



## Plan de Gestión de Datos

### INFORMACIÓN SOBRE EL PROYECTO

#### 1. – Datos del Proyecto

##### - Título del Proyecto (en castellano)

*Desarrollo de catalizadores para reacciones de hidrodeseoxigenación y de acoplamiento C–C de moléculas derivadas de procesos de conversión de biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>) de alta calidad. (50620190100154LI)*

##### - Título del Proyecto (en inglés)

Catalysts for hydrodeoxygenation and C–C coupling reactions of lignocellulosic biomass conversion molecules for the production of high quality biofuels (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>).

##### - Descripción del Proyecto (en castellano) Resumen

La energía es fundamental para casi todos los grandes desafíos y oportunidades a los que hace frente el mundo actualmente. Sin embargo, la demanda y los efectos producidos por la contaminación hacen prioritaria la búsqueda de formas alternativas que disminuyan la dependencia de las reservas de combustibles fósiles y así evitar o disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub>. Es imprescindible desarrollar procesos económicos y energéticamente eficientes para la producción sostenible de combustibles a partir de fuentes renovables. De hecho, uno de los objetivos de Desarrollo Sostenible aprobados por la ONU es adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos. Otro objetivo de esta organización para 2030 es garantizar el acceso a energías asequibles, seguras, sostenibles y modernas. Más aun, la energía es esencial para lograr los demás objetivos y metas planteados por la ONU. En particular, establece que debe trabajarse en aumentar la energía renovable principalmente en el área de transporte. En este contexto, la biomasa vegetal es la única fuente sostenible actual de carbono orgánico, y los biocombustibles, son la única fuente sostenible de combustibles líquidos.

En la actualidad, existen varias rutas para convertir los carbohidratos derivados de la biomasa lignocelulósica en combustibles. Sin embargo, la conversión catalítica directa de celulosa y hemicelulosa en combustibles es un gran desafío debido a que las unidades básicas de los carbohidratos son azúcares C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> de las cuales sólo se pueden producir pentanos y hexanos una vez que son hidrodeseoxigenados directamente. Es por esto que se requiere inicialmente convertir los azúcares en otros compuestos. Una de las rutas que ha atraído mucha atención implica: (1) la despolimerización de la celulosa y hemicelulosa en monómeros y la posterior conversión en moléculas como furfural, hidroximetilfurfural (HMF), furfural o vainillina, seguido de (2) la formación de enlaces C–C e hidrodeseoxigenación de las moléculas para obtener alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> compatibles con combustibles diesel o combustibles de aviación.

*En este proyecto, se propone como línea central de trabajo, estudiar catalizadores y las condiciones de reacción de formación de enlaces C–C a partir de moléculas como furfural y su producto de desoxigenación, 2-MF, derivadas de procesos de conversión de biomasa lignocelulósica con el fin de lograr combustibles líquidos de alta calidad para el transporte.*

La molécula de furfural se obtiene como subproducto de la conversión de azúcares C<sub>5</sub> en la producción de etanol de 2da generación, proceso con gran desarrollo en nuestro país. Además, se encuentra en gran proporción en los biooils obtenidos por pirólisis rápida de



material lignocelulósico.

*Se plantea el desarrollo de catalizadores ácidos de estructura mesoporosa con incorporación de metales, a fin de ser utilizados en diferentes etapas de una biorefinería, principalmente en la transformación de furfural y 2-MF a precursores oxigenados de alto número de carbonos, moléculas estratégicas que permitirán la posterior producción de hidrocarburos C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, biocombustibles de alta calidad tipo diesel o para aviación.*

*Se plantea trabajar sobre el proceso de hidroximetilación de furfural a 2MF y sobre dos procesos de acoplamiento C-C: el proceso de hidroxialquilación/alquilación de furfural y 2MF y el proceso de acoplamiento o condensación pinacólica (autoacoplamiento) de furfural. Estas reacciones de acoplamiento podrían llevarse a cabo en agua, considerado un medio verde para la síntesis química.*

#### - Descripción del Proyecto (en inglés) Resumen

Energy is essential to almost all of the great challenges and opportunities facing the world today. However, the demand and the effects produced by pollution make the search for alternative ways of reducing dependence on fossil fuel reserves a priority. It is central to develop economical and energy efficient processes for the sustainable production of fuels from renewable sources. In fact, one of the objectives of Sustainable Development approved by the UN is to adopt urgent actions to combat climate change and its effects. Another objective for 2030 is to guarantee the access to affordable, safe, sustainable and modern energy. Furthermore, energy is vital to achieve the other objectives and goals set by the UN. In particular, it establishes that efforts must be done to increase renewable energy, mainly in the transport area. In this context, biomass is the only current sustainable source of organic carbon, and biofuels are the only sustainable source of liquid fuels.

Currently, there are several routes to convert carbohydrates derived from lignocellulosic biomass into high quality fuels. One of the most attractive routes involves: (1) the depolymerization of cellulose and hemicellulose into monomers and their subsequent conversion into molecules such as furfural, hydroxymethylfurfural (HMF), furfural or vanillin, followed by (2) formation of C-C bonds and hydrodeoxygenation to obtain C<sub>8</sub> – C<sub>15</sub> carbon alkanes compatible with diesel or aviation fuels.

In this project, we proposed to study catalysts and reaction conditions for the formation of C-C bonds from molecules such as furfural and its hydrodeoxygenation product, 2-MF, in order to achieve high quality liquid fuels for transportation.

The furfural molecule is obtained as a by-product of the conversion of C<sub>5</sub> sugars in the production of second generation ethanol, a process with great development in our country. It is also found in a large proportion in biooils obtained by fast pyrolysis of lignocellulosic material.

The development of acid catalysts of mesoporous structure with metals addition is proposed in this project. We plan to achieve the transformation of furfural and 2-MF to oxygenated precursors with high carbon number. These are strategic molecules that will allow the subsequent production of C<sub>12</sub> and C<sub>15</sub> hydrocarbons, high-quality diesel or aviation biofuels.

We will work on the hydrodeoxygenation process of furfural at 2MF and on two C-C coupling processes: the hydroxyalkylation/alkylation process of furfural and 2MF and the pinacolic coupling (furfural selfcoupling). These coupling reactions could be carried out in water, considered a green medium for chemical synthesis.

#### - Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en castellano)

BIOCOMBUSTIBLE  
FURFURAL,  
CATALISIS



ACOPLAMIENTO HIDRODESOXIGENACION
<b>- Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en inglés)</b>
BIOFUEL, CATALYSIS, FURFURAL, COUPLING, HYDRODEOXYGENATION
<b>2 – Datos del Director/ar del Proyecto</b>
<b>- Nombre y Apellido 1</b>
María Soledad Zanuttini
<b>- Unidad Académica</b>
Facultad de Ingeniería Química
<b>- Teléfono oficial de contacto</b>
+54 342 4571174
<b>-Teléfono móvil de contacto</b>
+54 342 154391171
<b>-E-mail del Director/a del Proyecto</b>
<a href="mailto:szanuttini@fiq.unl.edu.ar">szanuttini@fiq.unl.edu.ar</a>

## DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO

### -Describa la toma de muestras / datos a realizar

#### *Caracterización de catalizadores:*

Se estudiarán las propiedades fisicoquímicas y superficiales de los catalizadores frescos y usados en reacción, utilizando un conjunto de técnicas modernas de caracterización, seleccionadas cuidadosamente de manera de obtener la información relevante para el diseño y ajuste de formulaciones de catalizadores.

Se analizarán las siguientes características de los catalizadores:

#### a) *Catalizadores frescos y regenerados*

- ✓ Morfología Superficie Específica y Distribución de Tamaño de Poros mediante la técnica de BET
- ✓ Cristalinidad mediante DRX
- ✓ Acidez mediante TPD de piridina o amoníaco y FTIR de piridina
- ✓ Reducibilidad de componentes metálicos mediante TPR
- ✓ Dispersión metálica mediante Pulsos de CO y TEM
- ✓ Tamaño de partícula metálica mediante TEM
- ✓ Estados de oxidación superficiales mediante XPS
- ✓ Estados de oxidación superficiales mediante Espectroscopía Mössbauer.

Las técnicas de FTIR y Espectroscopía Raman se emplearán para identificar las especies volumétricas y superficiales presentes en el catalizador.

#### b) *Catalizadores usados en reacción:* Residuo carbonoso mediante TPO y mediante análisis elemental (C, O, H) del sólido.

El equipamiento necesario para la realización de las actividades de caracterización se encuentra disponible en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica



(INCAPE) o en el Centro Nacional de Catálisis (GENACA), ambos ubicados en los edificios de la Facultad de Ingeniería Química. Se cuenta además con acceso a equipamiento del Servicio Centralizado de Grandes Instrumentos SECEGRIN (CCT-Santa Fe) como Microscopio electrónico de transmisión (TEM), Microscopio de Barrido (SEM), equipos de Absorción Atómica con horno de grafito, Cromatógrafo acoplado a Espectrómetro de Masas, etc. Los análisis de espectroscopía Mössbauer se realizarán en el CINDECA en la ciudad de La Plata. Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se enviarán a CiTeQ (UTN-FRC). Para los casos de catalizadores con metales reductores se analizará el contenido de metal luego de la reacción para evaluar la posible pérdida de material activo por lixiviación.

**Todos estos equipos de encuentran conectados con computadoras a través de placas adquisidoras de datos. Los datos están resguardados por contraseñas.**

#### *Ensayos de actividad Catalítica*

##### Reacción de HDO:

Primero se realizarán experiencias para determinar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores seleccionados. La evaluación será en fase gas en un reactor de lecho fijo empleando  $H_2/N_2$  a presión atmosférica, intentando minimizar el consumo de  $H_2$ . Los catalizadores se reducirán *insitu* con  $H_2$  antes de cada reacción. El reactivo furfural se alimentará a través de un saturador. Los productos se seguirán por GC en línea, utilizando una columna HP-1 (60 m) con un detector de ionización de llama (FID). Los compuestos se identificarán por comparación con inyección de patrones y con análisis de GC-MS de muestras de reacción condensadas.

Estos resultados se utilizan para realimentar la etapa de diseño de los catalizadores y la configuración del sistema. Ya que las corrientes de furfural derivadas de los procesos de conversión de biomasa lignocelulósica pueden contener agua en su composición en una segunda etapa se incorporará agua a la alimentación.

##### Reacciones de acoplamiento por Hidroxialquilación (HHA):

Se llevará a cabo en fase líquida un reactor batch de vidrio en un baño termostatzado con agitación magnética. El sistema será abierto y contará con un condensador de reflujo en la parte superior. Se agregan los reactivos: furfural y 2MF (y agua). Una vez que se alcanza la temperatura de reacción se adicionará el catalizador (momento 0 se reacción). El reactor contará con conexión externa para toma de muestra. Se evaluará el efecto de la temperatura, relación furfural/2-MF, velocidad de agitación y tiempo de reacción. Las muestras de reacción se analizarán por HPLC con detector de índice de refracción.

##### Acoplamiento pinacólico:

Se realizará en fase líquida en un reactor batch con baño termostatzado y agitación magnética con conexión para tomas de muestras en el tiempo. El sistema será abierto y contará con un condensador de vapores en la parte superior. Se alimentará furfural en presencia del catalizador reductor. Se evaluará el efecto de la temperatura, proporciones de reactivos, velocidad de agitación y tiempo de reacción. Se evaluarán las condiciones de reacción que minimicen de lixiviación del metal del catalizador (pH, solvente, etc.). Las muestras de reacción se analizarán por GC y GC-MS con detector FID y HPLC con detector de índice de refracción.



**En todos los casos, los datos serán registrados y almacenados de manera digital en computadoras acopladas a los equipos con contraseñas de acceso.**

**– Datos: ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad/ser de acceso público? (marque X)**

	<b>NO X</b>
	<b>SI. Elija una de las opciones:</b>
	a) Se encuentra en evaluación de protección por medio de patentes
	b) No se inició el proceso de evaluación de patentabilidad, pero podría ser protegible
	c) Existe un contrato con un tercero que impide la divulgación
	d) Otro. Justifique.

**– Período de Confidencialidad: Es el período durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El período máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad/serán de acceso público.**

**Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios. Marque su opción con "X".**

	<b>1 (UN) año</b>
	<b>2 (DOS) años</b>
	<b>3 (TRES) años X</b>
	<b>4 (CUATRO) año</b>
	<b>5 (CINCO) años</b>
	<b>Otro.</b>
	<b>Motivos:</b>

*Zavutti*



## **INSTRUCTIVO PARA COMPLETAR EL PLAN DE GESTIÓN (PGD)**

El PGD no es un documento definitivo, sino que se desarrollará a lo largo del ciclo de vida del proyecto.

### **INFORMACIÓN SOBRE EL PROYECTO**

#### **1 – Datos del Proyecto**

**Título del Proyecto (en castellano):** Deberá ingresar el título completo del proyecto (en castellano), indicando además el código asignado por la SCAyT.

**Título del Proyecto (en inglés):** Deberá ingresar el título completo del proyecto en inglés.

**Descripción del Proyecto (en castellano):** Deberá ingresar la descripción del Proyecto en castellano.

**Descripción del Proyecto (en inglés):** Deberá ingresar la descripción del Proyecto en inglés.

**Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en castellano):** Deberá ingresar tres palabras claves descriptivas del Proyecto, en castellano.

**Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en inglés):** Deberá ingresar tres palabras claves descriptivas del Proyecto, en inglés.

#### **2- Datos del Director/a del Proyecto**

**Nombre y Apellido del Titular del Proyecto:** Nombre completo y apellido del Titular del Proyecto.

**Unidad Académica:** Nombre de la Unidad Académica a la que pertenece el/la directora/a del Proyecto.

**Teléfono oficial de contacto:** Número de teléfono de la oficina/laboratorio/Institución del Director/a del Proyecto, donde pueda ser contactado, incluyendo número de área/país (ej: Para Santa Fe: + 54 9 342 4999-9999).

**Teléfono móvil de contacto:** Número de teléfono móvil del director/ar del Proyecto, donde pueda ser contactado, incluyendo número de área/país.

**E-mail del Director/a del Proyecto:** Correo electrónico de contacto del Director/a del Proyecto.

### **DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO**

**Describe la toma de muestras/datos a realizar:** Información descriptiva sobre la toma de muestras que resultarán en datos/conjuntos de datos. La descripción deberá





incluir información de contexto (lugar de toma de los datos; instrumentos, etc.)

**Datos:** ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad/ser de acceso público? Deberá marcar con una "X" la opción correcta. En caso de responder afirmativamente, deberá justificar debidamente, comprendiendo que sólo en casos de extrema excepcionalidad esta restricción de acceso a los datos resulta practicable/aceptable.

**Período de Confidencialidad:** Es el periodo durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El periodo máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad/serán de acceso público.

**Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios.**

Deberá indicar los años que considera necesario prorrogar el período de confidencialidad y explicar los motivos.