

## HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LÍQUIDA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A 2,5-BIS(HIDROXIMETIL)FURANO SOBRE CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADO

Vogt Natali<sup>1</sup>, Zelin Juan<sup>1</sup>, Meyer Camilo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Ciencias e Ingenierías Catalíticas (GICIC), INCAPE-UNL-CONICET  
Facultad de Ingeniería Química UNL

Director: Meyer Camilo

Codirector: Zelin Juan

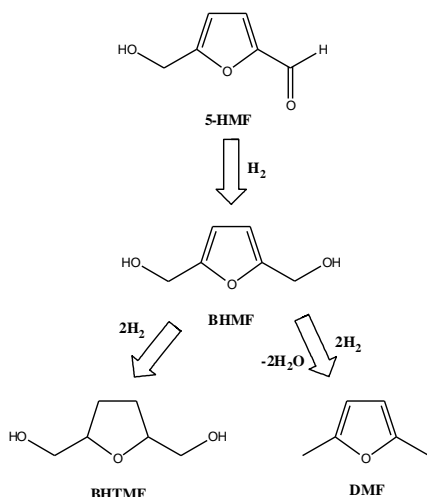
Area: Ingeniería

### INTRODUCCIÓN

A nivel mundial la biomasa es un recurso renovable y abundante que resulta muy atractivo tanto en el campo científico como industrial. Las dos terceras partes de la misma están constituidas por carbohidratos, y la transformación de estos en compuestos químicos con valor agregado representa una buena alternativa para la obtención de bio-productos que reemplacen derivados de fuentes no renovables.

Los carbohidratos de seis átomos de carbono (hexosas), como por ejemplo fructosa, glucosa y galactosa pueden ser transformados en compuestos furánicos 2,5-di-sustituídos. Entre ellos podemos mencionar el 5-hidroximetilfurfural (HMF), producido por deshidratación de hexosas, que es considerada una molécula plataforma renovable muy importante (Bicker y col., 2003).

Algunos derivados del HMF se emplean como materia prima para obtener polímeros. Uno de ellos es el 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) que es usado en la elaboración de espumas tipo poliuretanos y poliésteres (Gandini y col., 2002). Zeng y col. (2013) han utilizado el BHMF para la obtención de polímeros autocicatrizantes, de mucho interés debido a su amplio campo de posibles aplicaciones industriales. Este BHMF se puede obtener por hidrogenación selectiva del grupo C=O del HMF (Esquema 1). Los catalizadores basados en metales nobles soportados, por ejemplo Ru y Pt, son los más utilizados para esta reacción (Alamillo y col, 2012). Además de su costo elevado, estos catalizadores presentan baja selectividad a BHMF, obteniéndose también bis(hidroximetil)tetrahydrofurano (BHMTF) y dimetil furano (DMF). Con catalizadores de metales no nobles como Ni, tanto másicos como soportados, se obtuvo baja conversión de HMF y baja selectividad a BHMF, aun empleando altas temperaturas y presiones de H<sub>2</sub> (Nakagua y col, 2010).



**Esquema 1:** Reacciones de hidrogenación a partir de HMF.

Los catalizadores basados en metales nobles soportados, por ejemplo Ru y Pt, son los más utilizados para esta reacción (Alamillo y col, 2012). Además de su costo elevado, estos catalizadores presentan baja selectividad a BHMF, obteniéndose también bis(hidroximetil)tetrahydrofurano (BHMTF) y dimetil furano (DMF). Con catalizadores de metales no nobles como Ni, tanto másicos como soportados, se obtuvo baja conversión de HMF y baja selectividad a BHMF, aun empleando altas temperaturas y presiones de H<sub>2</sub> (Nakagua y col, 2010).

### OBJETIVOS

Estudiar la influencia de las propiedades físico-químicas y estructurales de catalizadores de cobre, en la hidrogenación de HMF y la selectividad a BHMF. Para ello, se evalúa y analiza el comportamiento catalítico de catalizadores de Cu preparados sobre distintos soportes y por diferentes métodos, en la hidrogenación en fase líquida de HMF.

Título del proyecto: Conversión de carbohidratos derivados de biomasa en compuestos furánicos di-sustituídos empleando catálisis heterogénea.

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2015

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Dr. Alberto Marchi

## EXPERIMENTAL

### *Preparación y caracterización.*

Los catalizadores fueron preparados por: impregnación a humedad incipiente (Cu/SiO<sub>2</sub>-I y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I), precipitación-deposición (Cu/SiO<sub>2</sub>-PD) y co-precipitación (CuMgAl). Los precursores hidratados Cu/SiO<sub>2</sub>-I y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I se prepararon agregando gota a gota sobre el soporte un volumen exacto de solución acuosa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El precursor hidratado Cu/SiO<sub>2</sub>-PD fue preparado mediante el agregado simultáneo de soluciones de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a una suspensión acuosa de SiO<sub>2</sub>, manteniendo el pH en 7,2±0,2, a 65 °C y por 2 horas, para finalmente filtrar y lavar. Los sólidos así obtenidos se secaron en estufa a 90 °C y posteriormente se calcinaron en aire a 500 °C durante 2 h. El precursor CuMgAl fue preparado por co-precipitación a 65 °C y pH=10,0 ±0,2. El precipitado obtenido fue filtrado, lavado y secado en estufa a 90 °C, finalmente se calcinó en N<sub>2</sub> a 500 °C durante 4 h.

El contenido de Cu de las muestras calcinadas fue determinado por absorción atómica (AA) usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 3110. La superficie específica (S<sub>g</sub>) se determinó por fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, en un sortómetro Quantachrome Autosorb I. La identificación de las especies policristalinas presentes en las muestras calcinadas, se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Shimadzu XD-1. Los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) se obtuvieron utilizando un equipo Micromeritics Auto Chem 2920 equipado con un detector TCD y en flujo de H<sub>2</sub>(5%)/Ar (60 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>).

La dispersión metálica de Cu fue determinada por titulación de N<sub>2</sub>O a 90°C, luego de reducción en flujo de H<sub>2</sub>, analizando por espectroscopía de masa con una unidad Balzers Omnistar.

### *Actividad catalítica*

La hidrogenación de HMF se llevó a cabo en fase líquida, en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 500 mL, a 120 °C y una presión de H<sub>2</sub> de 15 bar. Teniendo en cuenta que el HMF y BHMF son poco solubles en solventes polares, se utilizó tetrahidrofurano (THF), como solvente de reacción. Previo a las experiencias catalíticas, las muestras de los diferentes catalizadores (0,5 g) fueron reducidas ex situ en H<sub>2</sub> a 300 °C y luego trasvasadas en atmósfera inerte al reactor conteniendo el solvente y el HMF. El sistema se llevó hasta la temperatura de reacción agitando a 700 rpm, a continuación se ingresó H<sub>2</sub> al reactor hasta alcanzar la presión de trabajo. Las muestras extraídas durante el transcurso de la reacción fueron analizadas con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014.

## RESULTADOS/CONCLUSIONES

### *Caracterización fisicoquímica*

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de las muestras de Cu. La carga de Cu en las muestras varió entre 8 y 10 %, excepto en la muestra de CuMgAl que tiene 18% de Cu. La superficie específica (S<sub>g</sub>) de Cu/SiO<sub>2</sub>-I, Cu/SiO<sub>2</sub>-PD y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I fue ligeramente inferior a la de los soportes empleados (SiO<sub>2</sub>: 230 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 190 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).

Muestra	Cu (%P/p)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>Cu</sub> (%)	L (nm)	T <sub>MAX</sub> (°C)
Cu/SiO <sub>2</sub> -I	11,4	221	2,0	32	290
Cu/SiO <sub>2</sub> -PD	11,3	225	21	3,3	240
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I	10,0	175	3,0	6,5	260
CuMgAl	17,9	291	11	-	200

**Tabla 1.** Caracterización fisicoquímica de las muestras preparadas en este trabajo.

Esto indica que la adición de Cu por los métodos de impregnación o precipitación-deposición, no modifica significativamente las propiedades texturales de dichos soportes. Por otro lado, la muestra CuMgAl presentó una Sg de  $291 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , algo mayor que la de las otras muestras.

Los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas se presentan en la Figura 1. Los picos de difracción observados en Cu/SiO<sub>2</sub>-I corresponden a una fase policristalina de CuO (PDF 47-254). En la muestra Cu/SiO<sub>2</sub>-PD solo se observó el halo amorfo de la sílice, indicando que la fase de Cu obtenida luego de la calcinación es cuasi-amorfa o que los dominios cristalinos formados son menores a 4 nm, límite de detección aceptado para esta técnica. Los DRX de las muestras CuMgAl y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I presentan picos de difracción anchos que se corresponden con fases cristalinas de estructuras tipo espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PDF48-1548, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PDF 29-0063) no observándose la segregación de óxidos metálicos de CuO y/o MgO. Esto indicaría que los cationes Cu<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> están altamente interdispersos en la estructura tipo espinela o interaccionando fuertemente con la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En los TPR y para cada muestra, solo se observó un único pico de consumo de H<sub>2</sub> entre 150 y 350 °C, asignado a la reducción de CuO o especies Cu<sup>2+</sup>. En base a las temperaturas del máximo consumo de H<sub>2</sub> (Tabla 1) se determinó el siguiente patrón de reducibilidad: Cu/SiO<sub>2</sub>-I < Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I < Cu/SiO<sub>2</sub>-PD < CuMgAl

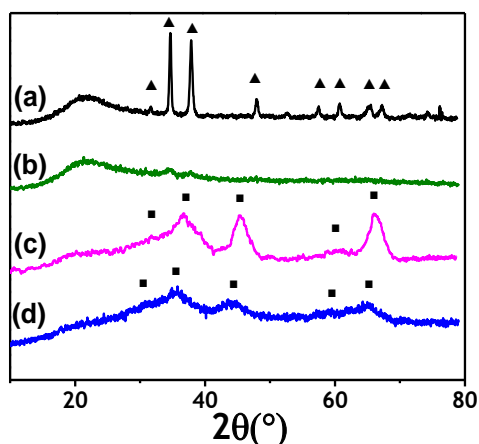
La dispersión de la fase metálica de Cu (D<sub>Cu</sub>) de las muestras, luego de reducción en flujo de H<sub>2</sub> a 300°C, se muestran en Tabla 1. El mayor valor de D<sub>Cu</sub> fue obtenido con Cu/SiO<sub>2</sub>-PD (21%), el cual es dos veces mayor que para la muestra CuMgAl (11%). Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I presentó una dispersión metálica intermedia (16%), mientras que para Cu/SiO<sub>2</sub>-I fue un orden de magnitud menor (2%). Con los valores de dispersión metálica se estimó el tamaño promedio de partícula asumiendo partículas cúbicas y utilizando una densidad superficial de átomo de Cu de  $1,08 \times 10^{-15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Tabla 1).

La dispersión de la fase metálica de Cu (D<sub>Cu</sub>) de las muestras, luego de reducción en flujo de H<sub>2</sub> a 300°C, se muestran en Tabla 1. El mayor valor de D<sub>Cu</sub> fue obtenido con Cu/SiO<sub>2</sub>-PD (21%), el cual es dos veces mayor que para la muestra CuMgAl (11%). Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I presentó una dispersión metálica intermedia (16%), mientras que para Cu/SiO<sub>2</sub>-I fue un orden de magnitud menor (2%). Con los valores de dispersión metálica se estimó el tamaño promedio de partícula asumiendo partículas cúbicas y utilizando una densidad superficial de átomo de Cu de  $1,08 \times 10^{-15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Tabla 1).

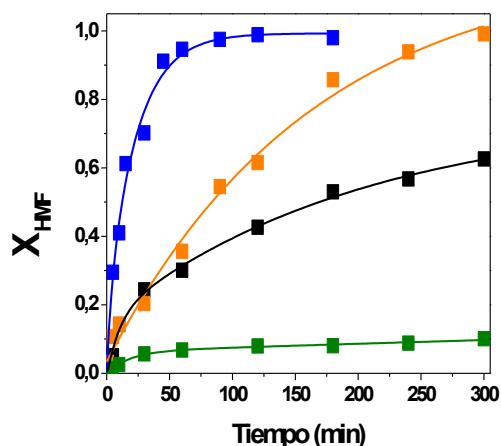
#### Actividad de los catalizadores de Cu.

Todos los catalizadores fueron activos en la hidrogenación de HMF en las condiciones de trabajo empleadas, dando como único producto 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), sin embargo, la evolución observada con cada catalizador fue diferente (Figura 2).

La mayor velocidad inicial de hidrogenación ( $r_{\text{HMF}}^0$ ) se alcanzó con Cu/SiO<sub>2</sub>-PD, mientras que el catalizador Cu/SiO<sub>2</sub>-I mostró un valor de  $r_{\text{HMF}}^0$  unas veinte veces menor. La mayor actividad de Cu/SiO<sub>2</sub>-PD respecto a Cu/SiO<sub>2</sub>-I puede atribuirse a las nanopartículas (3-5 nm) de Cu<sup>0</sup> altamente dispersas sobre la sílice obtenidas por el método PD. La actividad catalítica de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I y CuMgAl fue de 2 a 2,5 veces menor que la de Cu/SiO<sub>2</sub>-PD. Esto se puede explicar en base a que Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I y CuMgAl poseen menor dispersión metálica que Cu/SiO<sub>2</sub>-PD, y a la fuerte adsorción del HMF sobre los sitios ácidos y básicos presentes en la superficie de estos catalizadores. En consecuencia, el patrón de actividad inicial ( $r_{\text{HMF}}^0$ ) sigue la tendencia: Cu/SiO<sub>2</sub>-PD > Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I > CuMgAl > Cu/SiO<sub>2</sub>-I.



**Figura 1.** DRX de los precursores calcinados. (a) Cu/SiO<sub>2</sub>-I, (b) Cu/SiO<sub>2</sub>-PD, (c) Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I, (d) CuMgAl. ▲ CuO, ■ fase tipo espinela.



**Figura 2.** Conversión de HMF en función del tiempo para los catalizadores basados en Cu. 120 °C, 15 bar de presión de H<sub>2</sub> y THF como solvente. ■ Cu/SiO<sub>2</sub>-PD, ■ Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I, ■ CuMgAl, ■ Cu/SiO<sub>2</sub>-I.

Finalmente, empleando diferentes catalizadores basados en Cu se logró hidrogenar selectivamente el 5-hidroximetil-furfural (HMF) a 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF). El catalizador más activo resultó ser Cu/SiO<sub>2</sub> preparado por el método de precipitación-deposición. La alta actividad y el rendimiento en BHMF obtenidos con este catalizador se atribuye a la presencia, sobre un soporte de muy baja acidez como la SiO<sub>2</sub>, de nanopartículas de Cu metálico de 3 a 5 nm. Cuando el Cu se soporta sobre óxidos con sitios ácidos y/o básicos, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos de Mg-Al, se tiene una alta dispersión de Cu metálico pero que resulta menos activo. La fuerte adsorción del reactivo sobre los sitios ácidos y/o básicos que se encuentran en la interfase con las nanopartículas de Cu metálico dificultaría el acceso del H<sub>2</sub> a los sitios activos.

En cuanto a la conversión ( $X_{\text{HMF}}$ ), con Cu/SiO<sub>2</sub>-PD se alcanzó una  $X_{\text{HMF}}$  del 95% a los 60 minutos de reacción, mientras que la conversión a las 2 horas de reacción para los 3 restantes catalizadores fue: 60% para Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I, 43% para CuMgAl y solo 10% para Cu/SiO<sub>2</sub>-I. Por lo tanto el patrón para la  $X_{\text{HMF}}$  a las 2 horas de reacción es similar al obtenido para ( $r_{\text{HMF}}^0$ ).

En todos los casos, la selectividad a BHMF fue superior al 96%, por lo que el patrón para el rendimiento en BHMF es el mismo que el obtenido para la conversión de HMF (Tabla 2). La hidrogenación selectiva del grupo C=O, frente a los enlaces C=C, del anillo furánico (Esquema 1), se puede explicar en base a la adsorción preferencial de HMF sobre el Cu a través de su grupo C=O. Como sugieren Bertero y col. (2008), esta adsorción está favorecida por la repulsión entre los orbitales d del Cu y el anillo insaturado, en este caso el anillo furánico de HMF.

Muestra	$r_{\text{HMF}}^0$ (g·h·mol <sup>-1</sup> )	$X_{\text{HMF}}$ (%)	$\eta_{\text{BHMF}}$ (%)	$S_{\text{BHMF}}$ (%)
Cu/SiO <sub>2</sub> -I	0,05	10	9,1	99
Cu/SiO <sub>2</sub> -PD	1,00	99	98	99
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I	0,47	61	60	98
CuMgAl	0,40	43	41	97

**Tabla 2.** Velocidad inicial de hidrogenación de HMF ( $r_{\text{HMF}}^0$ ), conversión de HMF ( $X_{\text{HMF}}$ ), rendimiento en BHMF ( $\eta_{\text{BHMF}}$ ) y selectividad a BHMF ( $S_{\text{BHMF}}$ ) a 2 h de reacción.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Alamillo R., Tucker M., Chia M., Pagán-Torres Y., Dumesic J.,** 2012. The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, 14, 1413.
- Bertero N.M., Apesteguía C.R., Marchi A.J.,** 2008. Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 349, 100.
- Bicker M., Hirth J., Vogel H.,** 2003. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chemistry*, 5, 280.
- Gandini A., Belgacem M.N.,** 2002. Recent Contributions to the Preparation of Polymers Derived from Renewable Resources. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 105.
- Nakagawa Y., Tomishige K.,** 2010. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst. *Catalysis Communications*, 12, 15.
- Zeng C., Seino H., Ren J., Hatanaka K., Yoshie N.,** 2013. Bio-Based Furan Polymers with Self-Healing Ability. *Macromolecules*, 46, 1794.