

Síntesis de biocombustibles furánicos: 5-metilfurano y 2,5-dimetilfurano a partir de furfural y 5-hidroximetilfurfural

Zelin, Juan*; Chelini, Tomás; Meyer Camilo I.; Duarte, Hernán A.; Marchi, Alberto J.

“Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE (UNL- CONICET), Ruta Nacional N° 168 Paraje “El Pozo”, (3000), Santa Fe, Argentina

E-mail: jzelin@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: hidrogenólisis, furfural, 5-hidroximetilfurfural, 2-metilfurano, 2,5-dimetilfurano

Resumen

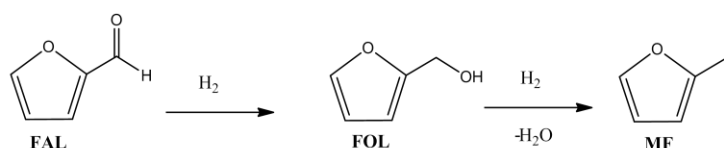
Se estudió la hidrogenación e hidrogenólisis de furfural (FAL) y 5-hidroximetilfurfural (HMF) en fase líquida con catalizadores Cu, Ni y Co soportados sobre sílice. En los precursores óxidos de Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂ se detectaron por DRX las fases cristalinas correspondientes a CuO y NiO, mientras que en el precursor óxido de Co/SiO₂ se observó una fase cristalina de Co₃O₄, con estructura tipo espinela. Por reducción a temperatura programada (RTP) se determinó que la reducibilidad de los óxidos metálicos formados sigue el patrón: Cu/SiO₂ > Co/SiO₂ > Ni/SiO₂. Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo a 180 °C y 15 bar de H₂, usando tetrahidrofurano como solvente. En estas condiciones, Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂ no resultaron activos en las reacciones de hidrogenólisis para obtener los productos deseados: 5-metilfurano (MF) y 2,5-dimetilfurano (DMF). Co/SiO₂ resultó el catalizador más activo y el único que permitió obtener selectivamente MF y DMF con rendimientos de 70% y 92%. Los ensayos de estabilidad con Co/SiO₂ muestran que la velocidad inicial de conversión de FAL y HMF en el segundo ciclo fueron menores a las registradas en el primer ciclo catalítico, pero no hubo diferencias significativas en los rendimientos en MF y DMF entre ambos ciclos.

Abstract

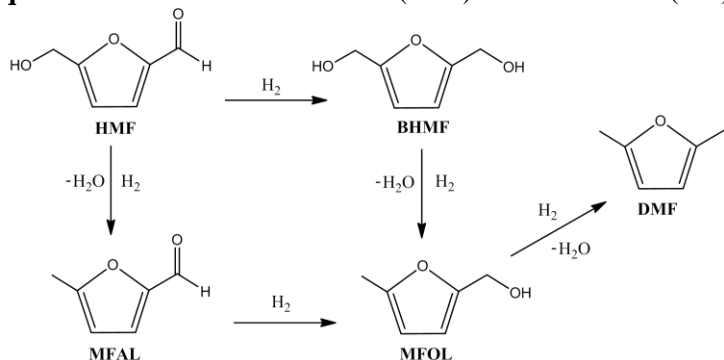
The hydrogenation and hydrogenolysis of furfural (FAL) and 5-hydroxymethylfurfura (HMF) in liquid phase over Cu, Ni and Co catalyst supported on silica was studied. In the Cu/SiO₂ and Ni/SiO₂ oxide precursors, crystalline phases corresponding to CuO and NiO were detected by XRD, while in the Co/SiO₂ oxide precursor a Co₃O₄ crystalline phases with a spinel-like structure was observed. The catalytic activity test were carried out at 180 °C and 15 bar of H₂, using tetrahydrofuran as solvent. Under this conditions, Cu/SiO₂ and Ni/SiO₂ were not active in the hydrogenolysis reaction to obtain the desired products: 5-methylfuran (MF) and 2,5-dimethylfuran (DMF). Co/SiO₂ was the catalyst most active and only one selective to MF and DMF with yields of 70% and 92%. Stability test with Co/SiO₂ show that the initial conversion rate of FAL and HMF in the second cycle were lower than those recorded in the first catalytic cycle, but there were no significant difference in MF and DMF yields between the two cycles.

Introducción

La biomasa es un recurso muy abundante en toda la corteza terrestre y de la misma se pueden obtener mediante transformaciones químicas una amplia variedad de compuestos con diversas aplicaciones y un gran valor agregado [1-2]. Los combustibles renovables derivados de la biomasa han alcanzado un interés mundial, aunque hay pocos que son competitivos con los combustibles provenientes de las fuentes fósiles. Sin embargo, la comunidad científica no ha dejado de buscar alternativas de biocombustibles renovables que se puedan utilizar en reemplazo de los combustibles convencionales. Una opción interesante son los compuestos furánicos mono y disustituidos, los cuales pueden ser obtenidos a partir de carbohidratos. Los candidatos prometedores son el 2-metilfurano (MF) y 2,5-dimetilfurano (DMF), debido a su alta densidad energética y un mayor índice de octano en



Esquema 1: Conversión de furfural (FAL) a 5-metilfurano (MF)



Esquema 2: Conversión de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF)

comparación a la gasolina convencional [3]. En la deshidratación de xilosa y fructosa se produce furfural (FAL) y 5-hidroximetilfurfural (HMF), los cuales se pueden convertir a MF y DMF, respectivamente, mediante reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis [4]. Por ejemplo, en la hidrogenación de FAL se produce como intermediario alcohol furfúrico (FOL), y luego por hidrogenólisis de éste se forma MF (Esquema 1). La síntesis de DMF a partir de HMF puede ir por dos vías posibles (Esquema 2): i) hidrogenación de HMF a 2,5-bishidroximetilfurano (BHMF) y posterior hidrogenólisis sucesivas a 2-hidroximetil-5-metilfurano (MFOL) y finalmente a DMF; ii) hidrogenólisis de HMF a 5-metilfurfural (MFAL), hidrogenación a MFOL y finalmente hidrogenólisis a DMF [4].

El objetivo de este trabajo es verificar la factibilidad de alcanzar altos rendimientos en la producción de MF y DMF a través de sucesivas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis en fase líquida a partir de FAL y HMF empleando catalizadores de Cu, Ni y Co soportados sobre sílice.

Experimental

Preparación y caracterización de los catalizadores

Los catalizadores de Cu, Ni y Co soportados sobre sílice (SiO_2) se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente, agregando gota a gota sobre el soporte una solución acuosa de $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ o Co) hasta formar una pasta. Luego, estas muestras se secaron en estufa a 90°C y posteriormente se calcinaron en flujo de aire a 400°C durante 2 h.

La carga metálica de las muestras calcinadas se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA), utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 3110. La superficie específica de los precursores óxidos se determinó por fisisorción de N_2 a -196°C , utilizando un sortómetro Quantachrome Autosorb I. La identificación de las especies policristalinas obtenidas luego de la etapa de calcinación se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractor Marvel

Panalytical. La reducibilidad de las fases de óxido metálico formadas en cada caso se determinó mediante reducción a temperatura programada (RTP) en flujo de H₂ (5%)/Ar utilizando un sistema Micromeritics Auto Chem 2920 equipado con un detector TCD.

Actividad catalítica

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase líquida en un reactor discontinuo de acero inoxidable de 500 mL, a una temperatura de 180°C, 15 bar de presión de H₂, y empleando 150 ml de tetrahidrofurano (THF) como solvente. El catalizador (0,5 g) se redujo *ex situ* en flujo H₂ y se trasvasó al reactor junto al solvente, el reactivo y hexadecano (estándar interno) en atmósfera inerte. Posteriormente, se inició la agitación mecánica y se llevó la mezcla de reacción a 180°C. Finalmente, se presurizó el sistema con H₂ hasta llegar a la presión de operación (15 bar). Las muestras extraídas durante el transcurso de la reacción, fueron analizadas con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 con un detector FID. La velocidad inicial de conversión de FAL (r_{FAL}^0 , mol FAL.h⁻¹.g⁻¹) y HMF (r_{HMF}^0 , mol HMF.h⁻¹.g⁻¹), y la velocidad inicial de formación de MF (r_{MF}^0 , mol FAL.h⁻¹.g⁻¹) y DMF (r_{DMF}^0 , mol FAL.h⁻¹.g⁻¹) fueron calculadas por diferenciación polinomial de las curvas de conversión y rendimiento en función del parámetro $W_M \cdot t / n_r^0$, y extrapolando la derivadas a $W_M \cdot t / n_r^0 = 0$, donde W_M es la masa de metal, t el tiempo de reacción y n_r^0 el número de moles iniciales de reactivo.

Resultados y discusión

Caracterización

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los precursores catalíticos se muestran en la Tabla I. La carga metálica varió entre 7,8 y 10,4 %, mientras que la superficie específica de estas

Tabla I. Caracterización fisicoquímica de las muestras preparadas en este trabajo.

Muestra	C _M (%p/p)	S _g (m ² g ⁻¹)	RTP T _m (°C)	L (nm)
Cu/SiO ₂	10,4	221	290	26
Ni/SiO ₂	9,0	250	400	12
Co/SiO ₂	7,8	252	300-350	18

muestras luego de la calcinación varió entre 220 y 250 m²/g, siendo algo inferior a la del soporte (SiO₂, 260 m²g⁻¹). Esto indica que la impregnación a humedad incipiente y la posterior calcinación, no modificó de manera significativa las propiedades texturales del soporte.

En la Figura 1 se muestra los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas. En el caso de Cu/SiO₂ (difractograma (a)) se observó una fase policristalina de CuO con estructura tipo tenorita (PDF 47-254), y un tamaño medio

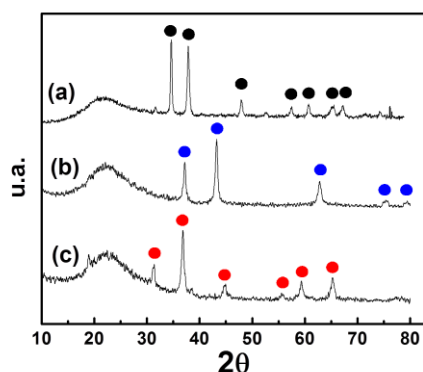


Figura 1: Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas. (a) Cu/SiO₂, (b) Ni/SiO₂, (c) Co/SiO₂. ●CuO, ●NiO, ●Co₃O₄

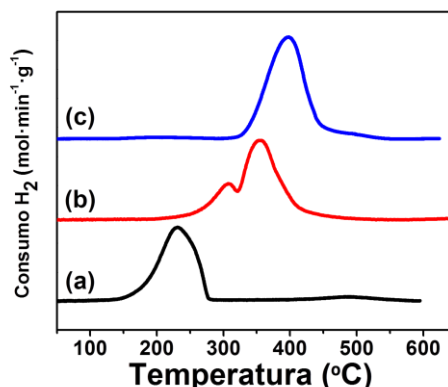


Figura 2: Perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras calcinadas. (a) Cu/SiO₂, (b) Co/SiO₂, (c) Ni/SiO₂.

de cristalito, estimado con la ecuación de Scherrer y considerando el pico de difracción (111), de 26 nm (Tabla I). Para la muestra Ni/SiO₂ se observaron 5 picos de difracción correspondientes a una fase cristalina de NiO (PDF-2-44-1159), con un tamaño medio de cristalito de 12 nm, considerando la familia de planos (012). Por último, el difractograma (c) obtenido para la muestra de Co/SiO₂ corresponde a una fase policristalina de Co₃O₄, con estructura tipo espinela. En este último caso, el tamaño medio de cristalito estimado, considerando la familia de planos (311), fue de 18 nm.

En la Figura 2 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de las tres muestras. Para las muestras Cu/SiO₂ (perfil (a)) y Ni/SiO₂ (perfil (c)) se observó un único pico de reducción con un máximo a 290 °C y 400 °C (Tabla I), asignables a la reducción de las fases CuO y NiO, respectivamente. Estos perfiles de reducción están en acuerdo con las fases policristalinas detectadas por DRX para ambas muestras. El perfil obtenido para Co/SiO₂ presentó dos picos con máximos a 300 °C y 350 °C; el primero debido a la reducción de Co₃O₄ a CoO, mientras que el segundo corresponde a la reducción de CoO a Co⁰.

Actividad catalítica

Los catalizadores fueron evaluados a 180°C y 15 bar de H₂ empleando furfural (FAL) y 5-hidroximetilfurfural (HMF) como reactivos. Se verificó que todos fueron activos en la hidrogenación de FAL en las condiciones estudiadas. A partir de los datos de velocidad inicial de conversión a FAL

Tabla 2. Velocidad inicial de hidrogenación de FAL (r_{FAL}^0) y HMF (r_{HMF}^0), conversión de FAL (X_{FAL}) y HMF (X_{HMF}) con cada catalizador.

Reactivo	Catalizador	r_{FAL}^0 (mol/g _{Co} .h)	X_{FAL}^a (%)
FAL	Cu/SiO ₂	0,11	30
	Ni/SiO ₂	0,34	68
	Co/SiO ₂	1,22	100
Reactivo	Catalizador	r_{HMF}^0 (mol/g _{Co} .h)	X_{HMF}^a (%)
HMF	Cu/SiO ₂	0,12	58
	Ni/SiO ₂	0,25	58
	Co/SiO ₂	1,45	100

^aConversión de FAL y HMF a 6 h y 5 h de reacción

(r_{FAL}^0 , Tabla 2), se determinó el siguiente patrón para la actividad catalítica en la hidrogenación de FAL: Co/SiO₂ > Ni/SiO₂ > Cu/SiO₂. El mismo patrón se observó para la conversión de FAL (X_{FAL} , Tabla 2) al cabo de 6 h de reacción.

En la Figura 3 se muestra la evolución de la conversión de FAL (X_{FAL}) y rendimiento en los productos de reacción (η) en función del tiempo para los tres catalizadores empleados. La conversión de FAL con Co/SiO₂ en 120 min de reacción fue del 97% (Figura 3-A), mientras que a ese mismo tiempo con Ni/SiO₂ se obtuvo una X_{FAL} del 40% (Figura 3-C) y con

Cu/SiO₂ no superó el 15% (Figura 3-B). Respecto a la distribución de productos al final de la reacción, el único producto observado con Cu/SiO₂ fue alcohol furfurílico (FOL), mientras que con Ni/SiO₂ además de FOL se obtuvo alcohol tetrahydrofurfurílico (THFOL). Sólo con Co/SiO₂ se logró obtener 5-metilfurano (MF) por hidrogenólisis de FOL con un rendimiento del 70% luego de 6 h de reacción. La velocidad inicial estimada para la formación de MF fue alrededor de 20 veces menor a r_{FAL}^0 . Otros

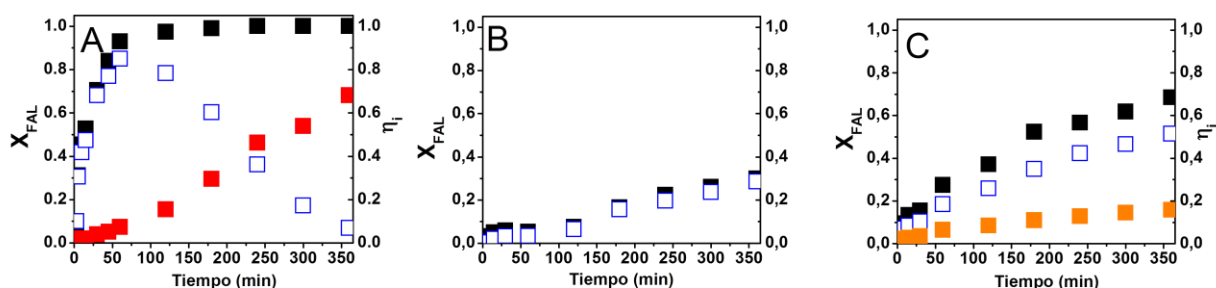


Figura 3. Conversión de FAL y rendimiento en los productos de reacción en función del tiempo. A) Co/SiO₂, B) Cu/SiO₂, C) Ni/SiO₂. T= 180°C; P_{H₂}= 15 bar, W_{CAT}= 0,5 g, C_{FAL}⁰= 0,13 M. ■ X_{FAL} , □ η_{FOL} , ▲ η_{THFOL} , ● η_{MF}

productos observados con Co/SiO_2 fueron THFOL, pentanol y 2-pentenol, donde los alcoholes saturados posiblemente provengan de la apertura de anillo por hidrogenólisis del THFOL. El rendimiento total en estos subproductos fue alrededor del 25%.

En la hidrogenación catalítica de HMF se observó el mismo patrón de actividad que el observado en la hidrogenación de FAL: $\text{Co/SiO}_2 > \text{Ni/SiO}_2 > \text{Cu/SiO}_2$. La velocidad inicial de hidrogenación de

HMF con Co/SiO_2 fue aproximadamente 6 y 12 veces mayor que las obtenidas con Ni/SiO_2 y Cu/SiO_2 , respectivamente (Tabla 2). Además, con Co/SiO_2 se alcanzó una conversión de HMF de 99% en solo 45 min de reacción (Figura 4), mientras que con Ni/SiO_2 y Cu/SiO_2 no se superó el 60% de X_{HMF} después de 5 h de reacción.

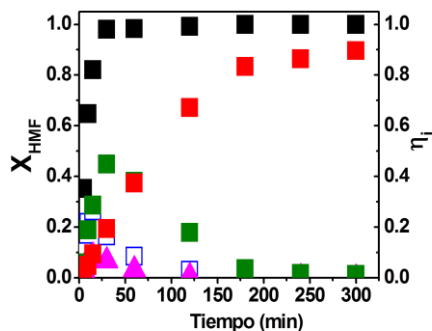


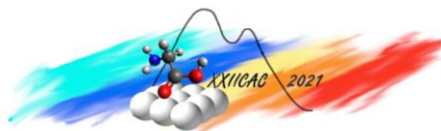
Figura 4. Conversión de HMF y rendimiento en los productos de reacción con Co/SiO_2 . ($T = 180^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 15$ bar, $W_{\text{CAT}} = 0,5$ g, $C_{\text{HMF}}^0 = 0,13$ M). ■ X_{HMF} , □ η_{BHMF} , ▲ η_{MFAL} , ■ η_{MFOL} , ■ η_{DMF}

Respecto a la distribución de productos, con Ni/SiO_2 y Cu/SiO_2 solamente se obtuvo 2,5-bishidroximetilfurano (BHMF) por hidrogenación del grupo C=O de HMF. Se determinó que el único catalizador activo en la hidrogenólisis de MFAL, BHMF y MFOL fue Co/SiO_2 , alcanzándose en 300 min de reacción un rendimiento en 2,5-dimetilfurano (DMF) del 92%. La velocidad inicial de formación de DMF fue de aproximadamente $7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/ $g_{\text{Co}} \cdot \text{h}$, confirmando que los procesos hidrogenolíticos son más lentos que la hidrogenación del grupo C=O del aldehído. Además de DMF, otros productos observados luego de 5 h de reacción fueron 2,5-bishidroxitetrahydrofurano y hexanol, con un rendimiento total de 5%. Considerando la evolución de intermediarios y productos de reacción en la Figura 4, se concluye que la formación de DMF ocurre principalmente a través de la hidrogenólisis sucesivas de BHMF y MFOL (vía *i*, Esquema 2), en lugar de a través de la hidrogenólisis de MFAL (vía *ii*, Esquema 2). Esto puede explicarse asumiendo que la interacción del grupo C=O de HMF con la superficie de Co metálico es mayor que la del grupo C-OH de HMF, favoreciéndose así la hidrogenación selectiva del HMF a BHMF sobre la hidrogenólisis de HMF a MFAL. Nitta y col. [5] estudiaron la hidrogenación catalítica de aldehídos y alcoholes insaturados, y llegaron a la conclusión que la fuerza de adsorción de los grupos C=O sobre Co/SiO_2 es mayor que la de los grupos C-OH , y esta a su vez mayor que la de C=C , lo cual condice con lo propuesto en este trabajo.

En resumen, la síntesis catalítica de MF y DMF a partir de FAL y HMF, respectivamente, sobre Co/SiO_2 posiblemente ocurre a través de las siguientes etapas: i) adsorción e hidrogenación preferencial del grupo C=O del aldehído de partida, frente a la del enlace C=C o del grupo C-OH , sobre la superficie de Co, para obtener selectivamente los correspondientes alcoholes (FOL y BHMF); ii) hidrogenólisis del grupo C-OH de FOL, BHMF y MFOL, el cual se encontraría adsorbido de forma preferencial respecto al grupo C=C sobre la superficie de Co metálico [5,6].

Estudio de la desactivación in-situ

Para estudiar la estabilidad del catalizador Co/SiO_2 se llevaron a cabo dos ciclos catalíticos sucesivos de hidrogenación FAL y HMF en fase líquida a 180°C , 15 bar de H_2 y una concentración inicial de reactivo de 0,13 M. El procedimiento empleado en estos ensayos fue el siguiente: una vez que se consumió por completo el FOL y el MFOL, según el caso, se introdujo nuevamente en el reactor la cantidad necesaria de FAL o HMF para recuperar la concentración inicial de reactivo y se comenzó con un nuevo ciclo catalítico. Se verificó que la r_{FAL}^0 y la r_{HMF}^0 del segundo ciclo caen alrededor de un 25% y 50% respecto al primer ciclo (Tabla 3). Esto indicaría que existe desactivación por quimisorción fuerte de reactivo o producto sobre los sitios hidrogenantes de Co metálico. A pesar de esto, se convierte en su totalidad el FAL y el HMF en 180 min y 60 min de reacción. Por otro lado,



las velocidades iniciales de formación de MF y HMF del primer ciclo catalítico no presentaron diferencias significativas a las obtenidas en el segundo ciclo catalítico (Tabla 3). Estos resultados indicarían que hay dos tipos de sitios catalíticos: los responsables de la hidrogenación del aldehído al alcohol correspondiente, que se desactivarían por quimisorción fuerte de las moléculas de reactivo y/o productos, y los sitios hidrogenolíticos, que prácticamente no sufren desactivación. En acuerdo con esto, el rendimiento en MF y DMF en el primer y segundo ciclo catalítico fue aproximadamente el

Tabla 3. Velocidad inicial de conversión de FAL (r_{FAL}^0) y HMF (r_{HMF}^0), velocidad inicial de formación de MF (r_{MF}^0) y DMF (r_{DMF}^0), tiempo al 100% de conversión de FAL ($t_{(100)}^{\text{FAL}}$) y HMF ($t_{(100)}^{\text{HMF}}$), rendimiento en MF (η_{MF}) y DMF (η_{DMF}) en dos ciclos consecutivos.

Reactivo	Ciclos catalíticos	r_{FAL}^0 (mol/g _{Co} .h)	$r_{\text{MF}}^0 \times 10^2$ (mol/g _{Co} .h)	$t_{(100)}^{\text{FAL}}$ ^a (min)	η_{MF} ^b (%)
FAL	1	1,19	6,0	120	65
	2	0,89	6,2	180	67
Reactivo	Ciclos catalíticos	r_{HMF}^0 (mol/g _{Co} .h)	$r_{\text{DMF}}^0 \times 10^2$ (mol/g _{Co} .h)	$t_{(100)}^{\text{HMF}}$ ^a (min)	η_{DMF} ^b (%)
HMF	1	1,50	8,8	45	92
	2	0,75	8,2	60	88

^aTiempo en el cual se alcanzó el 100 % de conversión de FAL y HMF

^bRendimiento en MF y DMF a 6 h y 5 h de reacción

mismo, alcanzando valores del 70% y 90% respectivamente (Tabla 3).

Conclusiones

Se estudiaron las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis en fase líquida a partir de furfural (FAL) y 5-hidroximetilfurfural

(HMF) sobre catalizadores a base de Cu, Ni y Co soportados en sílice, para obtener 5-metilfurano (MF) y 2,5-dimetilfurano (DMF). El catalizador más activo y el único selectivo a los productos deseados fue Co/SiO₂, alcanzándose un rendimiento en MF y DMF de 70% y 90%, respectivamente, luego de unas 6 h de reacción. Con Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂ solo se obtuvieron los productos de la hidrogenación selectiva del grupo C=O. La mayor actividad y selectividad a MF y DMF con Co/SiO₂ se atribuye a distintos factores, uno de ellos es la adsorción preferencial sobre la superficie de Co metálico del grupo C=O del aldehído y del grupo C-OH del alcohol frente a C=C. Además, el mayor carácter hidrogenolítico de Co, frente al Cu y Ni, permite la ruptura de los enlaces C-OH en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo. Por otro lado, Co/SiO₂ mostró una aceptable estabilidad en dos ciclos catalíticos sucesivos. Si bien la velocidad inicial de hidrogenación del aldehído disminuye de un ciclo a otro, no se observaron diferencias significativas en los rendimientos finales de MF y DMF en ambos ciclos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, a CONICET y ANPCyT por el apoyo económico.

Referencias

- [1] A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa; Appl. Catal A: General 343 (2008) 49-54
- [2] A. Ragauskas, C. Williams, B. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. Eckert, W. Frederick Jr., J. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, Science 311 (2006) 484-489.
- [3] B. Saha, A. Bohre, S. Dutta, and M. M. Abu-Omar Sustain. Chem. Eng. 7 (2015) 1263-1277.
- [4] M. Bicker, J. Hirth, H. Vogel, Green Chem. 5 (2003) 280-284.
- [5] Y. Nitta, K. Ueno, T. Imanaka, Appl. Catal A: General 56 (1989) 9-22.
- [6] F. Delbecq and P. Sautet, J. Catal: 211 (2002) 398-406.