mayor cantidad debido a la función metálica. El alcohol furfurílico se forma sobre los sitios metálicos, según el esquema presentado es producto primario, intermediario para la desoxigenación. A partir de la pequeña cantidad de sitios ácidos del soporte éste forma 2-metilfurano. En trabajos anteriores, se ha observado que los sitios ácidos se desactivan con mayor facilidad que los sitios metálicos (Zanuttini et al,2013; Zanuttini et al,2014). Por lo cual a medida que se desactiva el catalizador, disminuye el rendimiento a 2-MF. Adicionalmente, por GC-MS de la muestra condensada se detectó la presencia de 2-metiltetrahidrofurano, alcohol tetrahidrofurfurílico, 2, 3 dihidrofurano, 2 pentanona y productos de condensación formados por 2 anillos furánicos. Su presencia demuestra que la gran capacidad hidrogenolítica e hidrogenante del platino, en este caso conduce a productos indeseables.

Cuando se realizaron los ensayos con Pt/Al₂O₃ se observó la aparición de una mayor cantidad de compuestos de apertura del anillo, debido a mayor carácter ácido del soporte (por GC-MS se identificó: 2-metiltetrahidrofurano, 2-metilbuteno, propeno, 2 metilpentano). Además se

observaron productos de condensación formados por 2 anillos furánicos. En ambos catalizadores de platino la velocidad de hidrogenación es mayor que la de deshidratación (por la gran capacidad hidrogenante del Pt) alcanzando a observarse el compuesto intermedio alcohol furfurílico antes de transformarse a 2-MF. En el caso del soportado sobre alúmina hubo mayor cantidad de productos de condensación en comparación con el resto de los catalizadores, seguramente por el mayor carácter ácido del soporte. Esto hace que la selectividad a furano y 2-MF sea menor que en el caso de la sílice. Sin embargo, es un catalizador más estable ya que justamente es la función craqueante del soporte junto con los sitios metálicos los que reducen la formación de coque sobre la superficie del soporte, causante de la desactivación del mismo (Zanuttini et al,2014).

En el caso del Fe, su capacidad hidrogenante es mucho menor y por lo tanto la velocidad de esa reacción es menor a la deshidratación. Es por esto que no se observa como intermediario de reacción, como se ve en la figura 3.

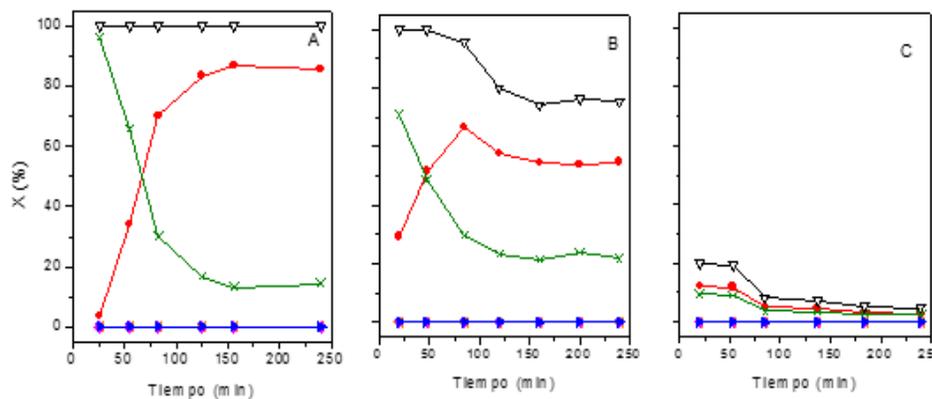


Figura 3: Fe/SiO₂, T_{reacción}=300°C, W/F=2.5 (A) H₂/Furfural=402 (B) H₂/F=201 (C) H₂/F=101

Este catalizador, si bien es menos activo que aquellos con platino, mostró mayor selectividad a 2MF, como puede observar comparando la Figura 2 y 3C. Una de las variables evaluadas fue el efecto de la cantidad relativa de H₂ en el sistema.

Las figuras 3 A, B y C representan la conversión y los rendimientos a productos a igual W/F ($2.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/g}_{\text{furfural}}$) pero distinta relación $\text{H}_2/\text{furfural}$. Como era esperable, dicha proporción afecta notablemente la actividad del catalizador, no sólo debido a que el H_2 actúa como un reactivo, sino también debido a su efecto de inhibición en la formación de productos pesados indeseables. Este hecho se muestra en el estudio de desoxigenación de ésteres con $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Do et al, 2009) y fue observado en otros trabajos (Zanuttini et al, 2013; Zanuttini et al, 2014).

Finalmente, el catalizador de $\text{Cu}(10)/\text{SiO}_2$ presentó el máximo de conversión y producción de furano+2MF a 300°C . Sin embargo, el máximo de selectividad para 2MF se da a menores temperaturas (220°C) donde la conversión es mucho menor. A medida que se desactiva el catalizador aparece alcohol furfurílico. Por GC-MS, se detectaron pequeñas cantidades de 2metiltetrahydrofurano, alcohol tetrahydrofurfurílico, 2 etilacroleína y productos de condensación.

CONCLUSIONES

Se estudió la desoxigenación de furfural con catalizadores de metales soportados sobre materiales de distinta acidez. Es factible desoxigenar furfural a 2-metilfurano y furano. El 2-MF es preferible ya que su formación no implica pérdida de C. La formación de 2-MF ocurre por la reacción catalizada por metal para hidrogenar el enlace $\text{C}=\text{O}$ y transformarlo en el alcohol correspondiente (alcohol furfurílico), y basta con bajo nivel de acidez, necesario para el segundo paso, la deshidratación del alcohol y eliminación del oxígeno. La presencia de una cierta cantidad de sitios ácidos es positiva considerando que minimizamos la pérdida de carbonos. Considerando esto, debe lograrse un balance racional entre alta producción de productos desoxigenados y baja pérdida de carbonos. Existe una temperatura óptima para cada catalizador que permite desoxigenar furfural con baja desactivación por formación de coque. Los catalizadores que presentaron la mayor selectividad a 2-MF fueron Fe/SiO_2 y Cu/SiO_2 y debido a la configuración electrónica de estos metales, tienden a adsorber la molécula a través del oxígeno del grupo $\text{C}=\text{O}$, favoreciendo la desoxigenación.

REFERENCIAS

- Demirbas A.**, 2009. Pyrolysis mechanisms of biomass materials, *Energy Sources, Part A*, 31 1186-1193.
- Do P.T., Chiappero M., Lobban L.L., Resasco D.E.**, 2009. *Catal. Lett.* 130 9-18.
- Resasco D.E., Sitthisa S., Faria J., Prasomsri T., Ruiz M.P.**, 2012. Furfurals as chemical platform for biofuels production, *Heterogeneous Catalysis in biomass to Chemicals and Fuels*, 155-188.
- Shi D., Vohs J.M.**, 2015. Deoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates: Reaction of Furfural on Zn-Modified Pt (111), *ACS Catalysis*, 5 2177-2183.
- Sitthisa S., Resasco D.E.**, 2011. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni, *Catal. Lett.*, 141 784-791.
- Wallner T., Ickes A., Lawyer K.**, 2013. Analytical Assessment of C2–C8 Alcohols as Spark-Ignition Engine Fuels, in: *Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress*, Springer, , pp. 15-26.
- Wyman C.E., Hinman N.D.**, 1990. Ethanol, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 24 735-753.
- Wyman C.E.**, 1994. Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 45 897-915.
- Yanowitz J., Christensen E., McCormick R.L.**, 2011. Utilization of renewable oxygenates as gasoline blending components, *Contract*, 303 275-3000.
- Yu W., Tang Y., Mo L., Chen P. Lou H., Zheng X.**, 2011. Bifunctional Pd/Al-SBA-15 catalyzed one-step hydrogenation–esterification of furfural and acetic acid: a model reaction for catalytic upgrading of bio-oil, *Catal. Commun.*, 13 35-39.
- Zanuttini M., Lago C., Querini C., Peralta M.**, 2013. Deoxygenation of m-cresol on $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Catal. Today*, 213 9-17.
- Zanuttini M.S., Dalla Costa B.O, Querini C.A, Peralta M.A.**, 2014. Hydrodeoxygenation of m-cresol with Pt supported over mild acid materials, *Appl. Catal., A*, 482 352-361.