

## PRODUCCIÓN DE PRECURSORES DE BIOCOMBUSTIBLES DE AVIACIÓN DE ALTO NÚMERO DE CARBONO A PARTIR DE COMPUESTOS FURÁNICOS DERIVADOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA.

Quaranta, Priscila.

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE).*

Director/a: Zanuttini, María Soledad.

Área: Ingeniería.

Palabras claves: Furfural, 2-metilfurano, Acoplamiento C-C.

### INTRODUCCIÓN

En la actualidad, una ruta simple para convertir biomasa en combustibles implica la despolimerización de lignocelulosa en monómeros y la posterior conversión en moléculas como furfural. Esta molécula y sus derivados C<sub>5</sub> más comunes pueden ser sometidos a reacciones de acoplamiento C-C e hidrogenación/hidrodesoxigenación para remover el oxígeno y obtener alcanos de carbono C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> de la gama de diesel y de combustible para aviones (Wang, H. 2020.). La molécula de furfural contiene enlaces C-C insaturados y grupos carbonilo que son fundamentales para la formación de nuevos enlaces C-C (Wang, H. 2020). De todas las posibilidades, la hidroxialquilación/alquilación (HAA) es una gran alternativa para la condensación de compuestos furánicos, en particular furfural (F) y 2-metilfurano (2-MF), a precursores de combustible de aviación de alto número de C. La molécula de 2-MF se puede obtener fácilmente por hidrodesoxigenación catalítica (HDO) de furfural en fase gas (Zanuttini, S. 2019, Wang, C. 2018, de Beeck, B. 2015).

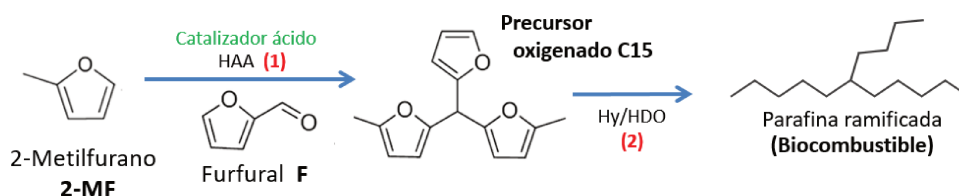


Figura 1: Principales reacciones involucradas en el proceso.

La molécula de 2-MF (nucleófilo) condensa con electrófilos como furfural a través de reacciones de HAA bajo catálisis ácida (Wang, C. 2018, Li, S. 2015, Li, G. 2012, Li, S. 2015, Margolese, D. 2000) para producir compuestos oxigenados con gran número de carbonos (Corma, A. 2011). Así es que, la reacción de HAA de 2-MF y F (paso 1 Figura 1) seguido de la hidrogenación/ hidrodesoxigenación del C<sub>15</sub> (paso 2 Figura 1) es la ruta más rentable ya que el F es la materia prima para la producción de 2-MF.

Título del proyecto: DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA REACCIONES DE HIDRODESOXIGENACIÓN Y DE ACOPLAMIENTO C-C DE MOLÉCULAS DERIVADAS DE PROCESOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES (C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>) DE ALTA CALIDAD.

Instrumento: CAI+D 50620190100154LI

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: UNL

Directora: M. Soledad Zanuttini.

## OBJETIVOS

En este trabajo se evaluó la función catalítica de sílices mesoporosas ácidas, tipo SBA-15 funcionalizadas grupos propil-sulfónicos, en la reacción de acoplamiento C-C por HAA de furfural y su producto de desoxigenación, 2-metilfurano (2-MF) para obtener precursores oxigenados de alto número de C (etapa 1 Figura 1). Los materiales fueron sintetizados por nuestro grupo de trabajo y se obtuvieron las condiciones óptimas y los parámetros de reacción en cada caso, de manera de maximizar la actividad y selectividad al producto C<sub>15</sub> (5,5 bis (2-metilfuranil-furan-2-ilmetano)). El último paso de hidrogenación-hidrodesoxigenación de los precursores oxigenados C<sub>15</sub> a parafinas será estudiada en una segunda etapa de investigación (etapa 2 Figura 1).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación y caracterización de los catalizadores

Se sintetizaron sílices tipo SBA-15 con grupos sulfónicos por el método de Margolese con modificaciones, partiendo de HCl 1,9 N como medio, Pluronic®123 como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, mercaptopropil-trimetoxi-silano (MPTMS) como precursor funcional y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante (Margolese, D. 2000). La síntesis se realizó en 4h a 40°C, precedida por 1h de hidrólisis del TEOS. Prosiguió con un tratamiento hidrotérmico de 24h a 130°C y extracción del surfactante con etanol en Soxhlet. Las cantidades de TEOS y MPTMS se adecuaron de modo de tener cargas de 5, 10 y 15 % en moles de grupos funcionales manteniendo constante los moles de silicio agregados, denominándose respectivamente S5, S10 y S15. A fines comparativos, se sintetizó una sílice SBA-15 sin funcionalizar, S0.

La superficie específica y volumen de micro- y mesoporos fueron estimadas por isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La estructura cristalina fue determinada por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Se determinaron las relaciones S/Si en las sílices mediante fluorescencia de rayos X (XRF) por dispersión de energía (EDX). Las medidas de acidez se realizaron por titulación potenciométrica con butilamina empleando acetonitrilo como solvente y por FTIR-Py.

### Test catalíticos

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HAA en fase líquida. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio cerrado, en un baño térmico con control de temperatura y agitación. La reacción fue evaluada a distintos tiempos (0,25-3h), relación catalizador/furfural, relación F/2-MF, temperaturas (40-70°C). Al concluir el tiempo de reacción establecido, el líquido se enfrió a 4°C y se centrifugó para separar el catalizador. La muestra se conservó a -18°C. La conversión de furfural y selectividad a C<sub>15</sub> fueron determinadas a partir de las muestras de reacción diluidas 1:500 en acetonitrilo por cromatografía gaseosa. Se realizaron curvas de calibrado con estándares para determinar los factores de respuesta. Los productos obtenidos fueron identificados por GC-MS.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la **Tabla 1** se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores SBA-15 funcionalizados evaluados. A través del estudio cualitativo de la descomposición térmica en flujo de N<sub>2</sub> se determinó que el template es efectivamente removido con las extracciones. Los análisis de sortimetría de N<sub>2</sub> resultaron en isotermas tipo IV, típicamente asociadas con los materiales mesoporosos, que presentaron bucles de histéresis característicos de

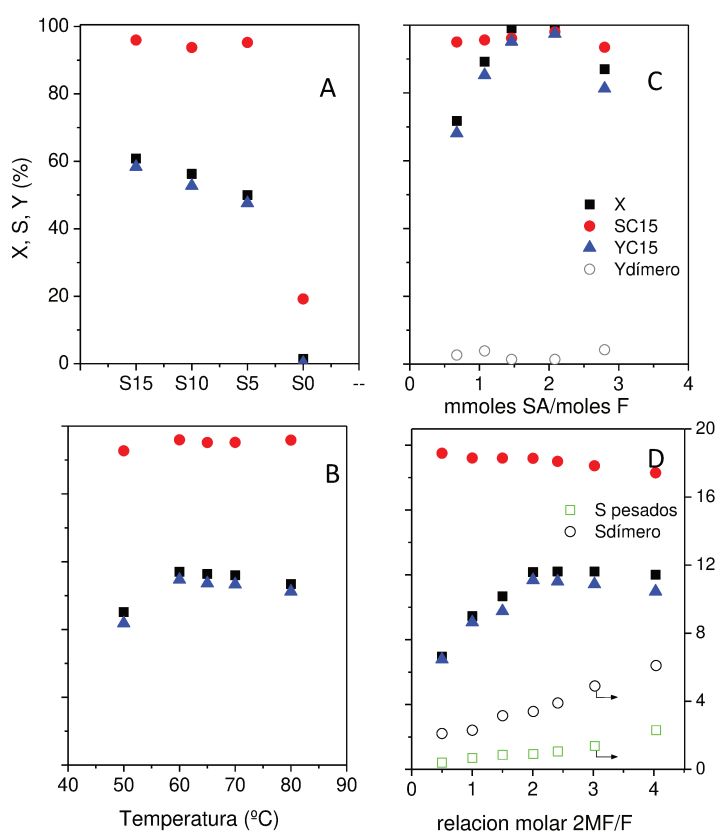
mesoporos grandes. La superficie BET es elevada en todos estos materiales. Se observa que la sulfonación no provoca variación apreciable en el diámetro de poro. Los valores obtenidos de la relación S/Si indican que la incorporación de los grupos funcionales no es completa. Los valores de acidez están en consonancia con la cantidad de surfactante agregado en cada caso. Por FTIR de piridina, se observaron picos de acidez Brønsted.

**Tabla 1.** Caracterización S0, S5, S10 y S15.

	S/Si (mol%)	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total poro (m <sup>3</sup> /g)	Diámetro poro (nm)	Acidez (mmol/g)
<b>S0</b>	-	660	1,10	8,8	<0,05
<b>S5</b>	4,0	498	1,06	9,6	0,70
<b>S10</b>	5,5	632	1,15	9,5	0,88
<b>S15</b>	7,0	604	1,16	10,1	1,12

Los espectros SAXS mostraron los picos de los planos característicos de una sílice estructurada tipo SBA-15, con canales hexagonales. Para S15 se observó una disminución del área de dichos picos indicando un deterioro en el ordenamiento del material.

La Figura 2 muestra los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a C<sub>15</sub> (el producto deseado) en sistema cerrado tipo batch alimentando 2-MF y furfural puros sin solvente en presencia del catalizador correspondiente. La Figura 2A muestra los resultados obtenidos con S0, S5, S10 y S15 a 60°C, a igual relación catalizador/furfural luego de 2h de reacción. La muestra S0 presentó 1,3% de conversión y un rendimiento de 0,26% a C<sub>15</sub>. Para el resto de las muestras las selectividades son muy similares. El menor rendimiento observado con S5 puede explicarse en términos de la relación molar sitios ácidos/2-MF, es decir de la cantidad de sitios ácidos disponibles para completar la reacción. En el caso de S15, la relación molar sitios ácidos/furfural es 0,4 mmol/mol; mientras que para S10 y S5 es 0,3 y 0,2, respectivamente. La reacción estudiada es una reacción en serie. Primero se



forma un dímero por hidroxialquilación de furfural y 2-MF y luego se une una segunda molécula de 2-MF por alquilación para dar el compuesto C<sub>15</sub>. Evidentemente la primera reacción es una reacción rápida ya que aún a bajas conversiones como en el caso S5, la selectividad a C<sub>15</sub> está por encima del 95%. En las condiciones evaluadas, las bajas conversiones se deben a que los sitios ácidos no son suficientes para completar la reacción en 2h. Además, estos catalizadores fueron comparados a similar relación molar sitios ácidos/F. Se observó que a similar relación molar sitios ácidos/2F, el catalizador S15 mostró los mejores resultados. Esto puede atribuirse a la diferencia de volumen de poro. En el S15 la molécula voluminosa de C<sub>15</sub>, puede desorberse y salir del catalizador con mayor facilidad, evitando así su sobrecraqueo. En la

**Figura 2.** Resultados de los test catalíticos

Figura 2B se ven los resultados en reacción (relación sitios ácidos/F=1,5 mmol/mol) luego de 2h, en función de la temperatura para el catalizador S15. Como era de esperar la cinética se ve favorecida por el aumento de temperatura. Sin embargo, el rendimiento hacia C<sub>15</sub> se maximiza en 60°C y, la selectividad se observa constante a partir de dicha temperatura. A partir de 60°C, la temperatura de reacción es muy cercana al punto de ebullición del 2-metilfurano, por lo que una fracción mayor del mismo se encuentra en fase vapor y por lo tanto a partir de esa temperatura no se observó un aumento significativo en la conversión (esto también fue observado en condiciones de menor conversión final). La Figura 2C muestra la conversión, selectividad y rendimiento a C<sub>15</sub> luego de 2h de reacción a 60°C para distintas cargas de catalizador (o relaciones sitios ácidos/furfural). La selectividad a C<sub>15</sub> es prácticamente la misma hasta relaciones de 2 mmoles de sitios ácidos por mol de F, en ese valor se maximiza el rendimiento a C<sub>15</sub>. El exceso de catalizador en estas condiciones conduce a mayores conversiones, pero también a mayores selectividades hacia productos más livianos que son indeseados. Es decir, aparentemente existe una relación óptima de sitios ácidos/reactivo que maximiza el rendimiento al producto deseado. Asimismo, se evaluó la variación de la conversión, la selectividad y el rendimiento en función de la relación molar de los reactivos (Figura 2D). Se observó que el incremento en la relación de reactivos disminuye la selectividad al producto deseado, concluyendo que la relación óptima es la estequiométrica.

Además, se realizaron pruebas de reuso del catalizador S15, con una relación molar 2-MF/F= 2, a 60°C, relación molar SA/F = 1,6 mmol/mol y ciclos de reacción de 2h. Luego de cada ciclo, se separó el catalizador y se lavó con acetonitrilo. Después de 4 ciclos de reuso, la conversión disminuyó 22%.

Como conclusión, se reporta un catalizador muy activo y selectivo en la producción de precursores de combustible de cadena ramificada con alto contenido de carbono C<sub>15</sub> a partir de moléculas derivadas de la biomasa, de bajo número de carbono. Este trabajo demuestra que la sílice SBA-15 con la incorporación de grupos sulfónicos (S15) es altamente activa para el acoplamiento C-C a baja temperatura sin solvente y en condiciones simples de reacción, dando un producto de condensación C<sub>15</sub> con alta selectividad, mayor al 95% a través de hidroxialquilación/ alquilación (HAA) de 2-MF con furfural. Además, este catalizador puede ser reutilizado.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier. 2011.** Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angewandte Chemie*, 123, 2423.
- B. de Beeck, M. Dusselier, J. Geboers, J. Holsbeek, E. Morré, S. Oswald. 2015.** Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes. *Energy Environmental Science*, 8, 230.
- C. Wang, J. Luo, V. Liao, J. Lee, R. Gorte. 2018.** A comparison of furfural hydrodeoxygenation over Pt-Co and Ni-Fe catalysts at high and low H<sub>2</sub> pressures. *Catalysis Today*, 302, 73.
- D. Margolese, J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka, G. Stucky. 2000.** Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chemistry of Materials*, 12, 2448.
- G. Li, N. Li, Z. Wang, C. Li, A. Wang, X. Wang. 2012.** Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose. *ChemSusChem*, 5, 1958.
- H. Wang, B. Yang, Q. Zhang, W. Zhu. 2020.** Catalytic routes for the conversion of lignocellulosic biomass to aviation fuel range hydrocarbons. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 120, 109612.
- S. Li, N. Li, G. Li, L. Wang, Y. Cong. 2015.** Protonated titanate nanotubes as a highly active catalyst for the synthesis of renewable diesel and jet fuel range alkanes. *Applied Catalysis B*, 170, 124.
- S. Zanuttini, M. S. Gross, G. S. Marchetti, C. A. Querini. 2019.** Furfural hydrodeoxygenation on iron and platinum catalysts. *Applied Catalysis A*, 587, 117217.