

CATALIZADORES DE Fe/SiO₂ PARA LA OBTENCIÓN DE 2-METIL FURANO, ADITIVO DE ALTO OCTANAJE

Robledo, Facundo

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)-UNL

Director/a: Neyertz, Claudia
Codirector/a: Zanuttini, María Soledad

Área: Ingeniería

Palabras claves: Catálisis, Hierro, Biocombustibles.

INTRODUCCIÓN

Debido a su abundancia y variedad, la biomasa lignocelulósica es una fuente atractiva para la obtención de biocombustibles. Uno de los componentes del bio-oil obtenido por pirólisis de biomasa y como subproducto en la obtención de bioetanol por hidrólisis, es el Furfural. Éste puede convertirse en una amplia gama de compuestos de interés, desde aditivos de nafta para mejorar su calidad hasta productos de química fina. Nuestro interés se encuentra en la obtención de 2-metilfurano (2-MF), debido a su alto número de octanos, a partir de Furfural con catalizadores de hierro soportados sobre SiO₂ mesoporoso por hidrodeshidrogenación (HDO) en fase gas con H₂ a presión atmosférica. Además, se busca que los catalizadores cumplan con ciertas características: ser levemente ácidos para activar la deshidratación y una estructura mesoporosa que permita la difusión de las moléculas voluminosas del bio-oil. Con este fin, se estudió la reacción de HDO con catalizadores de hierro soportado sobre sílices preparadas en distintas condiciones por un método sol-gel.

OBJETIVOS

Preparar y evaluar en reacción catalizadores de 15%Fe/SiO₂ con características de acidez y mesoporosidad tal de lograr la mayor conversión de Furfural y la mejor selectividad a 2-MF.

METODOLOGÍA

Se sintetizaron muestras de SiO₂ por método de sol-gel modificado [1] utilizando una relación en peso de Pluronic® F127/urea de 0,88 y de urea/ácido acético 0,01 M de 0,090 g/ml que se dejaron 90 min en agitación. Posteriormente, se agregaron 8 g de TEOS por goteo y se dejó 1 h en agitación. La solución se llevó a autoclave a distintas temperaturas de envejecimiento (T₁) por tiempos (t₁), y luego a una temperatura de hidrotatamiento de

Título del proyecto: Desarrollo de catalizadores para reacciones de hidrodeshidrogenación y de acoplamiento C–C de moléculas derivadas de procesos de conversión de biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles (C9-C13) de alta calidad.

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: UNL

Directora: Zanuttini, María Soledad

120°C (T_2) por un tiempo (t_2) de 1,5 o 6 h. Finalmente, todos los soportes se calcinaron a 550°C durante 6 h. Los soportes se nombran de acuerdo a las temperaturas y tiempos iniciales (T_1 y t_1) y a las temperaturas y tiempos finales (T_2 y t_2): FeS_ T_1 - t_1 - T_2 - t_2 . Los catalizadores con 15% de Fe (carga nominal) se prepararon por impregnación húmeda con una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Biopack) y se calcinaron en flujo de aire a 500°C.

Los test catalíticos se analizaron en fase gas en un reactor de lecho fijo con H_2/N_2 a presión atmosférica alimentando Furfural a través de un saturador. Previamente las muestras se redujeron a 500°C en flujo de H_2 . Los productos obtenidos se analizaron por Cromatografía Gaseosa en línea con una columna HP-1(60 m) con detector de ionización de llama (FID) y se identificaron por comparación con patrones. Los resultados se compararon con un catalizador preparado con SiO_2 comercial (large pore, Alfa Aesar). Y posteriormente se determinó la conversión y selectividad inicial (X_0 y S_0) y a los 200 min de reacción (X_{200} y S_{200} , respectivamente)

Los catalizadores se caracterizaron por Difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 para determinar superficie específica (área BET) y diámetro de poro (D_p), ensayos de Desorción de piridina (TPD-Py) para determinar acidez y de Oxidación (TPO) a temperatura programada para cuantificar el coque depositado después de reacción.

RESULTADOS y DISCUSION

Las muestras preparadas se presentan en la Tabla 1. Junto con los resultados de test catalítico se presenta los valores de área BET de los soportes y de los catalizador, el diámetro de poro (D_p) de las sílices, el tamaño de la partícula de Fe^0 obtenido por DRX, la acidez analizada por TPD-Py y el coque determinado por TPO después de reacción.

Tabla 1 – Muestras preparadas y resultados de caracterización y test catalítico

Muestras	Área _{BET} SiO ₂ (m ² /g)	D _p SiO ₂ (nm)	Acidez soporte (mmoles Py.g ⁻¹)	Acidez Cataliza- dor (mmoles Py.g ⁻¹)	Tamaño partícu- la Fe (nm)	X ₀ (%)	X ₂₀₀ (%)	S ₂₀₀ (%)	Coque (%C)
FeSC	359	16	0.100	0,08	19,7	76	6	83	1,61
FeS.80°C-24h_120°C-1,5h	203	7,8	--	0,06	21,2	86	5	58	3,66
FeS.60°C.48h_120°C-1,5h	279	16,1	0,021	0,16	16,3	100	10	83	3,22
FeS.40°C.96h_120°C-1,5h	409	11,5	0,061	0,09	16,3	56	13	83	4,36
FeS.80°C.24h_120°C- 6h	115	12,9	0,055	0,15	20,9	100	19	84	4,06
FeS.40°C.96h_120°C-6h	169	12,9	0,037	0,20	21,7	100	37	90	3,08

El estudio de los soportes de las muestras FeS-80°C-24h, FeS-60°C-48h y FeS-40°C-96h, preparados con tratamiento final a 120°C y 1,5 h, permite comparar el efecto del tiempo y la temperatura inicial sobre la estructura (área y D_p) y la acidez de la sílice obtenida. Se observa que a menor temperatura y mayor tiempo inicial (40°C-96h), el área superficial y la acidez obtenida en el soporte son mayores. Sin embargo, se logra un mayor D_p a tiempo y temperatura intermedia (FeS-60°C-48h). Cuando las muestras son tratadas durante mayor tiempo a 120°C (6 h en vez de 1,5 h), se observa una marcada disminución del área BET y de la acidez del soporte, pero no se observa igual grado de disminución del D_p . Sin embargo, las muestras no logran reunir las características del SiO_2 comercial.

En todos los catalizadores se ve que agregado de hierro genera un aumento de la acidez respecto a los soportes, siendo más significativo el cambio en la muestra FeS-60°C-48h_120°C-1,5h y FeS-40°C-96h_120°C-6h. Esto se debe a que los óxidos de hierro forman sitios ácidos del tipo Lewis [2]. En la Figura 1 se presenta a modo de ejemplo el TPD-Py para FeS-40°C-96h_120°C-1,5h, cuya deconvolución permite separar la acidez de acuerdo a la fuerza de los sitios, considerando de mayor fuerza ácida a la señal a mayor temperatura. La distribución de fuerza ácida obtenida de esta forma se presenta en la Figura 2, donde se observan sitios de muy baja, baja, media y alta acidez. Se determina que los catalizadores cuyos soportes fueron sometidos por 6 h a 120°C, lograron una distribución de sitios más uniforme. Los resultados de DRX se determinaron sobre muestras reducidas a 500°C, con el fin de observar un estado similar al de reacción. Se observa la presencia de Fe^0 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en todas las muestras (Figura 3). El pico de mayor intensidad permite determinar el tamaño de partícula de acuerdo a la ecuación de Scherrer (Tabla 1). Los resultados obtenidos de tamaño de partícula no muestran una variación significativa con el soporte. En las Figuras 4 se presentan los resultados de conversión de Furfural y selectividad a 2-MF. Es importante aclarar que la conversión de furfural en estas condiciones genera también otros compuestos, como livianos, Tetrahydrofurano (THF), 2 Metiltetrahydrofurano, etc. En todas las muestras se observa una disminución de la conversión con el tiempo, lo cual se debe a la formación de coque sobre la superficie del catalizador. Dicha formación se determina por TPO y se presentan en la Tabla 1. Dentro de las muestras cuyos soportes fueron tratados 1,5 h a 120°C, se observa una mejor

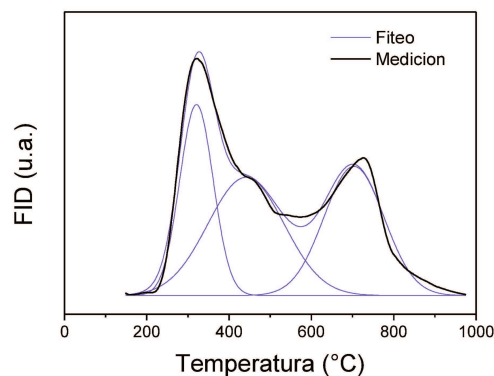


Figura 1 – TPD Py de FeS-40°C-96h_120°C-1,5h

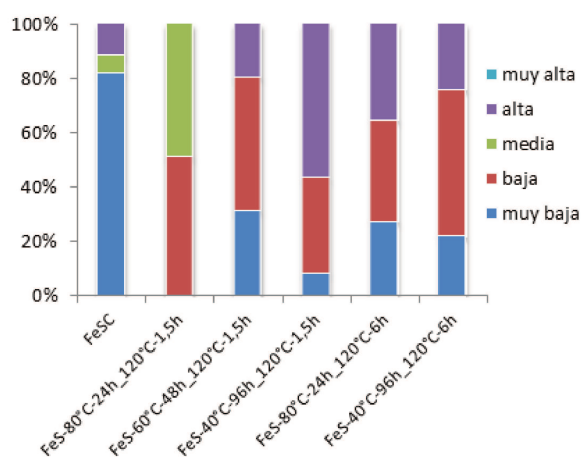


Figura 2 – Distribución de acidez obtenida

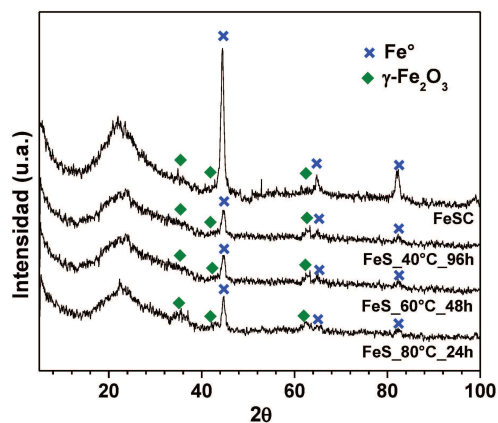


Figura 3 – TPR de algunas muestras.

conversión en la muestra FeS-60°C-48h_120°C-1.5h que presenta la mayor acidez total en el catalizador y mayor Dp. En los catalizadores con soportes preparados a 6h a 120°C se observan los mejores resultados de conversión, siendo la muestra FeS-40°C-96h_120°C-6h la que presenta una menor disminución de la conversión con el tiempo coincidentemente con una menor formación de coque. Como las muestras FeS-80°C-24h_120°C-6h y FeS-40°C-96h_120°C-6h presentan propiedades estructurales no tan diferentes, la mejor actividad de la segunda podría estar relacionada con su acidez. Si bien la muestra FeS-40°C-96h_120°C-6h tiene una acidez total ligeramente superior, su mejor reactividad podría deberse a un mayor porcentaje de baja acidez con respecto a FeS-80°C-24h_120°C-6h. En cuanto a la selectividad a 2-MF, la muestra FeS-40°C-96h_120°C-6h también presenta el mejor resultado. Esto demuestra que las propiedades estructurales así como las características de acidez obtenidas son las mejores, aún mejor que la sílice comercial a pesar que este último soporte presenta mayor área y Dp. En consecuencia, las propiedades estructurales como área superficial y Dp son importantes pero no son las únicas que afectan el desempeño en la reacción de HDO.

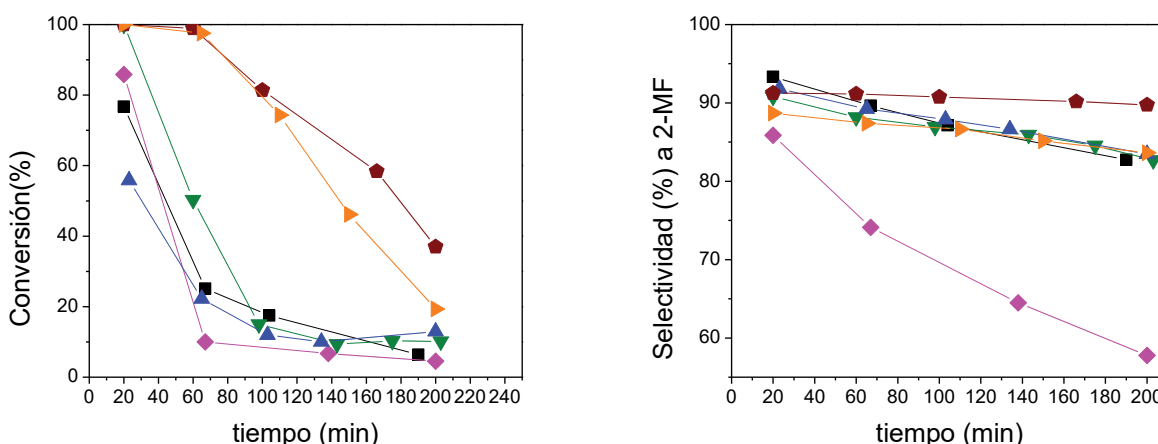


Figura 4 – Resultados de conversión de Furfural y selectividad a 2-MF para las muestras (■) FeSC, (◆) FeS 80°C-24h_120°C-1,5h, (▼) FeS 60°C-48h_120°C-1,5h, (▲) FeS 40°C-96h_120°C-1,5h, (◆) FeS 80°C-24h_120°C-6h, (▶) FeS 40°C-96h_120°C-6h

CONCLUSIONES

Fue posible sintetizar por el método sol-gel modificado catalizadores 15%Fe/SiO₂ con condiciones estructurales y de acidez que favorecen la conversión de Furfural y la selectividad a 2-Metilfurano. Si bien el área y el diámetro de poro son importantes sobre la reacción de HDO de Furfural, un efecto mayor es producido por el grado de acidez final del catalizador. De las muestras preparadas, aquella sometida a mayor tiempo (6 h) en la segunda parte del proceso de preparación (120 °C) produce el mejor catalizador, con una buena proporción de sitios de baja acidez que generan un buen rendimiento en reacción.

REFERENCIAS

- [1] García-Aguilar, J, Miguel-García, I, Berenguer-Murcia, A, Cazorla Amorós, D., Appl. Mater. Interf. 6 (2014) 22506
- [2] Xin, Y., Li, S., Wang, H., Chen, L., Li, S., Liu, Q. Catalysts, 11(8) (2021) 915.