



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Influencia del soporte en la hidrogenación en fase acuosa de mono- y disacáridos con catalizadores a base de rutenio

Musci, Juan J.¹, Montaña Maia², Caggiano Claudia G.¹, Lick, Ileana D.², Merlo, Andrea B.², Casella, Mónica L.^{1,2,*}

¹CITNOBA, CONICET y Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, 6000, Argentina

²CINDECA (Departamento de Química/CCT-La Plata CONICET y Facultad de Ciencias Exactas/Universidad Nacional de La Plata), La Plata, 1900, Argentina

*Autor para correspondencia: casella@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: rutenio, zirconia, zirconia fosfatada, monosacárido, celobiosa

Resumen

Catalizadores heterogéneos con tolerancia al agua son necesarios para hidrogenar los mono- y disacáridos derivados de la biomasa con el fin de obtener productos de alto valor agregado. Se eligieron zirconia y zirconia fosfatada (tanto másicas como dispersadas en alúmina) para preparar catalizadores de rutenio soportados. Los cuatro soportes (Z, PZ, Z-A y PZ-A) se sintetizaron por un método sol-gel y se caracterizaron por análisis superficial, SEM, DRX y TGA. Se prepararon catalizadores soportados con rutenio (3% en peso de contenido de Ru) por impregnación y se evaluaron en la hidrogenación de glucosa a sorbitol y xilosa a xilitol en condiciones de fase acuosa ambientalmente amigables. El mejor rendimiento se obtuvo con los catalizadores Ru/PZ-A. En la hidrogenación de glucosa, se alcanzó una conversión del 88%, siendo sorbitol el único producto. La xilosa se convirtió completamente en xilitol con el mismo catalizador. Por otra parte, se evaluó también la hidrogenación de celobiosa a sorbitol. El soporte de PZ-A no resultó lo suficientemente ácido para romper el enlace glicosídico C-O-C.

Abstract

Heterogeneous catalysts with tolerance to water are needed to hydrogenate biomass-derived mono- and disaccharides in order to obtain high value-added products. Zirconia and phosphated zirconia (both bulk and alumina-supported) were chosen for preparing supported ruthenium catalysts. The four supports (Z, PZ, Z-A and PZ-A) were synthesized via sol-gel method and characterized by surface analysis, SEM, XRD and TGA. Ruthenium supported catalysts (3 wt% Ru content) were prepared by impregnation and evaluated in the hydrogenation of glucose to sorbitol and xylose to xylitol under green aqueous phase conditions. The best performance was obtained with the Ru/PZ-A catalysts. In the hydrogenation of glucose, an 88% conversion was achieved, being sorbitol the only product. Xylose was completely converted to xylitol with the same catalyst. On the other hand, hydrogenation of cellobiose to sorbitol was also evaluated. The PZ-A support was not acid enough to cleave the glycosidic C-O-C bond.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

El uso de materias primas renovables y el desarrollo de diferentes estrategias para la valorización de la biomasa, junto con la catálisis heterogénea, son una alternativa interesante para la sustitución del petróleo en la obtención de intermediarios y productos químicos finales de alto valor agregado [1]. La celulosa es el carbohidrato más abundante y no comestible, por esta razón, se espera que sea el primer objetivo de la química de los recursos de la biomasa [2]. Mediante la degradación de la biomasa celulósica, pueden obtenerse mono-, di- y oligosacáridos, que a su vez pueden ser transformados en productos valiosos o intermediarios, tales como glucosa, xilosa, furfural, etc [3]. Uno de los productos químicos más importantes derivados de la biomasa celulósica son los alcoholes de azúcar. Los polisacáridos (celulosa, hemicelulosa, inulina, etc.) se hidrolizan típicamente usando catalizadores ácidos en azúcares monoméricos y estos, a su vez, pueden someterse además a reacciones de hidrogenación en presencia de catalizadores metálicos soportados para producir alcoholes de azúcar [4].

Convencionalmente, la hidrogenación catalítica de los azúcares monoméricos se lleva a cabo con catalizadores a base de níquel, por ejemplo, Ni Raney [5]. Si bien este catalizador demostró poseer una buena actividad catalítica, tiene el inconveniente de su lixiviación y baja selectividad, motivo por el cual se han investigado otros catalizadores basados en metales tales como Co, Pt, Pd, Rh y Ru [6].

Se ha encontrado que los catalizadores a base de rutenio superan a los catalizadores a base de níquel debido a su alta actividad, requerimiento de menor carga y menor desactivación [7-9]. Aunque el rutenio es mucho más caro que el níquel, puede ser de interés para usos industriales, ya que es más activo que el níquel, y el catalizador de rutenio no muestra lixiviación. La actividad de los catalizadores a base de rutenio ha demostrado ser altamente dependiente del material sobre el cual se lo soporta [10, 11]. En este sentido, los materiales a base de zirconio son soportes prometedores para la valorización de la biomasa en sustancias químicas y combustibles [12].

Como un aporte a esta temática, en el presente trabajo se reporta la preparación y caracterización de una serie de catalizadores de Ru soportados sobre zirconia y zirconia fosfatada, tanto en forma másica como de fases soportadas sobre alúmina. Los catalizadores obtenidos fueron ensayados en la hidrogenación en fase acuosa de monosacáridos (xilosa y glucosa) y del disacárido celobiosa, sustrato modelo de la fragmentación de celulosa.

Experimental

Preparación de soportes y catalizadores

La ZrO_2 (Z) fue preparada empleando un método de sol-gel, disolviendo $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en solución acuosa de hidróxido de amonio para obtener $Zr(OH)_4$. El sólido obtenido fue secado y calcinado a $600^\circ C$ por 2 h para producir ZrO_2 . Para preparar la zirconia fosfatada (PZ), una solución acuosa de H_3PO_4 fue agregada al gel de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (seco), calculando la cantidad necesaria para obtener 20% peso teórico de PO_4^{3-} en el soporte. Luego se calcinó bajo las mismas condiciones del soporte Z. Los soportes de zirconia y zirconia fosfatada soportados en alúmina (denominados Z-A y PZ-A, respectivamente) fueron preparados por el mismo método (sol-gel), disolviendo la sal de circonio sobre una suspensión agitada de alúmina y luego precipitando el gel con NH_4OH . Para el caso de PZ-A, se impregnó el soporte Z-A obtenido previamente con H_3PO_4 . Los catalizadores de Ru soportado fueron obtenidos impregnando los soportes con solución de $RuCl_3 \cdot xH_2O$, en concentración adecuada para obtener 3% en peso de carga de Ru. Los catalizadores fueron reducidos a $300^\circ C$ durante 2 h en flujo de H_2 y se designaron Ru/Z, Ru/PZ, Ru/Z-A y Ru/PZ-A.

Caracterización de soportes y sistemas catalíticos



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Las propiedades texturales del soporte (superficie específica, S_{BET} , y volumen de poro, V_p) se determinaron por adsorción-desorción de N_2 a -196°C , usando un equipo *Micromeritics ASAP 2020*. La morfología fue determinada por microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un microscopio *Phillips SEM 505*. Se corroboraron las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=0.154$ nm) en un difractor *Phillips PW 1390*. Los estudios de pérdida de peso en función del tiempo se realizaron sobre los cuatro soportes preparados en una termobalanza *Shimadzu modelo TGA-50H*, en corriente de He.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un sistema de flujo convencional construido en nuestro laboratorio, con detección mediante un TCD. La corriente de gas reactivo (5% de H_2 con balance de Ar) se hizo fluir a 25 mL min^{-1} sobre 50 mg de muestra, elevando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de $10^\circ \text{ min}^{-1}$.

La distribución del tamaño de partículas metálicas se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) usando un instrumento *JEOL 100 CX II*. Las muestras se molieron y se dispersaron por ultrasonido en agua destilada. Para la determinación de los histogramas de distribución de tamaño de partícula, más de 100 partículas de Ru se midieron a partir de micrografías tomadas directamente de la pantalla utilizando la imagen de campo claro.

Ensayos catalíticos

Los ensayos de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave (*Berghof BR 100*, 100 mL) a 90°C y 1.25 MPa H_2 durante 7 h, empleando 0.25 g de catalizador. En cada ensayo se utilizaron 0.90 g de sustrato (glucosa, xilosa, celobiosa) y 50 mL de agua como solvente. Las muestras de reacción fueron analizadas por HPLC utilizando un equipo *UHPLC DIONEX UltiMate 3000* con detector de índice de refracción (RI) a 40°C después de la separación en una columna de exclusión iónica *Phenomenex Rezex RCM Ca^{+2} Monosaccharide* (300 x 7.8 mm) a 80°C . Se utilizó agua milli Q como fase móvil y un flujo de 0.6 mL/min. Los productos fueron identificados por comparación con patrones puros.

Resultados y discusión

Caracterización de soportes y catalizadores

La Tabla 1 resume los datos de las propiedades texturales e identificación de fases para la serie de soportes sintetizados. Como puede verse, para los soportes Z-A y PZ-A, presencia de alúmina genera la dispersión del óxido de circonio y un aumento del área superficial. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, se observa que la introducción del ión fosfato en la estructura del óxido de circonio promueve un aumento en el área específica de los materiales modificados, mientras que el volumen de poro no cambia significativamente [12].

Tabla 1. Características texturales de los soportes estudiados.

Soporte	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)	Pérdida de masa (%)	Fase cristalina
Z	24	0.10	174	20.74	m-ZrO ₂ and t-ZrO ₂
Z-A	166	0.43	96	15.87	t-ZrO ₂
PZ	40	0.16	208	13.91	Fosfato de Zirconio
PZ-A	178	0.50	112	13.50	amorfa

En el análisis de las imágenes obtenidas por SEM (no mostrados) se observa una estructura cristalina bien definida y de poca porosidad para las muestras Z y PZ, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX, mientras que para Z-A y PZ-A se aprecian estructuras de mayor porosidad.

Los resultados de DRX (no mostrados) pueden resumirse de la siguiente manera: los perfiles de picos de difracción de Z son agudos, indicando la formación de una fase cristalina compuesta por una mezcla de fases monoclinica y tetragonal, que se verificaron por la presencia de picos a $(2\theta) = 28.2^\circ$ y 31.5° para la fase monoclinica y $(2\theta) = 30.2^\circ$ y 50.1° para la fase tetragonal. El soporte Z-A presentó una estructura cristalina correspondiente a la fase tetragonal metaestable, aunque sólo la línea más intensa a $(2\theta) = 30.5^\circ$ pudo ser observada. En cuanto a los soportes modificados con fosfato, la muestra de PZ fue en gran medida amorfa, excepto por tres reflexiones de muy baja intensidad ($(2\theta) = 20.0^\circ, 21.4^\circ$ y 26.2°) que indican la presencia de una fase de fosfato de zirconio. Para PZ-A se obtuvo como resultado una fase amorfa.

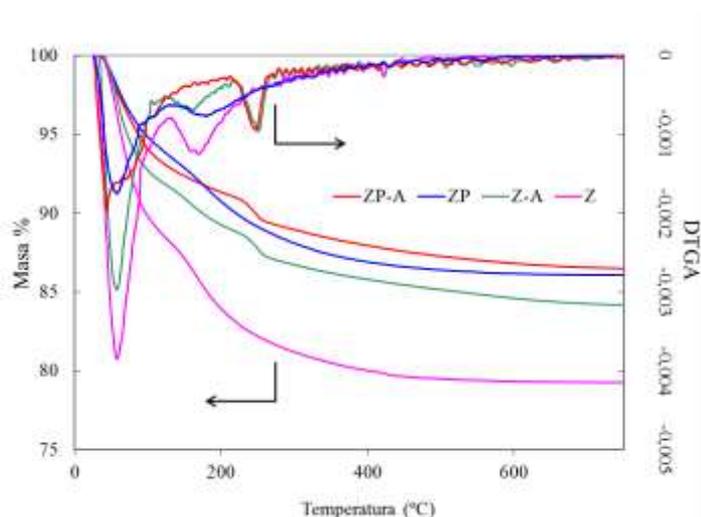


Figura 1. Análisis térmico (TGA y DTGA) de los soportes estudiados

En los diagramas de pérdida de masa (TGA-DTGA) de los precursores de los soportes Z y Z-A (sin calcinar) mostrados en la Figura 1, fueron identificadas cuatro etapas entre 25°C y 500°C . Las primeras tres etapas, entre los 25°C y los 250°C , pueden ser atribuidas a la pérdida de masa de agua físicamente adsorbida y a la pérdida de los grupos hidroxilos terminales. La última etapa sería originada por la oxidación de los grupos OH puentes para formar grupos oxídicos embrionarios, que luego crecerán hasta formar cristales. Estas etapas también se observan en los diagramas de los soportes promovidos con ión fosfato (PZ y

PZ-A). El origen de esas pérdidas es el mismo que en el caso de los soportes Z y Z-A. Es notoria, sin embargo, la menor pérdida de masa obtenida respecto a la observada en el hidrogel original. Este comportamiento se asocia, en las zirconias dopadas con aniones, a la alta estabilidad de los iones dopantes, en este caso fosfatos, que establecen enlaces más fuertes con el zirconio que aquellos establecidos por los grupos $-\text{OH}$. Esto genera un retardo o aún impide la formación temprana de las fases cristalinas de la zirconia y, además, conduce a sólidos con mayor superficie específica, tal como se ha observado en los resultados de DRX y BET [13].

La Figura 2 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores preparados. El catalizador Ru/Z exhibe un pico de reducción bien definido cuyo máximo se encuentra en 95°C , mientras que el catalizador Ru/Z-A presenta un pico de reducción cuyo máximo se encuentra en 130°C , es decir a una temperatura intermedia de la observada cuando el metal se deposita sobre los soportes por separado (en catalizadores de Ru soportados sobre Al_2O_3 se ha observado un pico de consumo de H_2 alrededor de 145°C). En los soportes fosfatados también se observa el pico de consumo, pero desplazado hacia temperaturas superiores (más ancho y menos intenso) que podría estar relacionado con la baja dispersión del metal, quedando poca proporción expuesta para su

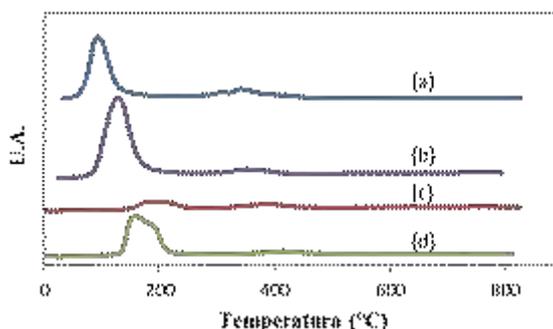


Figura 2. Perfiles de TPR de los catalizadores. (a) Ru/Z, (b) Ru/Z-A, (c) Ru/PZ, (d) Ru/PZ-A.

reducción. En todos los casos se pudo observar, también, un segundo pico alrededor de 400°C, el cual podría atribuirse a una interacción más fuerte del Ru con el soporte [14].

Los catalizadores también fueron analizados por TEM. A partir de este estudio se obtuvo información sobre la distribución de tamaño de partículas metálicas, y mediante los cálculos correspondientes, del tamaño promedio y el grado de dispersión de las mismas. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos.

Tabla 2. Composición de los catalizadores.

Catalizador	D _{va} (nm)	Dispersión (%)
Ru/Z	-*	-
Ru/Z-A	1.42	64
Ru/PZ	5.7	16
Ru/PZ-A	3.08	30

*no se obtuvieron medidas

Ensayos catalíticos

Los cuatro sistemas preparados en el laboratorio se ensayaron, en primer lugar, en la hidrogenación de glucosa y xilosa (Figura 3). La actividad de los catalizadores estudiados resultó altamente dependiente del soporte. Tal es así, que los sistemas con alúmina (Ru/PZ-A y Ru/Z-A) alcanzaron mayores conversiones que los catalizadores másicos. Con el catalizador Ru/PZ-A se logró alcanzar una conversión de 88% para glucosa y 100% para xilosa, frente al 59% obtenido con el sistema Ru/Z-A). La elevada superficie específica y el mayor volumen de poro de los soportes Z-A y PZ-A desempeñan un papel fundamental a la hora de obtener una mejora en la performance catalítica.

Todas las reacciones se estudiaron durante 7 horas. Según las curvas obtenidas, podría esperarse que los sistemas menos activos no alcancen el 100% de conversión, aún si el estudio se prolonga durante 24 horas.

En cuanto a la selectividad, se obtuvo para los cuatro catalizadores sorbitol como único producto y no se observaron reacciones de deshidratación, en la hidrogenación de glucosa. Para la hidrogenación en fase líquida de xilosa a xilitol se esperaba un comportamiento similar, no obstante, se observó la formación de una pequeña cantidad del subproducto arabitól. Este resultado hace que el proceso sea más complicado, ya que se requiere una etapa adicional para lograr la purificación del xilitol. A pesar de esto, los resultados obtenidos con el catalizador Ru/PZ-A son muy alentadores, ya que fue posible hidrogenar xilosa alcanzando una conversión de casi 100% con un selectividad a xilitol superior al 99%.

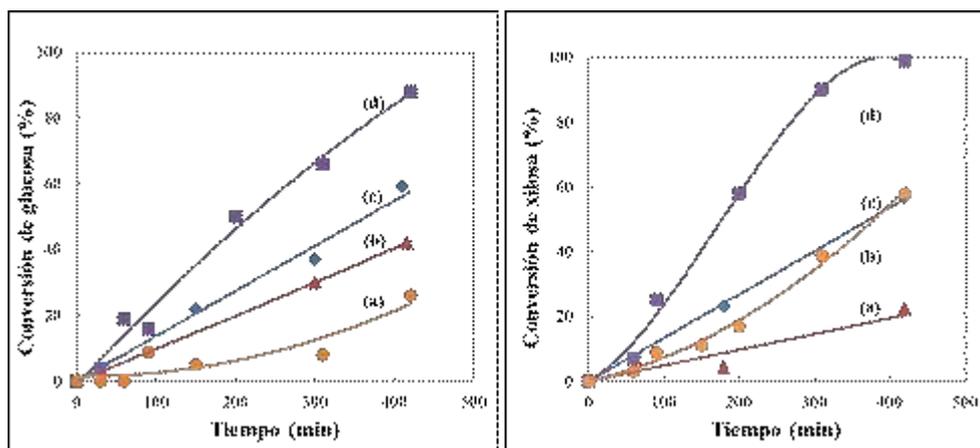


Figura 3. Izquierda, conversión de glucosa; (a) Ru/PZ, (b) Ru/Z, (c) Ru/Z-A, (d) Ru/PZ-A. Derecha, conversión de xilosa; (a) Ru/Z, (b) Ru/PZ, (c) Ru/Z-A, (d) Ru/PZ-A

La celobiosa fue seleccionada como una molécula modelo simple de celulosa, para el estudio del comportamiento de estos sistemas catalíticos frente a los polisacáridos. Aunque nuestros resultados indican que los sitios metálicos de Ru hidrogenan eficientemente celobiosa a celobitol (3-β-D-



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

glucopiranosil-D-glucitol), la acidez del soporte no fue suficiente para escindir el enlace glicosídico C-O-C.

Conclusiones

Se estudió la hidrogenación en fase acuosa de los monosacáridos glucosa y xilosa y el disacárido celobiosa. Los catalizadores soportados en alúmina demostraron ser activos y selectivos para ambas reacciones, especialmente en el caso de Ru/PZ-A. En la hidrogenación de glucosa, se logró una conversión del 88%, siendo el sorbitol el único producto de la reacción. La xilosa se convirtió completamente en xilitol con el mismo catalizador, lo cual es un resultado prometedor.

Por otra parte, la hidrogenación de celobiosa resultó altamente selectiva (99,3%), obteniéndose celobitol (3- β -D glucopiranosil-D-glucitol) como producto mayoritario. Se debe mencionar, sin embargo, que el catalizador Ru/PZ-A no fue capaz de escindir el enlace glicosídico para obtener glucosa, el paso previo hacia la generación de sorbitol. Este resultado pone en evidencia que el soporte PZ-A no posee los sitios ácidos necesarios para esta reacción.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el aporte financiero de CONICET (PIP 0276), la Universidad Nacional de La Plata (Proyecto X700), la Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (Proyecto SIB 2924) y Ministerio de Educación y Deportes de la Nación, Subsecretaría de Gestión y Coordinación de Políticas Universitarias (Proyecto de Vinculación Tecnológica Jorge A. Sábato).

Referencias

- [1] N. Li, G.A. Tompsett, T. Zhang, J. Shi, C.E. Wyman, G.W. Huber; *Green Chem.* 13 (2011) 91–101.
- [2] L. Negahdar, I. Delidovich, R. Palkovits; *Appl. Catal. B: Environ.* 184 (2016) 285–298.
- [3] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra; *Green Chem.* 16 (2014) 516-547.
- [4] A.P. Tathod, P.L. Dhepe; *Bioresource Technology* 178 (2015) 36–44.
- [5] B.W. Hoffer, E. Crezee, F. Devred, P.R.M. Mooijman, W.G. Sloof, P.J. Kooyman, A.D. van Langeveld, F. Kapteijn, J.A. Moulijn; *Appl. Catal. A: General.* 253 (2003) 437–452.
- [6] H. Li, H. Li, J.F. Deng. *Catal. Today* 74 (2002) 53–63.
- [7] K. van Gorpa, E. Boerman, C.V. Cavenaghi, P.H. Berben; *Catalysis Today* 52 (1999) 349-361.
- [8] B.W. Hoffer, E. Crezee, F. Devred, P.R.M. Mooijman, W.G. Sloof, P.J. Kooyman, A.D. van Langeveld, F. Kapteijn, J.A. Moulijn; *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 437–452.
- [9] Burkhard Kusserow, Sabine Schimpf, Peter Claus. *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, No. 1+2.
- [10] E.B. Crezee, W. Hoffer, R.J. Berger, M. Makkee, F. Kapteijn, J.A. Moulijn; *Appl. Catal., A: General.* 251 (2003) 1–17.
- [11] J. Zhang, L. Lin, J. Zhang, J. Shi; *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 1327–1332.
- [12] A. Aboulayt, T. Onfroy, A. Travert, G. Clet, F. Maugé; *Appl. Catal., A: General* 530 (2017) 193–202.
- [13] J.M. Hernández Enríquez, L.A. Cortez Lajas, R. García Alamilla, A. Castillo Mares, G. Sandoval Robles, L.A. García Serrano; *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 425–428.
- [14] H. Seok Whang, M. Seok Choi, J. Lim, C. Kim, I. Heo, T.-S. Chang, H. Lee; *Catal. Today.* (2016) *In press.*