



Hidrogenación en fase acuosa de compuestos carbonílicos derivados de la biomasa utilizando catalizadores de Ru soportados.

Juan J. Musci^{1*#}, Maia Montaña², Claudia G. Caggiano¹, Andrea B. Merlo², Mónica L. Casella²

1 Centro de Investigación Básica y Aplicada (CIBA) Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA) Newbery N° 261(6000) Junín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

2 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N°257 (1900) La Plata, Argentina.

juan.musci@nexo.unnoba.edu.ar

Becario de estudio orientado CIC PBA.

Palabras Claves: Hidrogenación – biomasa - rutenio

Resumen

El objetivo de este trabajo es obtener catalizadores que puedan ser utilizados en la hidrogenación en fase acuosa (APH) de compuestos derivados de la biomasa como el furfural y el trans-2 pentenal. Para ello se han preparado y caracterizado sistemas base de Ru soportado sobre C, Al₂O₃, ZrO₂ (15%)/γ-Al₂O₃, y ZrO₂.

Fue posible hidrogenar el furfural a alcohol furfurílico y el trans-2 pentenal a pentanal y pentanol en condiciones de presión y temperatura moderada. La actividad de los catalizadores de Ru ensayados aumentó en el orden ZrO₂ < ZrO₂(15%)/γ-Al₂O₃ < γ-Al₂O₃ < C lo cual concuerda con el incremento del área superficial de los mismos.

El catalizador Ru/C fue el que presentó mayor velocidad inicial y conversión, tanto para el trans-2-pental como para el furfural, aunque fue el menos selectivo de los cuatro sistemas estudiados.

Abstract

The aim of this work is to obtain solid catalysts that could be used in the aqueous phase hydrogenation (APH) of biomass-derived compounds such as furfural and trans-2-pental. For this purpose, there have been prepared and characterized Ru-based systems supported on C, Al₂O₃, ZrO₂ (15%)/γ-Al₂O₃ and ZrO₂.

It was possible to hydrogenate furfural to furfuryl alcohol and trans-2-pental to pentanal and pentanol in moderate conditions of pressure and temperature. The activity of the tested Ru catalysts increased in the following order: ZrO₂ < ZrO₂(15%)/γ-Al₂O₃ < γ-Al₂O₃ < C, which is consistent with the increased surface area of the catalysts.

With the Ru/C catalyst the highest initial rate and conversion for both the trans-2 pental and furfural was obtained, although it was the least selective of the four systems studied.

Introducción

La utilización de materias primas renovables y el aprovechamiento de productos provenientes de la biomasa, junto con la catálisis heterogénea resulta una muy buena alternativa para el reemplazo de compuestos derivados del petróleo en la obtención de intermediarios y productos químicos de mayor

valor agregado. Para tal fin, las reacciones de hidrogenación en fase acuosa (APH) se utilizan en una gran variedad de procesos [1]. Existen varios tipos de grupos funcionales que son reducidos durante la hidrogenación en fase acuosa de biomasa, entre ellos C=O, C=C, C-O-C y grupos ácidos carboxílicos. Las moléculas también pueden tener otros grupos funcionales, tales como anillos furánicos, grupos hidroxilos, etc. que afectarán la velocidad de hidrogenación. Por tal motivo, resulta interesante estudiar el efecto de la estructura del sustrato sobre la velocidad de reacción, con diferentes sistemas catalíticos.

Para el presente estudio se seleccionaron moléculas (trans-2-pentenal y furfural) que tienen las mismas funcionalidades que están presentes en las fracciones acuosas de materias primas derivadas de la biomasa, como los bioaceites producidos por pirólisis y soluciones provenientes de la hidrólisis de celulosa. El trans-2-pentenal es un aldehído con dos grupos funcionales reactivos, un enlace C=C y un carbonilo, por lo cual es materia prima potencial para combustibles y productos químicos finos. El furfural por su parte, es un producto obtenido de la biomasa por deshidratación térmica de azúcares. Debido a su alta reactividad, este compuesto puede considerarse un “bloque” de construcción para la producción de otros de mayor valor agregado. Una reacción de interés industrial es la obtención de alcohol furfurílico por hidrogenación catalítica de furfural. Este producto es utilizado en la fabricación de polímeros, agroquímicos y en química fina [2].

Como un aporte a la temática expuesta, el presente trabajo tiene por objetivo preparar catalizadores a base de Ru soportado que puedan ser utilizados en la hidrogenación en fase acuosa de compuestos derivados de la biomasa tal como el furfural y el trans-2 pentenal.

Experimental

Preparación de los soportes

Para la preparación de 10g. de ZrO_2 se disolvieron 26,15g. de la sal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua Milli Q (600 a 800 ml.), se añadió una solución amoniacal (aprox. 1M) hasta que el pH de la solución alcanzó un valor de 10 y se observó la formación de un gel. Luego la mezcla se envejeció durante 7 días a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada hasta eliminación de iones cloruro, se filtró y se secó a 105 °C durante 24 h. La zirconia hidratada se calcinó a 600°C durante 2 h.

Para la obtención de 10g. de $ZrO_2(15\%)/\gamma-Al_2O_3$ se preparó una suspensión de 8g. de Al_2O_3 y 3,92g. de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua Milli Q. Luego se agregó una solución amoniacal (aprox. 1M) hasta pH=10 y se agitó a temperatura ambiente hasta la formación del gel. Se dejó envejecer 7 días. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada hasta eliminación de cloruros (determinado por $AgNO_3$, verificando ausencia de formación de $AgCl$), se filtró y se secó a 105 °C durante 24 h. La zirconia hidratada se calcinó a 600°C durante 2 h.

Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Ru 3% p/p por impregnación con exceso de solución sobre distintos soportes ($\gamma-Al_2O_3$ (60-100 mesh, calcinada a 500°C por 2 h), ZrO_2 y $ZrO_2(15\%)/\gamma-Al_2O_3$ y carbón activado comercial (C) (NORIT, molido y tamizado a 60-100 mesh)). En cada caso se pesó la cantidad calculada de sal, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich), y se disolvió obteniendo una relación líquido/sólido de 5:1 (acetona como disolvente para el catalizador soportado sobre carbón y agua destilada para los demás). Se dejó en reposo durante 24 h y se secó en estufa (60°C durante 1 h para la acetona y 105°C durante 24 h para agua destilada). Finalmente se lavó hasta eliminación total de iones cloruro. Antes de su utilización, los catalizadores fueron reducidos en flujo de H_2 durante 2 h.

Caracterización de los catalizadores

Se determinaron la superficie específica (S_{BET}) y el volumen de poros (V_p) de los soportes mediante isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno en un equipo *Micromeritics Accusorb 2100E*.

Los catalizadores soportados sobre ZrO_2 y $ZrO_2(15\%)/\gamma-Al_2O_3$ fueron analizados por DRX, para la determinación de su estructura cristalina y por microscopía SEM y EDAX para obtener información sobre la composición de los sistemas obtenidos.

El análisis de TPR se realizó en un equipo construido en el laboratorio con una alimentación de 5% de H_2 en Ar a un caudal de 7,3 $cm^3 \cdot min^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de 10°C min^{-1} .

Ensayos catalíticos

La hidrogenación de furfural y trans-2-pentenal en fase líquida fue realizada en un reactor tipo autoclave (*Autoclave Engineers*) a 1,25 MPa de presión de H₂, 90°C y empleando 0,25 g de catalizador. En cada ensayo se utilizaron 0,45 y 0,5 mL de reactivo, respectivamente y 50 mL de agua como solvente (0,1 mol/L).

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo *Varian CP-3800* provisto de una columna capilar *CP Wax 52 CB* (30 m; 0,3 mm d.i.) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo GC/MS.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

En la **Tabla 1** se resumen los resultados obtenidos a partir de las isotemas de adsorción de N₂.

Tabla 1. Análisis BET.

Soporte	Sg (m ² /g)	Vtp (cm ³ /g)
Carbón activado	1010	0,53
Al ₂ O ₃	180	0,47
ZrO ₂ (15%)/γ-Al ₂ O ₃ sin calcinar	245	0,43
ZrO ₂ (15%)/γ-Al ₂ O ₃ calcinada	170	0,43
ZrO ₂ sin calcinar	330	0,25
ZrO ₂ calcinada	25	0,10

Luego de someter el soporte al proceso de calcinación se observa una reducción del área superficial tanto para ZrO₂(15%)/γ-Al₂O₃ como para ZrO₂. Asimismo, este último muestra una reducción de su volumen de poro.

Con el fin de analizar la estructura de la zirconia pura y depositada sobre la alúmina, los soportes ZrO₂ y ZrO₂(15%)/γ-Al₂O₃ se caracterizaron por DRX. De acuerdo con datos de la literatura, la ZrO₂ es amorfa cuando se mantiene la temperatura de calcinación por debajo de 300°C y se produce su cristalización cuando se la calcina entre 300°C y 550°C. La muestra resultante es una mezcla de fases correspondientes a las estructuras tetragonal metaestables y monoclinica. La fase monoclinica termodinámicamente estable predomina después de la calcinación a 1200°C. Los picos característicos de estas fases aparecen a 2θ = 28,2° y 31,5° correspondientes a los planos (-111) y (111) de la fase monoclinica de la ZrO₂ y 2θ = 30,2° correspondiente al plano (111) de la fase tetragonal de la ZrO₂ [3].

Los patrones DRX obtenidos se muestran en la Figura 1. Tanto para ZrO₂ como para ZrO₂ (15%)/γ-Al₂O₃, se aprecia que la fase monoclinica aumentó en mayor proporción que la fase tetragonal luego de efectuar la calcinación del soporte.

La composición global de ZrO₂/Al₂O₃ fue examinada por EDAX y SEM. El porcentaje de Zr obtenido fue de aproximadamente un 20% antes de calcinar y 17% para la muestra calcinada. Teniendo en cuenta que el Au empleado en la técnica para preparar la muestra y la Zr tienen el mismo nivel de energía, la línea L de la Zr está muy cerca de la línea M de Au y puede ser que se esté sobreestimando la Zr, por lo que podríamos concluir que el % de Zr concuerda con el esperado.

En el análisis de las imágenes obtenidas por SEM se observa una estructura amorfa y porosa para la ZrO₂ y ZrO₂(15%)/γ-Al₂O₃ (sin calcinar) y una estructura cristalina bien definida y de poca porosidad para la ZrO₂ (calcinada), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX.

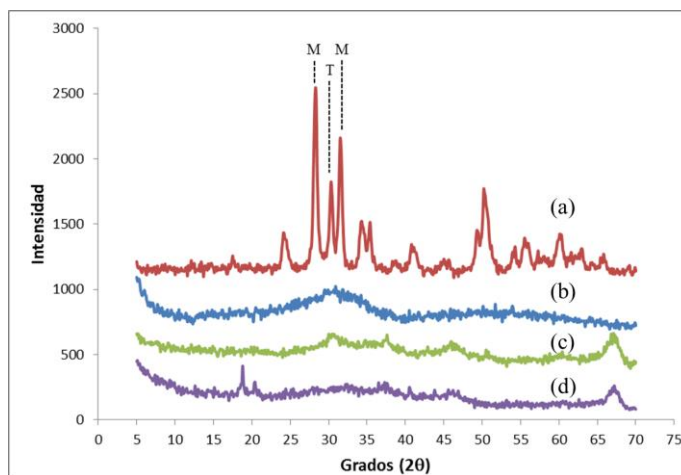


Figura 1. Patrones DRX. (a) ZrO₂ calcinada, (b) ZrO₂ sin calcinar, (c) ZrO₂ (15%)/γ-Al₂O₃ calcinada, (d) ZrO₂(15%)/γ-Al₂O₃ sin calcinar.

La Figura 2 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores preparados. El catalizador de Ru/C presenta un pico de consumo de H₂ entre 80 y 260°C, donde se encuentran 3 máximos alrededor de 140°C, 190°C y 250°C. El primero puede ser asignado a la descomposición de los grupos funcionales de oxígeno de la superficie del soporte, el segundo a la reducción de Ru³⁺ a Ru⁰ y el pico a 250°C y la banda ancha posterior, se puede asignar a la gasificación de átomos de carbono superficiales del soporte alrededor de las partículas de metal [4-6].

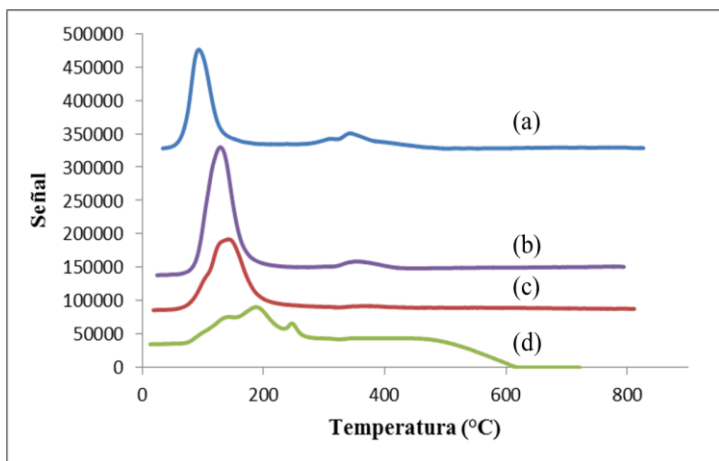


Figura 2. Perfiles de TPR de los catalizadores. (a) Ru/ZrO₂, (b) Ru (15%) ZrO₂-Al₂O₃, (c) Ru/Al₂O₃, (d) Ru/C.

Para el catalizador Ru/Al₂O₃ se observa un pico de consumo de H₂ alrededor de 145°C. El mismo puede ser asignado a la reducción de Ru³⁺ a Ru⁰ en una sola etapa [7].

El catalizador soportado sobre ZrO₂ exhibe un pico de reducción bien definido cuyo máximo se encuentra en 95°C, mientras que el soportado sobre ZrO₂(15%)/Al₂O₃ presenta un pico de reducción cuyo máximo se encuentra en 130°C, es decir a una temperatura intermedia de la que presentan los dos soportes por separado. La variación en la temperatura de reducción del

Ru³⁺ está de acuerdo con el diferente grado de interacción del metal con los diferentes soportes utilizados.

Actividad catalítica

En la Figura 3 se presentan los datos de conversión de trans-2 pentenal y furfural en función del tiempo para los catalizadores ensayados, ZrO₂ (calcínada), ZrO₂ (15%)/ γ -Al₂O₃ (calcínada), γ -Al₂O₃ y C. La actividad de los catalizadores de Ru aumenta en el orden ZrO₂ < ZrO₂(15%)/ γ -Al₂O₃ <

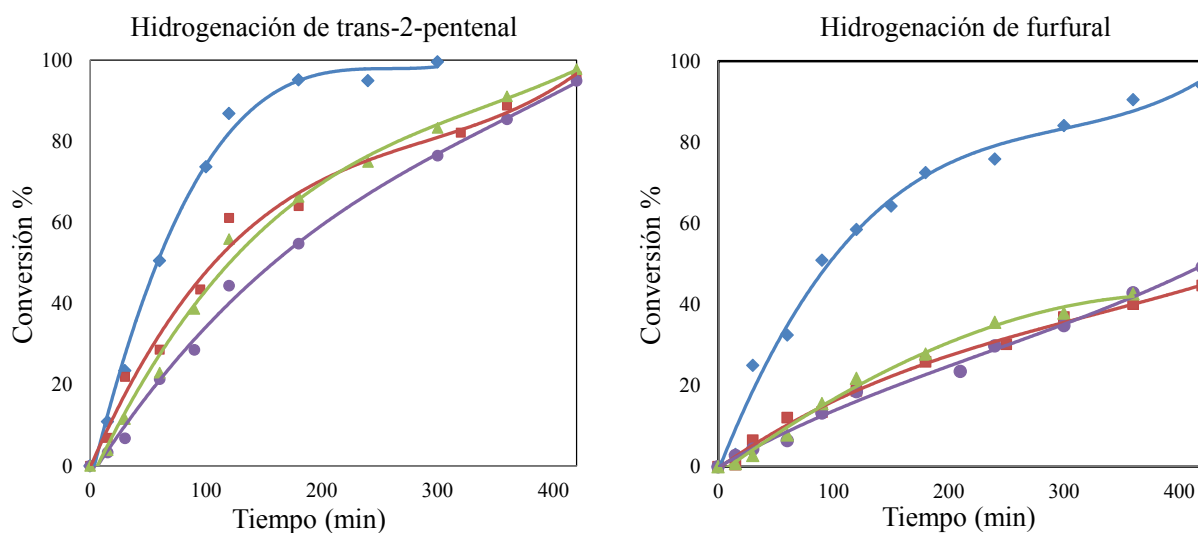


Figura 3. (◆) Ru/C, (■) Ru/Al₂O₃, (▲) Ru/(15%)ZrO₂-Al₂O₃, (●) Ru/ZrO₂.

γ Al₂O₃ < C lo cual concuerda con el aumento del área superficial de los mismos. La conversión del trans-2 pentenal resultó ser mayor al 95% para todos los sistemas estudiados, mientras que para el furfural sólo se obtuvo una conversión de un nivel similar para el catalizador de Ru/C. Esto podría deberse a que dicho sistema posee mayor área superficial, lo cual que podría derivar en una mayor

dispersión de la fase metálica sobre el soporte. Para los catalizadores soportados sobre ZrO_2 y Al_2O_3 la conversión obtenida para el furfural fue prácticamente la mitad (45%) que la alcanzada para el aldehído lineal. Esto concuerda con los resultados publicados por otros autores [8], donde ha sido demostrado que el efecto estérico es importante para la hidrogenación en fase acuosa. En la Tabla 2 y 3 se muestran las velocidades iniciales obtenidas para los cuatro catalizadores. Estos resultados van en el mismo sentido que lo mencionado anteriormente.

Tabla 2. Velocidades de reacción y selectividades obtenidas en la hidrogenación de trans-2-pentenal.

Catalizador	r_i^*	Selectividad (%)**			
		UOL	SAL	SOL	Otros
R/C	6,6	2	49	49,6	0
Ru/ γ - Al_2O_3	3,9	4	65	30	0,6
Ru/ ZrO_2 (15%)/ γ - Al_2O_3 calcinada	3,1	4	69	26,5	0,4
Ru/ ZrO_2 calcinada	2,4	4	55	40,3	0,6

Tabla 3. Velocidades de reacción y selectividades obtenidas en la hidrogenación de furfural.

Catalizador	r_i^*	Selectividad (%)**				
		THF	THFF	THFA	FFA	Otros
R/C	4,7	2,2	0	2,5	41,6	53,5
Ru/ γ - Al_2O_3	1,2	0,1	0,1	0,85	74,1	24,7
Ru/ ZrO_2 (15%)/ γ - Al_2O_3 calcinada	1,1	0,3	0	2,75	76,2	21,4
Ru/ ZrO_2 calcinada	1,1	0	0,2	2,4	75,8	21,6

* r_i : $mmoles_{conv} g Ru^{-1} min^{-1}$ (velocidades iniciales calculadas para un 10% de conversión)

** selectividades obtenidas para 420 min de reacción.

UOL: alcohol insaturado (pentenol), SAL: aldehído saturado (pentanal), SOL: alcohol saturado (pentanol), THF: tetrahydrofurano, THFF: tetrahydrofurfural, THFA: alcohol tetrahydrofurfurílico, FFA: alcohol furfurílico.

En cuanto a la selectividad obtenida en la hidrogenación de trans-2-pentenal, se observa que el producto mayoritario es el aldehído saturado. Esto indica que el sustrato se aproxima a la superficie metálica a través del enlace $C=C$, lo cual favorece el contacto del mismo con el hidrógeno adsorbido y conduce preferentemente a la formación de SAL. En el caso particular del Ru/C, se alcanzan cantidades similares de SAL y SOL, resultado que puede explicarse considerando la mayor actividad de este catalizador y el camino de reacción que generalmente se propone (Figura 4), donde primero tiene lugar la formación del pentenal y posteriormente su reducción a pentanol.

En la hidrogenación de furfural, el producto mayoritario fue el alcohol furfurílico (FFA), salvo para el Ru/C que nuevamente resulta ser el más activo y menos selectivo. Según resultados publicados por otros autores [9], en metales del grupo VIII, los aldehídos tienden a adsorberse con el grupo carbonilo paralelo a la superficie ($\eta^2(C,O)$), configuración que favorece la hidrogenación de dicho grupo a FFA. Por otra parte, entre

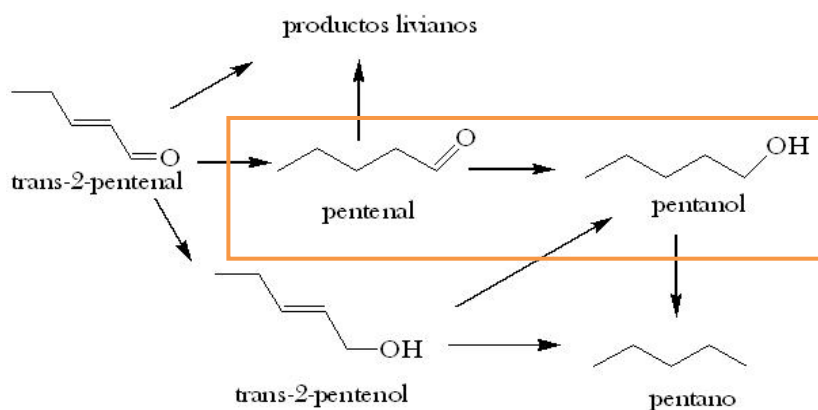


Figura 4. Productos de hidrogenación del trans-2-pentenal.

los productos identificados como “otros” podemos encontrar el 1,5-pentanodiol y/o el éster de condensación, ambos formados a partir del FFA (Figura 5).

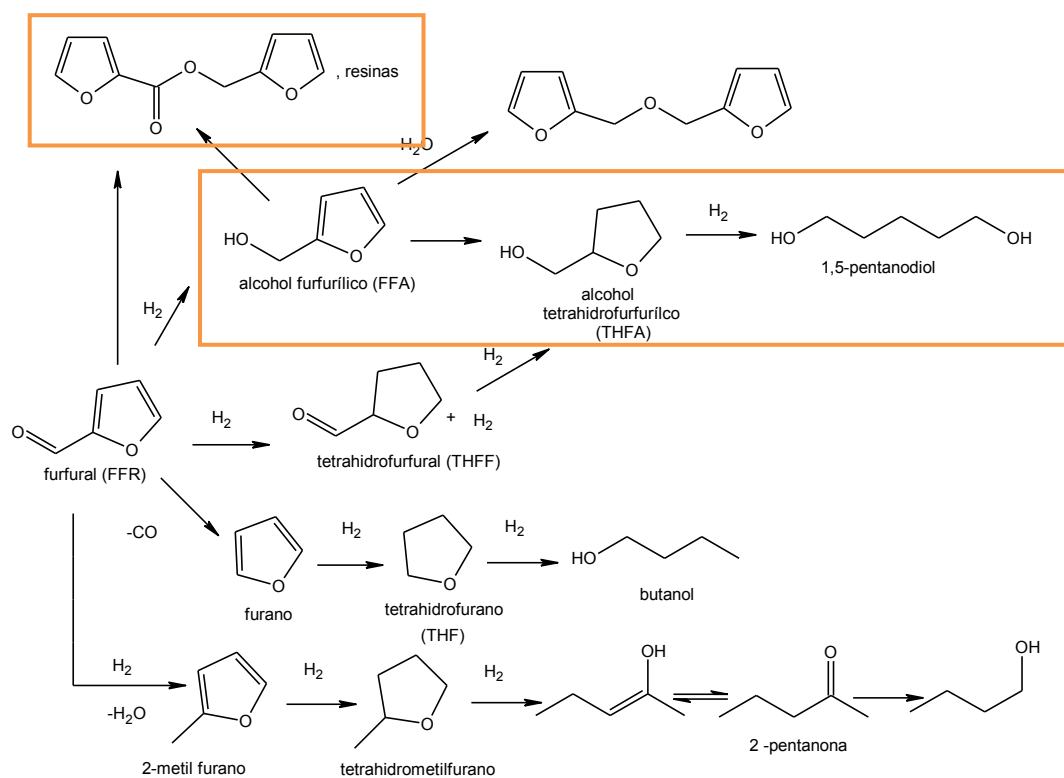


Figura 5. Productos de hidrogenación del furfural.

Conclusiones

La actividad de los catalizadores de Ru aumenta en el orden $ZrO_2 < ZrO_2(15\%)/\gamma-Al_2O_3 < \gamma-Al_2O_3 < C$ lo cual concuerda con el aumento del área superficial de los mismos.

La conversión del trans-2 pentenal resultó ser mayor al 95% para todos los sistemas ensayados, mientras que para el furfural solo se obtuvo una conversión similar para el catalizador de Ru/C. Para los catalizadores soportados sobre ZrO_2 y Al_2O_3 la conversión obtenida para el furfural fue prácticamente la mitad (45%), lo cual demuestra la importancia del efecto estérico en la hidrogenación en fase acuosa.

En cuanto a la selectividad se observó que en la hidrogenación de trans-2 pentenal, el producto mayoritario es el aldehído saturado (SAL), mientras que en la hidrogenación de furfural se obtuvo mayor porcentaje del alcohol insaturado (FFA).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de las siguientes instituciones: UNNOBA (Proyecto SIB 2013 N° 37/000068), UNLP (Proyecto X700) y CONICET (PIP N° 0185).

Referencias

- [1] J. Lee, Y. Xu, G. W. Huber; Appl. Catal. B: Environmental 140–141 (2013) 98–107.
- [2] R.V. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken, A. Dalai, Appl. Catal. A-Gen. 454 (2013) 127-136.
- [3] N. Tangchupong, W. Khaodee, B. Jongsomjit, N. Laosiripojana, P. Praserttham, S. Assabumrungrat; Fuel Processing Technology 91 (2010) 121–126.
- [4] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 313-312.
- [5] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodríguez-Ramos; J. Catal. 204 (2001) 450-459.
- [6] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz; Appl. Catal. A: General 205 (2001) 227-237.
- [7] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser; Appl. Catal. A: General 170 (1998) 307-314.
- [8] J. Lee, Y. T. Kim, G. W. Huber; Green Chem. 16 (2014) 708-718.
- [9] S. Sithisa, W. An, D.E. Resasco. J. Catal. 284 (2011) 90–101.