



Reacciones de acoplamiento C-C de derivados de biomasa para obtener moléculas precursores de combustibles usando sílices sulfónicas

Zanutini, María Soledad*; Tonutti, Lucas; Neyertz, Claudia; Querini, Carlos

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE) – CONICET - Universidad Nacional del Litoral, Predio CONICET Dr. Alberto Cassano, Colectora Ruta Nac. N 168 km. 0, Pje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina.

**E-mail: szanutini@fiq.unl.edu.ar*

Palabras Claves: Furfural, 2-metilfurano, Biomasa, Hidroxialquilación, Combustible

Resumen

En este trabajo se estudiaron catalizadores y las condiciones de reacción requeridas para la formación de enlaces C–C a partir de moléculas como furfural y su producto de desoxigenación, 2-metil furano (2-MF), derivadas de procesos de conversión de biomasa lignocelulósica con el fin de lograr combustibles líquidos de alto número de C. La molécula de furfural se obtiene como subproducto de la conversión de azúcares C5 en la producción de etanol de 2da generación. Además, se encuentra en gran proporción en los bio-oils obtenidos por pirolisis rápida de material lignocelulósico. Por otro lado, la molécula de 2-metilfurano se obtiene por hidredesoxigenación en fase gas del furfural a presión atmosférica. La reacción de hidroxialquilación / alquilación (HAA) fue el proceso elegido para la condensación de furfural y 2-MF. En particular, la sílice SBA15 sulfatada con 15% en moles de grupos sulfónicos es altamente activa para el acoplamiento C-C de 2-MF con furfural a baja temperatura sin solvente y en condiciones simples de reacción, con una selectividad mayor al 95% al producto deseado C₁₅ (5,5 bis(2-metilfuranil-furan-2-ilmetano)).

Abstract

Catalysts and the reaction conditions required for the formation of C–C bonds from molecules such as furfural and its deoxygenation product, 2-methyl furan (2-MF), derived from lignocellulosic biomass conversion processes were studied in order to obtain liquid fuels with a high number of C. The furfural molecule is obtained as a by-product of the conversion of C5 sugars in the production of 2nd generation ethanol. Furthermore, it is found in large proportions in bio-oils obtained by fast pyrolysis of lignocellulosic material. The 2-methylfuran molecule is obtained by gas phase hydrodeoxygenation of furfural at atmospheric pressure. The hydroxyalkylation /alkylation reaction (HAA) was the chosen process. In particular, S3, silica with 15 % of sulfonic groups is highly active for the solventless C-C coupling of 2-MF with furfural at low temperature under simple reaction conditions. Selectivities greater than 95% to the desired product C₁₅ (5,5 bis (2-methylfuranil-furan-2-ylmethane) were achieved.

Introducción

En la actualidad, existen varias rutas para convertir los carbohidratos derivados de la biomasa en combustibles, como la pirólisis rápida, la gasificación y la síntesis de Fischer-Tropsch [1]. Otra ruta simple a partir de las lignocelulosas que ha atraído mucha atención implica la despolimerización del biopolímero en monómeros y la posterior conversión en moléculas como hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural o vainillina, seguido de la formación de enlaces C-C e hidrodeshidrogenación para obtener alcanos de carbono C8-C15 de la gama de diesel y de combustible para aviones [1, 2]. 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 C5-C6 de los cuales sólo se pueden producir pentanos y hexanos una vez que son hidrodeshidrogenados directamente [3]. Es por esto que se requiere convertir los azúcares en otros compuestos (furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácido levulínico, gamma-valerolactona, etc.) que permitan luego su transformación en productos de mayor peso molecular. Se ha logrado un progreso importante en el desarrollo en la despolimerización para la obtención de azúcares, que sería el primer paso del proceso. Sin embargo, aún deben lograrse más desarrollos en el segundo paso del proceso, la formación de enlaces C-C de estas moléculas. En este sentido, la molécula de furfural es muy importante como molécula de partida. Es un subproducto de la conversión de azúcares C5 en la producción de etanol de 2da generación y también, forma parte de una fracción importante de bio-oils obtenidos por el proceso de pirólisis rápida [4]. Esta molécula, y sus derivados más comunes con 5 carbonos, deben ser sometidos a reacciones de acoplamiento C-C como condensación aldólica, cetonización, hidroxialquilación o autoacoplamiento [5] y posteriormente, a un proceso de hidrogenación/ hidrodeshidrogenación para remover el oxígeno y transformarlos en alcanos de alto número de átomos de carbonos con alta densidad de energía y estabilidad química. En este sentido, las moléculas de furfural o 5-MHF contienen enlaces C-C insaturados y grupos carbonilo que son fundamentales para la formación de nuevos enlaces C-C [5].

De todas las posibilidades, la hidroxialquilación /alquilación (HAA) fue la reacción elegida en este trabajo para la condensación de compuestos furánicos, especialmente furfural y 2-metilfurano (2-MF), a precursores de combustible de aviación. La molécula de 2-MF se puede obtener por hidrogenación selectiva de furfural, siendo la hidrodeshidrogenación catalítica (HDO) la mejor alternativa para obtener este compuesto (paso 1 **Figura 1**) [4, 6]. Nuestro grupo de trabajo ha reportado que la reacción HDO de furfural puede realizarse en fase gas a presión atmosférica con una baja presión parcial de H₂, logrando altas selectividades en presencia de catalizadores bifuncionales metal-sitios levemente ácidos (Fe/SiO₂ y Fe-Pt/SiO₂) [4].

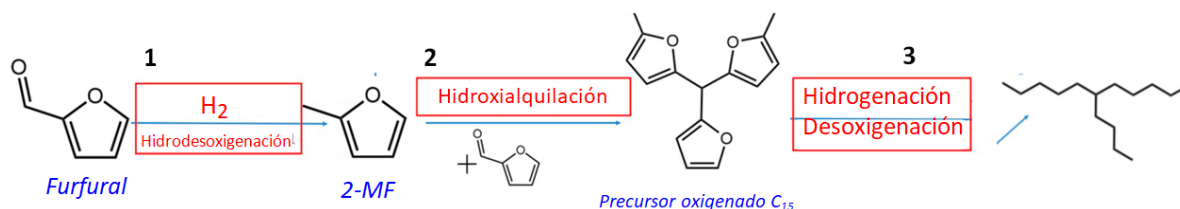


Figura 1: Principales reacciones involucradas en el proceso

Huber y sus coautores informaron el uso de furano o 2-MF como nucleófilo que condensa con electrófilos como furfural, 5-HMF o sus derivados, a través de reacciones de HAA bajo catálisis ácida para producir compuestos oxigenados con gran número de carbonos [7]. El 2-MF presenta alta reactividad y selectividad en las reacciones de HAA, así como naturaleza hidrófoba que le permite una fácil separación de la fase acuosa a temperatura ambiente. Además, dado que una de las posiciones α reactivas en 2-MF está protegida por el grupo metilo no reactivo, la condensación de 2-MF con furfural, metilfurfural, 5-HMF y aldehídos o cetonas, es controlable, lo que significa que la formación

de polímeros no deseados puede inhibirse [8]. Así es que, la reacción de HAA de 2-MF y furfural (paso 2 **Figura 1**) seguido de la hidrogenación/ hidroxigenación del C₁₅ (paso 3 **Figura 1**) es la ruta más rentable ya que el furfural es la materia prima para la producción de 2-MF.

Las reacciones de HAA son promovidas por catalizadores ácidos, tanto ácidos homogéneos (por ejemplo, H₂SO₄, HCl) como heterogéneos [5]: resinas ácidas [9], zeolitas ácidas [10], fosfatos ácidos (por ejemplo, fosfato de circonio) [10] y carbón activado modificado con grupos ácidos (por ejemplo, AC-SO₃H) [11].

El mecanismo de formación de enlaces C–C entre 2-MF y furfural implica la protonación del grupo carbonilo del furfural seguido de la adición de 2-MF (Hidroxiálquilación). El difurilmetano formado puede reaccionar con otro 2-MF para producir trifurilmetano (alquilación), lo que permitirá la posterior producción de hidrocarburos C₉-C₁₅ (**Figura 2**).

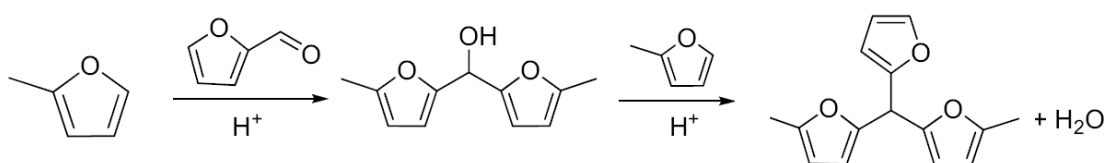


Figura 2: Secuencia de reacción. Hidroxiálquilación seguida de alquilación

En este trabajo, se evaluó la función catalítica de sílices mesoporosos SBA-15 funcionalizadas con grupos propil-sulfónicos en el proceso de acoplamiento C-C por hidroxiálquilación/alquilación de furfural y su producto de desoxigenación, 2-metil furano (2MF) para obtener precursores oxigenados de alto número de C (etapa 2 **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 C₁₅ (5,5 bis(2-metilfuranil-furan-2-ilmetano). De todas maneras, varios estudios adicionales restan ser realizados para completar este estudio.

El último paso de hidrogenación/hidroxigenación de los precursores oxigenados de alto número de carbonos a hidrocarburos será estudiada en una segunda etapa de investigación (paso 3 **Figura 1**).

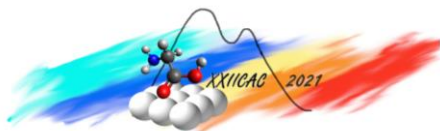
Experimental

Preparación de los catalizadores

Se sintetizaron sílices tipo SBA-15 con grupos sulfónicos por el método de Margolese y cols. [12] 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 H₂O₂ como oxidante. La síntesis se realizó en 4 h a 40°C, precedida por 1 h de hidrólisis del TEOS. Prosiguió con un tratamiento hidrotérmico de 24 h 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 S1, S2 y S3. A fines comparativos para la caracterización, se sintetizó la sílice SBA-15 sin funcionalizar, para la cual no se agregó MPTMS ni peróxido de hidrógeno y no se realizó la pre-hidrólisis. Además, a fines comparativos en desempeño catalítico, se probaron 2 catalizadores extra: Resina sulfónica Amberlite BD10 (comercial, sin moler y molida) y una ZrO₂ sulfatada. Para obtener esta última, el ZrO₂ se trató con una solución de H₂SO₄ 0,5 M en agitación durante 24 h, utilizando una relación de 10 ml solución ácida/g ZrO₂. La muestra se filtra y se deja secar en ambiente. Por último, se calcina a 400°C durante 2 h en flujo de aire durante 2 h [13].

Caracterización de los catalizadores

La superficie específica y volumen de micro- y mesoporos fueron estimadas por los métodos BET y t-plot por isothermas de adsorción-desorción de N₂. 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. El potencial se midió con un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un medidor de pH Metrohm 913. Para ello se suspenden 30 mg de sólido en 40 ml de acetonitrilo hasta estabilización del potencial. Luego, se agrega butilamina 0,01 M en acetonitrilo a una velocidad de 0,10 mL min⁻¹ mientras se registra el potencial hasta que los valores alcanzan una meseta. El punto de equivalencia se determinó como la intersección de la tangente en el punto de inflexión y la tangente en la meseta final de la curva potencial vs volumen.

Test catalíticos

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidroxialquilación/alquilación en fase líquida. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio, de manera discontinua con reflujo, en un baño térmico de agua con control de temperatura y buena agitación (magnética). Los reactivos se cargaron en cantidades estequiométricas, furfural (0,77 g, 8 mol) y 1,32 g de 2-Metilfurano (1,32 g, 16 moles) con cantidades variables de catalizador. La reacción fue evaluada a distintos tiempos de reacción (0,25-3h) y a diferentes temperaturas (40-60 °C). Al concluir el tiempo de reacción establecido, el líquido se enfría a 4°C y se centrifuga para separar el catalizador. La muestra se conservó a -18°C. La conversión y selectividad a C₁₅ fueron determinadas a partir de las muestras de reacción diluidas 1:500 en acetona por cromatografía gaseosa con detector FID y una columna Elite-WAX. Los productos obtenidos fueron identificados por GC-MS. La conversión se definió en función del 2MF.

Resultados y discusión

En la **Tabla 1** se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores SB15 funcionalizados que fueron evaluados. Los análisis de sortometría de N₂ resultaron en isothermas tipo IV (no graficadas), típicamente asociadas con los materiales mesoporosos, que presentaron bucles de histéresis característicos de mesoporos grandes. La superficie BET es elevada en todos estos materiales y mayor en la sílice de menor tamaño de mesoporos, lo cual coincide con su volumen y diámetro de poro. Se observa que la sulfonación provoca un aumento en el diámetro de poro. Los valores obtenidos de la relación S/Si y de acidez están en consonancia con la cantidad de surfactante agregado en cada caso.

Tabla 1: Caracterización de los catalizadores

Propiedades		S1	S2	S3
Relación molar S/Si (ED-XRF)		0,038	0,054	0,068
Área específica	m ² /g	498	632	604
Volumen total de poro	m ³ /g	1,065	1,150	1,160
Diámetro de poro	m	9,6	9,5	10,1
Sitios ácidos	mmol/g	0,70	0,88	1,12

La **Figura 3** muestra los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a C₁₅ (el producto deseado) obtenidos con el catalizador S3. En la **Figura 3A** se ven los resultados en reacción (relación catalizador/2-

MF=7,5 mg/g) luego de 2 h y en función de la temperatura de trabajo. Como era de esperar la cinética se ve favorecida por el aumento de temperatura de 40 a 50°C. Sin embargo, a 60°C, la temperatura de reacción es muy cercana al punto de ebullición del 2-metilfurano, teniendo en cuenta que el sistema trabaja a presión atmosférica con reflujo, por lo que una fracción mayor del mismo se encuentra en fase vapor.

Por otro lado se evaluó el efecto del tiempo de reacción para relación catalizador/2-MF=7,5 mg/g y 50°C (**Figura 3B**). Se determinó que la conversión mejora con el tiempo de reacción pero la selectividad al producto C₁₅ disminuye a partir de las 2 horas, donde comienza a aumentar el rendimiento a compuestos más livianos. Así mismo, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador. La **Figura 3C** muestra la conversión, selectividad y rendimiento a C₁₅ luego de 2 h de reacción a

50°C. Con una relación de catalizador/2-MF=7,5 mg/g se obtuvo la menor conversión pero la mayor selectividad a C₁₅ y de esta manera, el mayor rendimiento a C₁₅. El exceso de catalizador en estas condiciones conduce a mayores conversiones pero también a mayores selectividades hacia productos más livianos que son indeseados. En futuras experiencias se probará con menores relaciones catalizador/2-MF.

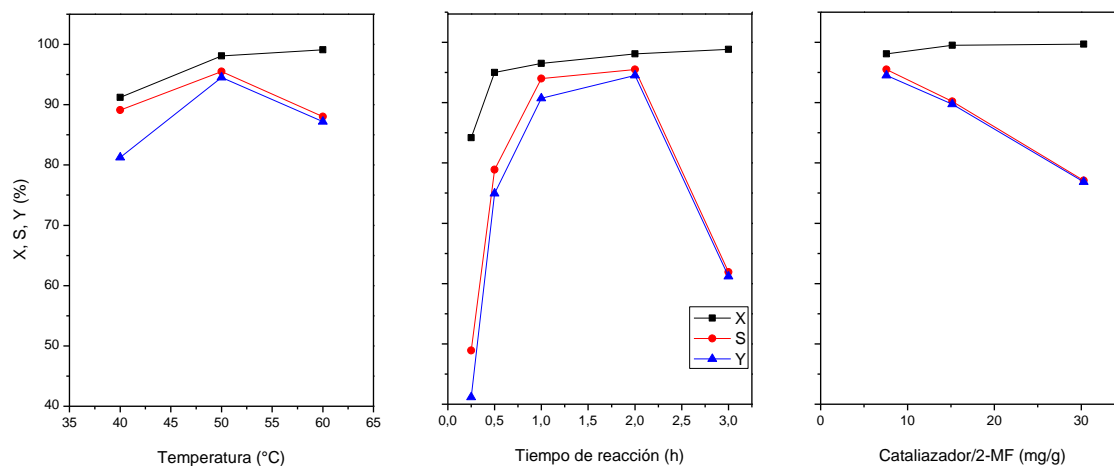
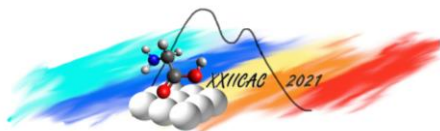


Figura 3: Resultados de test catalíticos: (A) relación catalizador/2-MF=7,5 mg/g , 2 h; (B) relación catalizador/2-MF=7,5 mg/g, 50°C, (C) 50°C, 2h.

La **Tabla 2** muestra los resultados obtenidos con S1, S2 y S3 a 50°C, relación catalizador/2-MF=7,5 mg/g luego de 2 h. Las conversiones son muy similares. La menor selectividad de S1 puede explicarse en términos de la relación molar sitios ácidos/2MF, es decir de la cantidad de sitios ácidos disponibles para completar la reacción. En el caso de S3, la relación molar sitios ácidos/2-MF es 0,7, mientras que para S1 es 0,4. La reacción estudiada es una reacción en serie donde primero se une el furfural a una molécula de 2-MF formando un dímero y luego se une otra molécula de 2-MF para formar el compuesto C₁₅. En las condiciones evaluadas, luego de 2 h de reacción en presencia de S1, aparentemente se forman los dímeros intermedios pero no se logra completar la secuencia a C₁₅. Además, estos catalizadores fueron comparados a similar relación molar sitios ácidos/2MF. Se observó que a similar relación molar sitios ácidos/2MF, el catalizador S3 mostró los mejores resultados. Esto puede atribuirse a la diferencia de volumen de poro. En ese catalizador la molécula de producto, molécula grande puede desorberse y salir del catalizador con mayor facilidad, evitando así su sobrecraqueo. Para profundizar estos estudios, se planea comparar estos resultados con SBA-15 con 3 y 20 % en moles de grupos sulfónicos para poder determinar con mayor información cuál es el efecto de la densidad de grupos sulfónicos y del diámetro de poro.

Así mismo, se comparó el catalizador S3 con una Resina Ambertile BD10 ácida comercial (sin moler y molida) y con un catalizador de ZrO comercial sulfatada (Tabla 2) [13]. Con la misma cantidad de catalizador y similar cantidad de sitios ácidos, la resina sin moler logró la mitad de conversión (48%) respecto de las SBA sulfónicas y muy baja selectividad (13.6%) a C₁₅. Sin embargo, con la resina molida, cuya acidez es 3 veces mayor que la resina sin moler, se obtuvieron resultados catalíticos sustancialmente mejores: 95,7% de conversión y 80% de selectividad a C₁₅. Si bien debe profundizarse el estudio, la causa aparente es la cantidad de sitios ácidos disponibles/accesibles para la reacción. Al moler la resina quedan mayor cantidad de sitios accesibles a los reactivos. Por otro lado, la ZrO₂ sulfatada mostró buenos resultados de conversión y selectividad aún con un valor muy bajo de acidez (un orden de magnitud menor que la S3). La diferencia de actividad observada entre estos catalizadores podrían deberse a efectos estéricos generados por la porosidad de las muestras y/o a la fuerza ácida y tipo de sitio. Estos estudios serán profundizados para establecer si el factor limitante es la densidad, fuerza o tipo de sitios activos o la accesibilidad a los mismos.


Tabla 2: Resultados de actividad e distintos catalizadores a 50°C luego de 2 h de reacción.

Catalizador	Acidez (meq/g)	Relación catalizador/2-MF (mg/g)	Relación molar sitios ácidos/2-MF	X (%)	S (%)	Y (%)
S3	1,12	7,5	0,70	98,1	95,5	94,5
S2	0,88	7,5	0,54	99,6	84,7	84,4
S1	0,70	7,5	0,43	97,9	74,0	72,4
S1	0,70	15	0,80	98,9	92,5	91,4
S3	1,12	45	4,20	100,0	89,7	89,7
Resina BD10	0,85	45	3,17	48,0	13,6	6,5
Resina BD10 (molida)	2,60	45	9,70	95,7	80,0	76,6
ZrO ₂ S	0,06	45	0,22	93,1	88,2	82,1

Tabla 3: Resultados de actividad e distintos catalizadores a 50°C luego de 2 h de reacción.

Ciclo	1°	2°	3°	4°
X(%)	90,3	93,3	87,0	80,6
S(%)	69,9	74,6	63,4	50,0
Y(%)	63,1	69,6	55,2	40,3

Finalmente, se realizó un estudio de reutilización del catalizador S3 a 50°C, relación catalizador/2-MF=7,5 luego de 2,2 h de reacción por ciclo (ver **Tabla 3**). Se observó que si bien en el 2° ciclo el rendimiento a C₁₅ sube levemente en estas condiciones. El exceso de sitios ácidos aunque favorecen las reacciones de craqueo de coque también favorecen las reacciones secundarias indeseadas. A partir del 3° el reuso cae significativamente

Conclusiones

Se reportó un catalizador muy activo y selectivo en la producción de precursores de combustible de cadena ramificada con alto contenido de carbono C₁₅ a partir de moléculas derivadas de la biomasa, de bajo número de carbono. En este trabajo, se mostró que la sílice SBA15 sulfatada con 15% es altamente activa para el acoplamiento C-C a baja temperatura sin solvente y en condiciones simples de reacción, dando un producto de condensación C₁₅ con alta selectividad, mayor al 95% a través de hidroxialquilación/ alquilación (HAA) de 2-MF con furfural. Un estudio comparativo con ZrO₂ sulfatada y resina reveló que podría haber efectos estéricos y/o del tipo/fuerza de los sitios ácidos. Los buenos resultados obtenidos con las sílices sulfatadas abren oportunidades para explorar más a fondo su actividad catalítica.

Referencias

- [1] Y-B. Huang, Z. Yang, J-J. Dai, Q-X. Guo, Y. Fu. *RSC Adv* 2 (2012) 11211.
- [2] Z. Zhang, J. Song, B. Han. *Chem Rev* 117 (2017) 6834.
- [3] B. de Beeck, M. Dusselier, J. Geboers, J. Holsbeek, E. Morré, S. Oswald, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 230.
- [4] S. Zanuttini, M. S. Gross, G. S. Marchetti, C. A. Querini. *Appl. Catal. A*, 587 (2019) 117217.
- [5] H. Wang, B. Yang, Q. Zhang, W. Zhu. *Renew. Sus. Energ. Rev.* 120 (2020) 109612.
- [6] C. Wang, J. Luo, V. Liao, J. Lee, T. Onn, C. Murray, R. Gorte. *Catal. Today* 302 (2018) 73.
- [7] A. V. Subrahmanyam, S. Thayumanavan, G. W. Huber. *Chem SusChem* 3 (2010) 1158.
- [8] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier. *Angew Chem* 123 (2011) 2423.
- [9] S. Li, N. Li, G. Li, L. Li, A. Wang, Y. Cong. *Green Chem* 17 (2015) 3644.
- [10] G. Li, N. Li, Z. Wang, C. Li, A. Wang, X. Wang, *Chem Sus Chem* 5 (2012) 1958.
- [11] S. Li, N. Li, G. Li, L. Li, A. Wang, Y. Cong. *Appl Catal B* 170 (2015) 124.
- [12] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mat.* 12 (2000) 2448-59.
- [13] R. Berrones, K. Camas, Y. Pérez, E. Ramírez, A. Pérez, D. Eapen and P.J. Sebastian, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 17 (2014) 099-104