

# Desarrollo de catalizadores nanoestructurados para la obtención de bioproductos químicos de fuentes renovables

## Development of nanostructured catalysts for obtaining chemical bioproducts from renewable sources

4 y 5 de octubre 2022

Doctoranda:

**María Victoria Fraire**Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional-Argentina  
[mvictoriafra@gmail.com](mailto:mvictoriafra@gmail.com)

Directora:

**Andrea Beltramone**

Codirectora:

**Brenda Ledesma**

### Resumen

A lo largo de mi doctorado, me dedicaré a desarrollar catalizadores nanoestructurados basados en materiales mesoporosos, modificados con nanopartículas activas, para su aplicación en la obtención de 5-hidroximetil furfural (HMF) a partir de hidratos de carbonos simples (hexosas); y su posterior hidrogenación del HMF a 2,5-dimetil furano (DMF) producto de alto valor energético.

**Palabras clave:** biocombustibles, materiales mesoporosos, 5-hidroximetilfurfural (HMF), 2,5-dimetilfurano (DMF), catálisis.

### Abstract

Throughout my PhD, I will focus on the development of nanostructured catalysts based on mesoporous materials, modified with active nanoparticles, for their application in obtaining 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF) from simple carbohydrates (exoses); and the subsequent hydrogenation of HMF to 2,5-dimethyl furan (2,5-DMF), a product of high energetic value.

**Keywords:** biofuels, mesoporous materials, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), 2, 5-dimethylfuran (2,5-DMF), catalysis.

## Introducción

La búsqueda de nuevas alternativas de combustibles a nivel mundial, ha recibido un creciente interés como una medida tendiente a solucionar la crisis energética que se está produciendo. El consumo cada vez mayor de los combustibles fósiles está ocasionando un agotamiento rápido de las reservas. Sumado a ello, la emisión de gases con efecto invernadero, impone la protección y cuidado del ambiente ante la amenaza del Calentamiento Global. Los biocombustibles son recursos energéticos producidos por el ser humano a partir de materias generadas por seres vivos, a las cuales se las denomina biomasa. La biomasa puede convertirse en biocombustibles sólidos, líquidos y gaseosos, por lo tanto, tiene un gran potencial como fuente de energía actual y futura que permitirá sustituir los combustibles fósiles en su totalidad (Lin & Lu, 2021). La producción de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a través de la reacción de deshidratación de azúcares, es uno de los enfoques más importantes para transformar la biomasa en productos químicos útiles (Hoang et al.,2021). La importancia de la obtención del 5-HMF radica en que el mismo se considera un importante precursor para la producción de polímeros de alto valor, tales como poliuretanos y poliamidas, así como para biocombustibles (Shen et al.,2020). Mediante un proceso de hidrogenólisis, el 5-HMF puede convertirse en el 2,5-dimetilfuranó (2,5-DMF), compuesto que tiene el potencial de convertirse en el biocombustible del futuro. La energía contenida en este biocombustible es alrededor de 31,5 MJ/L, similar a la energía almacenada en la gasolina comercial que es de 35 MJ/L y un 40% superior a la energía contenida en el etanol que es cercana a los 23 MJ/L (Solanki et al.,2019). Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, la obtención de productos de alto valor añadido permitiría rentabilizar los cultivos aprovechando residuos que, hasta el momento, carecen de aplicación y cuya eliminación representa un costo adicional (Tzeng et al.,2020).

El desarrollo de nuevos catalizadores sólidos eficientes para la producción de biocombustibles permitiría solventar los nuevos desafíos de una industria química basada en derivados de la biomasa, al ser más seguros y medioambientalmente más sostenibles y por otro lado, la posibilidad de permitir la modulación de sus propiedades, resultan de sumo interés en el ámbito científico y tecnológico, siendo corroborado por la creciente demanda de estos materiales en diferentes procesos catalíticos (Mäki-Arvela et al., 2021).

Para la obtención del 2,5-DMF a partir de 5-HMF, se propone el diseño de catalizadores monometálicos y bimetálicos en soportes mesoporosos.

## Desarrollo

Uno de los materiales mesoporosos que se sintetizará será SBA-15. Este soporte será modificado para optimizar la relación de sitios ácidos de Brønsted/Lewis mediante la incorporación de especies de Ti, Ce y Zr. La incorporación será durante la síntesis sol gel utilizando distintos reactivos como fuente de los metales anteriormente mencionados para obtener así soportes con diferente acidez.

A partir de los materiales mesoporosos de SBA-15 se desarrollarán soportes del tipo CMK. La síntesis de estos se realizará mediante la réplica de los materiales silíceos con una impregnación en dos etapas de los mesoporosos del tipo SBA-15 con una solución de sacarosa en  $H_2SO_4$  como fuente de carbono. La sacarosa-SBA-15 se carboniza a continuación en atmósfera de nitrógeno a 900°C. La sílice en ambas muestras se elimina usando una solución de NaOH a temperatura ambiente.

Los materiales sintetizados previamente se modificarán, buscando funciones activas, para la reacción de hidrogenación e hidrogenólisis de 5-HMF para obtener 2,5-DMF. Se realizará mediante la incorporación de diversos metales y/o cationes, tales como: Ru, Ir, y sus cuplas bimetálicas con Cu y/o Ni. La fase activa será depositada mediante los métodos de impregnación húmeda e incipiente.

Los catalizadores desarrollados se caracterizarán por diferentes técnicas para obtener información acerca de sus propiedades con el objeto de explicar su comportamiento catalítico y poder establecer relaciones estructura- actividad. Las técnicas utilizadas serán XRD (Difracción de rayos X), FTIR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), TEM (Microscopía electrónica de Transmisión), Isotermas de adsorción de  $N_2$ , BET para determinar estructura, tamaño y distribución de poros, SEM para

determinar morfología de los cristales. Las nanopartículas incorporadas se caracterizarán por XRD, TEM, Quimisorción de H<sub>2</sub>, XPS y TPR.

Se estudiarán las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis en alimentaciones de 5-HMF para la obtención de 2,5-DMF utilizando los catalizadores desarrollados. Las mismas se llevarán a cabo en un reactor Parr a diferentes temperaturas (50-250°C) y presiones (1-13 bares) utilizando como solvente THF (tetrahidrofurano).

Los productos de reacción se identificarán por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas. Se determinarán las condiciones óptimas de operación para obtener el mayor rendimiento a 2,5-DMF. Se realizará un estudio cinético que permita mejorar el entendimiento de los fenómenos asociados en estos procesos y consecuentemente mejorar el diseño del catalizador

## Resultados

### Síntesis de los materiales mesoporosos

Durante los primeros meses de mi doctorado he sintetizado con éxito 2 catalizadores apropiados para ser utilizados en la reacción de obtención del 2,5- DMF.

La matriz del catalizador SBA-15 fue desarrollada empleando P123 como direccionador de estructura y HCl para su total despolimerización. Se le incorporó tetraetil orto silicato (TEOS), como fuente de silicio, bajo agitación a 40°C por 24h. El material se filtró y se lavó hasta un PH=7. Se llevó a reflujo de etanol durante 72 horas. Se filtró y secó por 72 horas a 50°C. Se desorbió bajo flujo de nitrógeno desde 15°C a 470°C (rampa 4°C/min) y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. El sólido se calcinó a 600°C.

La síntesis de la matriz MCM-41 se realizó tal como se detalla a continuación: se empleó CTAB como direccionador de estructura, el mismo se disolvió bajo agitación magnética durante 20 min en agua destilada. Luego se incorporó la sal fuente de cerio y TEOS como fuente de silicio, bajo agitación vigorosa (500 rpm). La solución se ajustó a PH=9 utilizando una solución de Na(OH) 0.2 M. La mezcla se dejó dos horas bajo agitación. Luego se mantuvo en estufa durante 20 horas a 90°C. El material resultante se filtró y se lavó hasta llegar a un PH neutro. El sólido se secó durante 20 horas a 90°C en estufa y luego se llevó a tratamiento térmico bajo flujo de nitrógeno de 15°C a 470°C (rampa 4°C/min) durante 5 horas. Finalmente, el sólido se calcinó a 600°C. Distintas proporciones del metal (Ce) se incorporaron a la síntesis con el objetivo de medir el rendimiento del catalizador al incorporar mayores sitios ácidos.

Para la incorporación del sitio activo (rutenio) a la matriz mesoporosa SBA-15 se utilizó la técnica de impregnación incipiente: 32 mg de cloruro de rutenio monohidratado se disolvieron en 4,5 mL de etanol. Esta solución fue incorporada al material gota a gota en un frasco de polipropileno y se llevó al ultrasonido durante 15 min. El material resultante se secó a 120°C durante 12 horas.

### Caracterización de materiales mesoporosos

A la matriz SBA-15 se le realizó una medición de adsorción y desorción utilizando el equipo ASAP 2020 Plus 2.00. Los resultados más relevantes de esta técnica fueron los siguientes:

Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
838,5057	1,109146

Tabla 1: Área superficial y volumen de poro de la matriz SBA-15

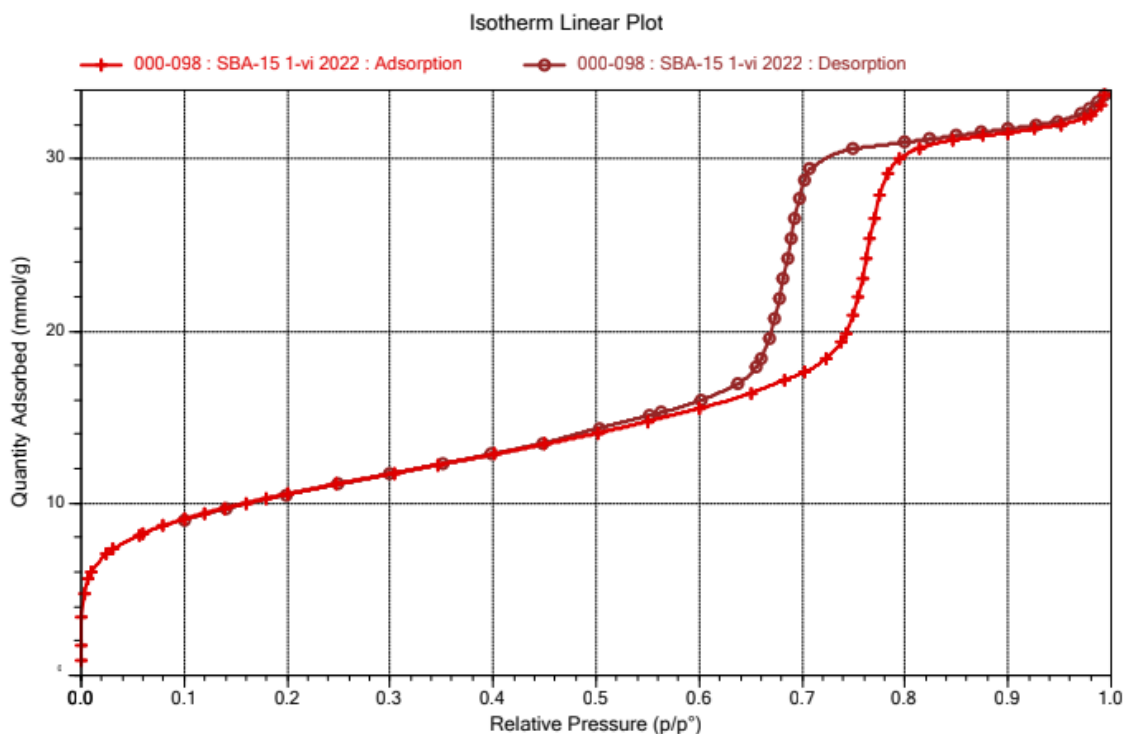


Figura 1: Isotherma de adsorción-desorción de la SBA-15

La gráfica cantidad de nitrógeno vs presión relativa corresponde a la isoterma de adsorción-desorción del material a  $-176^{\circ}\text{C}$ . Las isotermas muestran la cantidad de nitrógeno (expresadas en mmol) absorbido-desorbido por el sólido a una cierta presión relativa. Se observa que la curva de desorción del material no es igual a la curva de adsorción (presenta una histéresis o bucle), lo que indica que la morfología de entrada y salida de los poros del material es distinta, al igual que el diámetro de los poros. La curva es característica de este tipo de material mesoporoso.

Esta curva permite determinar los moles de nitrógeno que pueden ingresar en los poros y así calcular el área superficial del material y el volumen de poros, datos importantes para establecer la naturaleza de la matriz del catalizador y su posterior funcionalización.

## Referencias

- Solanki, B. S., & Rode, C. V. (2019). Selective hydrogenolysis of 5-(hydroxymethyl) furfural over Pd/C catalyst to 2,5-dimethylfuran. *J. Saudi Chem. Soc*, 23, 439-451. doi:10.1016/j.jscs.2018.08.009
- Hoang, A. T., Nizetic, S., & Olçer, A. I. (2021). 2,5-Dimethylfuran (DMF) as a promising biofuel for the spark ignition engine. *Fuel*, 285. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119140.
- Lin, C. Y., & Lu, C. (2021). Development perspectives of promising lignocellulose feedstocks for production of advanced. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110445
- Mäki-Arvela, P., Ruiz, D., & D, Y. M. (2021). *ChemSusChem*, 14, 150–168. doi:https://doi.org/10.1002/cssc.202001927
- Shen, G., Andrioletti, B., & Queneau, Y. (2020). Furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural: Two pivotal intermediates for bio based chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 26. doi:https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100384
- Tzeng, T. W., Lin, C. Y., Pao, C. W., Chen, J. L., Nuguid, R. J., & Chung, P. W. (2020). Catalytic hydrogenation/hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5 dimethylfuran. *Fuel Proc. Techn*, 199. doi:https://doi.org/10.1002/cssc.202001927