

OBTENCIÓN DE ADITIVO COMBUSTIBLE DE ALTO OCTANAJE A PARTIR DE LA HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL

Picconi, Aldana¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. Parera" FIQ-UNL
Directora: Zanuttini, María Soledad

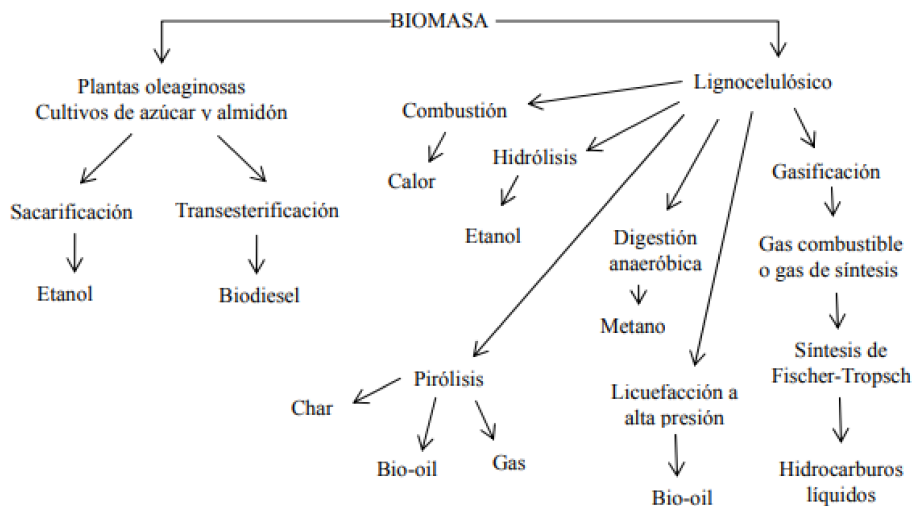
Área: Ingeniería

Palabras claves: Hidrodesoxigenación, Furfural, 2-metilfurano

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la biomasa es un recurso renovable de gran interés debido a su abundancia y la gran cantidad de productos que se pueden obtener mediante ella. En la Figura 1 se muestran varias alternativas para convertir la biomasa en energía.

Figura 1:
Esquema



de las

alternativas de conversión de biomasa (Dickerson, 2009).

Título del proyecto: Biocombustibles avanzados: Desarrollo de catalizadores para la desoxigenación de compuestos obtenidos por pirolisis de biomasa
Instrumento: PICT
Año convocatoria: 2016
Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.
Director/a: Zanuttini, María Soledad

Mediante un proceso de pirolisis rápida, la biomasa lignocelulósica, se convierte un producto líquido conocido como bio-oil. El bio-oil es un líquido viscoso, de color marrón, que contiene una importante cantidad compuestos oxigenados y hasta un 30% p/p de agua, lo que lo vuelve inestable. Uno de los propósitos es estabilizarlo, y para ellos es necesario tratarlo

adecuadamente para poder lograr la remoción del oxígeno. Una de las alternativas que se presenta es la hidrogenación catalítica (HDO).

Como punto de partida, se trabaja con compuestos modelos del bio-oil para obtener caminos de reacción y correlaciones entre rendimientos catalíticos y estructuras de los catalizadores. El furfural es uno de los componentes que se encuentra en mayor proporción en bio-oils y además se genera como consecuencia de conversión de azúcares C5 en producción de etanol de segunda generación, a partir de la hidrólisis de material lignocelulósico (Demirbas, 2009; Sitthisa, Resasco, 2011). Esta molécula puede convertirse en una amplia gama de productos de alto octanaje, aditivos de naftas para mejorar su calidad y/o en productos de química fina (M. Ershov, 2017). El producto más prometedor como aditivo combustible debido a su alto número de octanos que puede obtenerse a partir de furfural es la molécula de 2-metilfurano (2-MF).

Este trabajo se centra en el estudio de hidrogenación selectiva de furfural sobre catalizadores de metales soportados sobre sílice a base de hierro y/o platino. Se estudiaron catalizadores monometálicos de hierro obteniendo una gran selectividad hacia el compuesto de interés (2-MF) pero con rápida caída de la conversión por desactivación por formación de coque de los sitios activos del catalizador. Con catalizadores monometálicos de platino se obtiene una menor selectividad hacia el 2-MF pero una mayor estabilidad del catalizador. En base a estas experiencias, se estudiaron catalizadores bimetálicos para obtener mejoras en los resultados.

OBJETIVOS

- Comparar la actividad catalítica y las selectividades obtenidas con catalizadores monometálicos de hierro o platino con aquellas obtenidas con catalizadores bimetálicos en la reacción de hidrogenación de furfural.
- Estudiar la sinergia entre los metales y cómo su proporción afecta la conversión selectiva de la molécula de furfural a 2-metilfurano, así como la desactivación y regeneración de los catalizadores.

METODOLOGÍA

Teniendo como referencia los trabajos anteriores del grupo con compuestos modelos de bio-oil, como cresol, anisol y fenol, los catalizadores monometálicos que seleccionados fueron: Fe(15)/SiO₂ y Pt(1,7)/SiO₂. Dichos catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda del soporte con la soluciones precursora del metal correspondiente. Como soporte se utilizó sílice, SiO₂ y como soluciones precursoras Fe(NO₃)₃·9H₂O y Pt(NH₃)₄(NO₃)₃. Además, se prepararon dos catalizadores bimetálicos por co-impregnación con distintas relaciones másicas: Fe/Pt=10 Fe(5)Pt(0,5)/SiO₂ y Fe/Pt=100 Fe(7)/Pt(0,07)/SiO₂.

Los test de actividad catalítica se realizaron en fase gas en un reactor de lecho fijo, empleando H₂/N₂ a presión atmosférica, reduciendo previamente el catalizador en un flujo de hidrógeno durante 1 h a 500°C. El furfural se alimentó al reactor mediante un saturador. Los productos obtenidos se analizaron por cromatógrafo gaseoso con detector de ionización de llama conectado en línea con el sistema de reacción.

El soporte y/o los catalizadores se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂, desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD) y espectroscopía de rayos X (XPS) y espectroscopía Mössbauer. Además, se caracterizó el coque depositado sobre los catalizadores usados por oxidación a temperatura programada.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El material utilizado como soporte, SiO₂, con un área superficial total de 359 m².g⁻¹, presenta principalmente mesoporos (302 m².g⁻¹) y una pequeña fracción de microporos (57 m².g⁻¹). La densidad total de sitios ácidos obtenidos por TPD-Py fue 0,061 moles Py/m². No presentó señales en el estudio de IR-Py a 523 K indicando que, probablemente, la acidez detectada se debe a sitios ácidos de Brønsted débiles, que no poseen la fuerza suficiente para quimisorber moléculas de piridina.

Las denominaciones de los catalizadores son en base a las cargas obtenidas por FRX. En los difractogramas de rayos X, debido a su alta carga metálica en todos los casos, se observan señales correspondientes al hierro. Aparecen señales de Fe⁰ y γ-Fe₂O₃ o Fe₃O₄. Debido a la similitud en las estructuras, los óxidos γ-Fe₂O₃ y Fe₃O₄ (magnetita) son difíciles de diferenciar por DRX (Zhu, 2011). Por otro lado, no se observaron señales de α-Fe₂O₃ ni FeO. Para el caso de Pt_{1,7} y los bimetálicos no se observan señales de platino, indicando la alta dispersión de las partículas de dicho metal.

A través de la técnica de espectroscopía Mössbauer se observó que la presencia del platino facilita la primera etapa de reducción de γ-Fe₂O₃ a Fe₃O₄, pero dificulta la etapa final de la reacción Fe₃O₄ a hierro metálico y facilita la migración de iones Fe a la red de la SiO₂, provocándose como resultado final la formación de menor cantidad de hierro metálico disponible. Además, los porcentajes de las señales de Fe⁰, Fe²⁺ y Fe³⁺ corresponden a las tendencias observadas de los espectros XPS.

La Figura 2 muestra una comparación de los resultados obtenidos con los distintos catalizadores estudiados en iguales condiciones de reacción. El catalizador Fe(15) resultó más selectivo que el de platino a los productos deseados, con un 93% de selectividad inicial a 2-MF (Figura 2A). Sin embargo, el catalizador de hierro presentó baja estabilidad, con gran desactivación durante la reacción, con una disminución en la conversión del 32% al 9%. En modo comparativo, se preparó un catalizador de Fe(5), donde se obtiene un rendimiento muy similar al del Fe(15) pero con una tasa de desactivación mayor. Por esta razón, este catalizador no se incluye en esta discusión de evaluación catalítica.

Por otro lado, el catalizador Pt(1,7), genera completa conversión de furfural con una alta estabilidad, pero presenta selectividad casi nula a 2-MF. (Figura 2B).

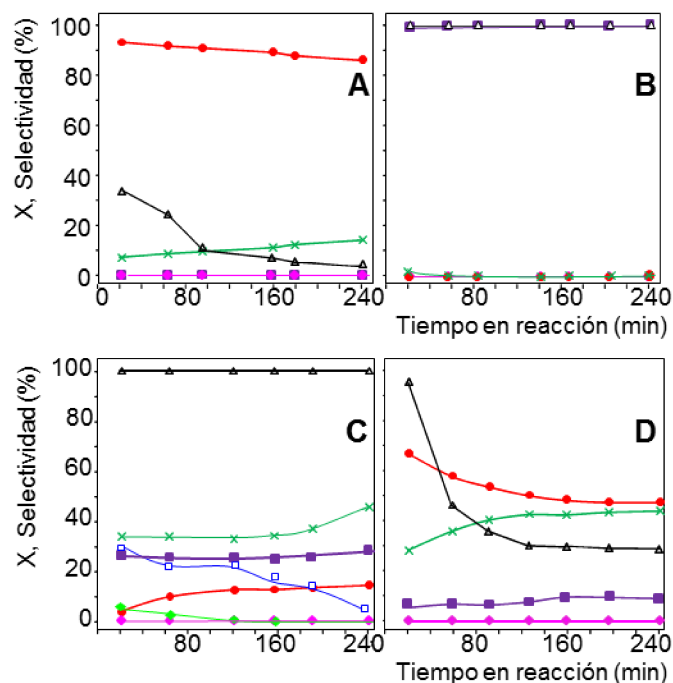


Figura 2: Actividad y selectividad de los catalizadores evaluados a iguales condiciones Treacción=573 K, W/Ffurf=3, W/Ftotal=0.023, Relación molar H₂/Furf=245. (A) Fe15, (B) Pt1,7, (C) Fe5Pt0,5, (D) Fe7Pt0,07. Referencias: Conversión (Δ), Selectividad: livianos (■), 2MF (●), furano (x), butanol (□), THF (▲), 2MTHF (◆), Alcohol THfurfurilico (♦), alcohol furfurilico (▶).

El catalizador Fe(5)Pt(0,5) presentó una actividad del 100% (Figura 2C), siendo mucho más alta que aquella obtenida con Fe(15). Sin embargo, existe un aumento en cantidad de productos livianos y totalmente hidrogenados como tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano (2MTHF) y alcohol tetrahidrofurfurílico. La selectividad a 2-MF en este caso es baja, alrededor del 10%.

En el caso del catalizador Fe(7)Pt(0,07) (Figura 2D), aunque la conversión es más baja que en el caso anterior, es más alta que la obtenida con Fe(15) en las mismas condiciones. Por otro lado, la selectividad a productos livianos y totalmente hidrogenados es despreciable.

En resumen, el catalizador de Fe(7)Pt(0,07), presenta mejor actividad y estabilidad en comparación con el catalizador monometálico de hierro, y una mejor selectividad a 2-MF en comparación con el catalizador monometálico de platino Pt(1,7) y el bimetálico Fe(5)Pt(0,05).

En este caso, la desactivación es más leve y se observa un nivel de conversión pseudoestable después de 160 minutos de reacción.

La cantidad de coque depositado sobre el catalizador nos permite comprobar el comportamiento visto anteriormente. Por experiencias de evaluación catalítica realizadas a distintas temperaturas de reacción se logró determinar que el furfural es el principal precursor de mismo. Si bien también se forman depósitos carbonosos cuando se usa 2-MF o furano como reactivo, son cantidades más bajas. Además, el análisis de perfiles de coque a lo largo del lecho sugiere que el tetrahidrofurano (THF) es también un importante precursor de coque.

A través de los estudios de oxidación a temperatura programada se obtuvo la cantidad de coque depositado sobre los catalizadores luego ser evaluados en reacción (Tabla 1).

Tabla 1: Depósitos carbonosos de los catalizadores usados en reacción.

Catalizador	Fe/Pt	%C
Fe(15)/SiO ₂	0	2,53
Fe(5)Pt(0,5)/SiO ₂	10	0,72
Fe(7)/Pt(0,07)/SiO ₂	100	1,25
Pt(1,7)/SiO ₂	0	0,45

El catalizador de Fe(15) presenta una gran cantidad de coque depositado, lo que explica la rápida disminución de la conversión. Además, indica una baja en la selectividad de 2-MF, lo que indica que este compuesto se ve desfavorecido con la desactivación mientras que la de furano se ve favorecida.

La incorporación de platino al catalizador de hierro implica un aumento en la estabilidad del catalizador precisamente debido a la capacidad del platino para romper los enlaces de las moléculas precursoras de coque. La presencia de platino implica un cambio en las velocidades relativas de las reacciones involucradas en este sistema, pero por otro lado genera un efecto *spillover* de hidrógeno que conduce a una mejora importante en la estabilidad del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Demirbas A.**, 2009. Pyrolysis mechanisms of biomass materials, Energy Sources, Part A, 31 1186-1193.
Zanuttini M. S., 2014. Tesis doctorado en ingeniería química: Catalizadores para la desoxigenación de compuestos modelos de bio-oil. FIQ-UNL