



Tổng hợp 2-methylfuran từ furfural dẫn xuất từ phế liệu gỗ bằng hydro hóa trong môi trường butanol/propanol sử dụng xúc tác $2\text{CuOCr}_2\text{O}_3$

Synthesis of 2-methylfuran from wood sawdust derived furfural by hydrogenation in the butanol/propanol media using $2\text{CuOCr}_2\text{O}_3$ as a catalyst

Nguyễn Thị Huệ, Lê Quang Diễm*, Phan Huy Hoàng

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

**Email: dien.lequang@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 28/2/2024

Accepted: 15/3/2024

Published: 30/3/2024

Keywords:

Furfural, Methylfuran,

Hydrogenation, Biomass conversion

ABSTRACT

The new study on synthesis of 2-methylfuran from Acacia mangium wood sawdust derived furfural by was carried out by multi-steps process with hydrogenation using the copper chrome as catalyst. The appropriate conditions of the hydrogenation process in a butanol/propanol medium for preparation of wood sawdust derived 2-methylfuran from furfural were established as follows: catalyst dosage was 20%, reaction temperature was 150°C and 180°C , retention time at the maximum temperature was 8 and 10 hrs, reaction pressure was 8 atm. Under these conditions, yield of methylfuran was up 18.4 to 24.6 % mol over the furfural. The study opens a new way for production of green fuel additives.

1. Giới thiệu chung

Ngày nay, sự tăng trưởng nhu cầu về nguyên liệu hóa thạch như nguồn cung cấp hóa chất và năng lượng, cùng với sự cạn kiệt nhanh chóng của chúng, đã gia tăng nhu cầu phát triển nguồn năng lượng và hóa chất cơ bản mới và bền vững. Điều này có thể được giải quyết bằng công nghệ chế biến sinh khối, kể cả sinh khối tinh bột và sinh khối lignocellulose [1]. Ngoài những dạng nhiên liệu truyền thống là hydrocarbon, một trong những loại hóa chất đáng chú ý có thể phối trộn với nhiên liệu truyền thống là 2-methylfuran (MF) và 2,5-dimethylfuran (DMF) [2,3].

Thực tế như đã biết, do tính chất khác nhau của các dạng vật liệu lignocellulose, nên mỗi loại đều yêu cầu phương pháp xử lý, chuyển hóa khác nhau, nhờ đó, vật liệu có thể được chuyển hóa thông qua quá trình lên

men hoặc sinh-hóa học thành các hóa chất cơ bản có thể được sử dụng trực tiếp hoặc làm nguyên liệu cho sản xuất các loại hóa chất quan trọng khác, monome hoặc nhiên liệu có nguồn gốc sinh học [4]. Khác với sinh khối chứa tinh bột, thành phần polysaccharit của sinh khối lignocellulose đồng thời là hexosane và pentosane, có thể được đường hóa thành đường C6 và C5 tương ứng. Chẳng hạn, một trong những hóa chất cơ bản quan trọng được tổng hợp từ D-glucose (tạo thành từ khử trùng hợp cellulose), là 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), được sử dụng cho tổng hợp 2,5-dimethylfuran (DMF); 2,5-furandicarboxylic axit (FDCA) hay axit levulinic (LA), hay furfural từ đường C5 bằng phản ứng khử nước, cũng là những dẫn xuất quan trọng làm hóa chất cơ bản cho tổng hợp nên các hợp chất khác nhau có giá trị [5]. Nếu như pentosane của sinh khối lignocellulose chỉ có thể đường hóa hiệu quả bằng axit vô cơ ở nhiệt độ cao, thì cellulose có thể

được đường hóa bằng enzyme [6] được xem là kỹ thuật thân thiện môi trường hơn.

Tổng quan về tổng hợp 5-HMF từ đường sử dụng các hệ xúc tác khử nước khác nhau, đã được tổng kết trong công bố gần đây [7] cho thấy xúc tác axit là một trong các hệ xúc tác có ưu thế về tái sử dụng và tinh sạch sản phẩm 5-HMF. Các hệ xúc tác axit rắn chế tạo từ một số nguồn sinh khối lignocellulose có hoạt lực axit cao, sử dụng cho chuyển hóa xylose từ phế liệu gỗ keo tai tượng thành furfural [8] đã khẳng định tính hiệu quả của chúng đối với phản ứng khử nước furfural trong môi trường nước-isopropal.

Trong số các loại xúc tác chuyển hóa furfural và 5-HMF thành 2-methylfuran và 2,5-dimethylfuran đã được công bố [8,9,10], Cu, Cr và các hợp chất của chúng có hoạt tính xúc tác khá hiệu quả. Một dạng xúc tác oxit lưỡng kim, như xúc tác thương phẩm $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ chưa được nghiên cứu sử dụng, có thể là giải pháp hữu hiệu. Đây cũng là lý do chúng tôi chọn loại xúc tác này cho nghiên cứu.

Như vậy, với những vấn đề đã trình bày ở trên, trong nghiên cứu này sử dụng phế liệu gỗ cho tổng hợp các hợp chất furan no góp phần phát triển công nghệ hình thành nên một quy trình sản xuất 2-MF, sản phẩm làm phụ gia từ sinh khối lignocellulose, để pha trộn nhiên liệu.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu sử dụng cho nghiên cứu là phế liệu gỗ Keo tai tượng (dăm mảnh vụn hình thành trong quá trình chặt mảnh nguyên liệu giấy) [7] có hàm lượng cellulose 40,94%; lignin 21,16%; pentosane 14,98%. Hóa chất sử dụng là dạng PA, xuất xứ Sigma Aldrich và Trung Quốc.

Đường hóa phế liệu gỗ (mỗi mẻ tiến hành với 300 g nguyên liệu) được tiến hành trong thiết bị phản ứng dung tích 3,5L bằng dung dịch H_2SO_4 0,75%, ở 140°C trong 40 phút. Dịch đường (C5) sau khi chiết được lọc và tiếp tục chuyển hóa thành furfural trong thiết bị phản ứng Parr 4848 dung tích 1L. Mỗi mẻ tiến hành với 0,5L dịch đường ở 150°C trong 7h, sử dụng xúc tác axit rắn sunfo hóa chế tạo từ phế liệu gỗ có độ axit 4,79 mmol/g, với mức sử dụng 20% so với khối lượng đường, theo phương pháp đã công bố [7]. Furfural sau đó được thu hồi bằng chưng cất nhiều lần trên thiết bị chưng cất phòng thí nghiệm có dung tích nồi gia nhiệt dung tích 10L, ở nhiệt độ sôi 100°C , lấy phần nước ngưng ở $55\text{--}60^\circ\text{C}$. Tiếp đó furfural được làm khan bằng Na_2SO_4 đến nồng độ $>98\%$.

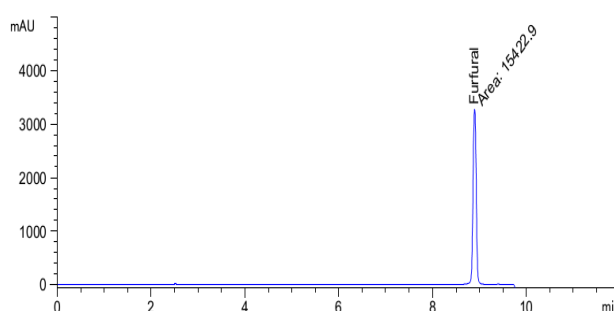
Tổng hợp 2-methylfuran được tiến hành trong thiết bị Parr 4848. Mỗi mẻ tiến hành với 50 mL furfural. Furfural và 2-methylfuran được xác định bằng HPLC trên thiết bị Agilent 1200 Series, nhiệt độ hoạt động từ $5\text{--}500^\circ\text{C}$, độ ẩm từ $5\text{--}95\%$, tiêu chuẩn phù hợp GLP/GMP. Máy được trang bị bơm chân không khử khí G1322A. Bơm dung môi pha động G1311A Quant Pump, Buồng điều nhiệt cột G1316 C 1290 Infinity, Detector VWD G1314B. Cột phân tích ZOBAX Eclipse XDB C18 $150 \times 4,6\text{mm}$ - Agilent, kích thước hạt $5\text{ }\mu\text{m}$. Pha động kênh A là nước khử ion/Acetonitrile tỷ lệ 5/95, Kênh B là Acetonitrile 100% được lọc qua màng $0,45\text{ }\mu\text{m}$ và khử khí. Chương trình dung môi : từ 0-5 phút/ 100% kênh A, từ 5.1-10 phút 40% kênh A-60% kênh B, Từ 10.1-14 phút, 100% kênh A. Phần mềm xử lý số liệu: Agilent 2D LC ChemStation Software (G2170BA) Version B 04.01 trên hệ điều hành WINDOWS XP.

3. Kết quả và thảo luận

Đường hóa phế liệu gỗ và tổng hợp furfural

Thực nghiệm đường hóa phế liệu gỗ, từ 10,2 kg phế liệu gỗ, thu được 55 lít dịch đường, nồng độ xylose đạt trung bình 14,27 g/L. Hiệu suất xylose đạt trung bình 7,9%.

Quá trình chưng cất furfural được thực hiện 4 lần, để thu được furfural nồng độ 1024 g/L. Tiếp đó, furfural được làm khan đến nồng độ 1086 g/L, tương đương với nồng độ xấp xỉ 99%. Từ 10,0L dịch đường, đã thu được 134,8 ml furfural. Hiệu suất furfural đạt 18,65% so với khối lượng đường. Phương pháp thực nghiệm ở quy mô pilot sử dụng xúc tác axit rắn, có thể tổng hợp được sản phẩm độ tinh khiết cao, tương đương một số dạng thương phẩm, nhưng có hiệu suất thấp hơn nhiều so với sản xuất ở quy mô công nghiệp sử dụng xúc tác là axit sunfuric, khi hiệu suất xấp xỉ 50% so với khối lượng đường [12]. Tuy nhiên, cũng dễ dàng có thể nhận thấy những ưu điểm của phương pháp sử dụng xúc tác axit rắn, được nghiên cứu nhiều trong những năm gần đây.

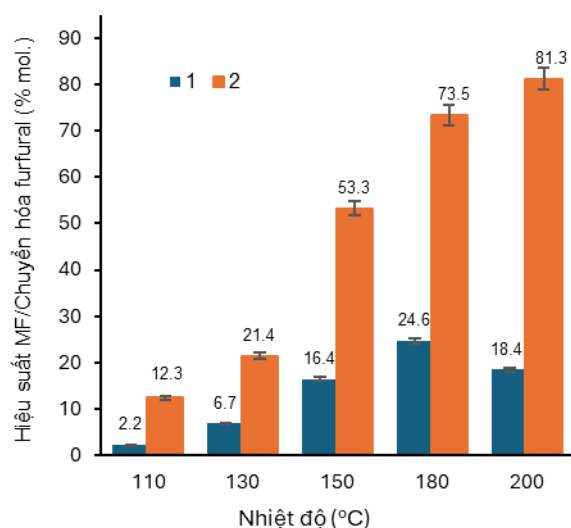


Hình 1: Phổ HPLC của furfural thu được

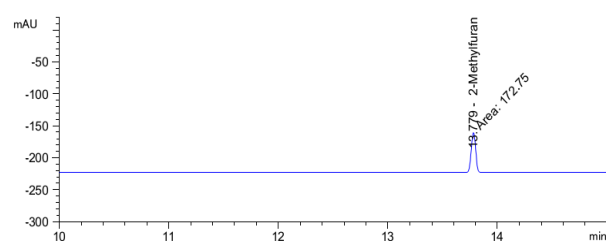
Tổng hợp 2-methylfuran

Các thực nghiệm tổng hợp 2-MF (Hình 2,4) cho thấy, ở nhiệt độ <100°C trong 480 giờ phản ứng, furfural không bị hydro hóa, không phát hiện được sản phẩm trong dung dịch sau phản ứng. Một loạt thực nghiệm với cả 02 loại dung môi là butanol và propanol ở các mức nhiệt độ và thời gian khác nhau cho thấy, đối với cả hai loại dung môi, từ nhiệt độ >130°C, furfural bắt đầu bị hydro hóa mạnh, hiệu suất 2-MF tăng dần khi tăng nhiệt độ, nhưng ở nhiệt độ >180°C, hiệu suất 2-MF lại giảm, do sự phân hủy furfural diễn thành các sản phẩm phụ, như acetaldehyde, furfural alcohol, ...diễn ra mạnh hơn [13]. Hiệu suất MF cao hơn khi sử dụng butanol.

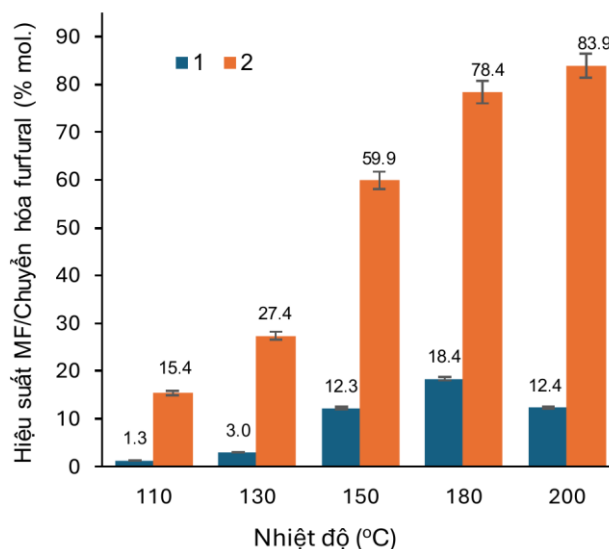
Ở cùng điều kiện phản ứng, mức chuyển hóa furfural diễn ra mạnh hơn trong môi trường butanol, tuy không khác biệt nhiều so với trong môi trường propanol. Rõ ràng, phản ứng hydro hóa trong môi trường butanol có tính chọn lọc cao hơn, vì thế mà hiệu suất 2-MF cũng cao hơn.



Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ hydro hóa trong môi trường butanol đến chuyển hóa furfural (2) và hiệu suất methylfuran (1)
(Mức sử dụng xúc tác 20%; Tỷ lệ furfural:butanol 1:9 vol.; Áp suất hydro: 8 atm; Thời gian: 8h)



Hình 3: HPLC của 2-methylfuran thu được



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ hydro hóa trong môi trường propanol đến chuyển hóa furfural (2) và hiệu suất methylfuran (1)
(Mức sử dụng xúc tác 20%; Tỷ lệ furfural:propanol 1:9 vol.; Áp suất hydro: 8 atm; Thời gian: 8h)

Như vậy, có thể thấy nhiệt độ hydro hóa 180°C là thích hợp đối với cả 02 loại dung môi đã sử dụng. Dải nhiệt độ này (160–220°C) cũng đã được áp dụng đối với một số nghiên cứu gần đây sử dụng xúc tác tương tự như Cu, Pt, Cr [2], nhưng hiệu suất thấp hơn, chỉ đạt xấp xỉ 20% mol. so với furfural.

Kết quả của một số thực nghiệm phản ứng hydro hóa furfural ở nhiệt độ và thời gian khác nhau (Bảng 1) cho thấy, kéo dài thời gian phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn hoặc giảm thời gian phản ứng ở nhiệt độ cao hơn, có thể đạt được mức chuyển hóa furfural và hiệu suất MF tương đương. Điều này cho phép điều chỉnh điều kiện công nghệ trong khoảng nhất định để đạt được hiệu quả phản ứng.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian hydro hóa furfural đến mức chuyển hóa và hiệu suất MF (Mức sử dụng xúc tác 20%; Áp suất hydro 8 atm)

TT	Điều kiện phản ứng	Dung môi	Hiệu suất (% mol.)	Chuyển hóa furfural (%)
1	150°C, 10h	Butanol	18,82±1,05	53,64
2	150°C, 10h	Propanol	16,03±1,21	50,94
3	180°C, 6h	Butanol	15,17±1,05	61,39
4	180°C, 6h	Propanol	12,56±0,79	58,12

Mức chuyển hóa của xúc tác đã sử dụng thấp hơn so với một loại xúc tác lưỡng kim, như Cu-Ni/ γ - Al_2O_3 (Cu/Ni = 1, 2 and 4) [14], đạt hiệu suất 2-MF 84% mol. ở điều kiện hydro hóa với áp suất 4 atm, hay khi sử dụng xúc tác quý hiếm như Ru/ NiFe_2O_4 trong môi trường hydro hóa trong môi trường propanol, đạt hiệu suất 2-MF 83% [15]. Mặc dù vậy, sử dụng xúc tác oxit lưỡng kim $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ có những ưu điểm về sự phổ biến của xúc tác, đồng thời có tiềm năng để hoàn thiện kỹ thuật tổng hợp 2-MF theo hướng sử dụng loại xúc tác này.

4. Kết luận

Tổng hợp trực tiếp methylfuran, một chất hữu ích làm nhiên liệu sinh học và từ nguyên liệu tái tạo, đã được nghiên cứu một cách có hệ thống bởi quá trình 03 bước, bao gồm đường hóa phế liệu gỗ bằng axit, chuyển hóa đường thành furfural bằng xúc tác axit rắn sunfo hóa chế tạo từ phế liệu gỗ và hydro hóa furfural trong môi trường butanol/propanol sử dụng hệ xúc tác $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. Ở nhiệt độ thích hợp trong khoảng 180°C , mức sử dụng xúc tác 20% so với khối lượng 2-MF, áp suất trong hệ 8 atm, thời gian hydro hóa 8h, hiệu suất 2-MF đạt 18,4-24,6% (mol.) so với furfural. Sử dụng xúc tác axit rắn sunfo hóa từ nguồn nguyên liệu phế liệu gỗ và xúc tác oxit kim loại kết hợp, làm cho quy trình trở nên sạch hơn, có thể tái tạo và tiết kiệm, tuân theo các nguyên tắc tối đa của hóa học và kỹ thuật xanh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Nafosted, đề tài mã số 104.01-2017.304.

Tài liệu tham khảo

1. Maria Ameen, Muhammad Zafar, Mushtaq Ahmad, Shazia Sultana, Trobjon Makhkamov, Akramjon Yuldashev, Oybek Mamarakhimov, Muhtor Nasirov, Omer Kilic, Fethi A. Ozdemir, Yusufjon Gafforov. Prospects of Bioenergy Development in Future, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, 2023, 347.
2. Anh Tuan Hoang, Van Viet Pham, Renewable and Sustainable Energy Reviews 148 (2021) 111265. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111265>
3. Anh Tuan Hoang, Sandro Nižetić, Aykut I. Ölçer, Fuel 285 (2021) 119140. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119140>
4. Gallezot, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 1538–1558. <https://doi.org/10.1039/C1CS15147A>
5. Bhumica Agarwala, Kamalakannan Kailasamb, Rajender Singh Sangwana, Sasikumar Elumalaia, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82(3) (2017) 2408–2425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.088>
6. Amanda Laca, Adriana Laca, Mario Díaz, Chapter 8 - Hydrolysis: From cellulose and hemicellulose to simple sugars, Editor(s): Angelo Basile, Francesco Dalena, Second and Third Generation of Feedstocks, Elsevier, 2019, 213–240.
7. Chung, N.H., Dien, L.Q., Que, N.T., Thanh, N.T., and Ly, G.T.P. Wood Science and Technology 55 (2021) 659–679. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01284-8>
8. Endot, N.A.; Junid, R.; Jamil, M.S.S. Molecules 26 (2021) 6848. <https://doi.org/10.3390/molecules26226848>
9. Haiyong Wang, Changhui Zhua, Dan Lia, Qiyang Liua, Jin Tana, Chenguang Wanga, Chilibi Caia, Longlong Maa. Renewable and Sustainable Energy Reviews 103 (2019) 227–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.010>
10. Qing-Shan Kong, Xing-Long Lia, Hua-Jian Xub, Yao Fua. Fuel Processing Technology 209 (2020) 106528. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106528>
11. Jigesh Mehta, Anand V. Metre, Mathurkumar S. Bhakhar, D.S. Panwar, Swapnil Dharaskar. Materials Today: Proceedings 62(13) (2022) 6978–6984. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.376>
12. Khai Jie Yong, Ta Yeong Wu, Cornelius Basil Tien Loong Lee, Zhi Jin Lee, Qinpu Liu, Jamaliah Md Jahim, Qiaoqiao Zhou, Lian Zhang. Biomass and Bioenergy 161 (2022) 106458. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106458>
13. D. Vargas-Hernández, J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J.M. Mérida-Robles, M.A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P. Maireles-Torres. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 383–384 (2014) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.034>
14. Sanjay Srivastava, G.C. Jadeja, Jigisha Parikh. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 426 Part A (2017) 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.023>
15. Baowei Wang, Chuang Li, Bo He, Ji Qi, Changhai Liang. Journal of Energy Chemistry 26(4) (2017) 799–807. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.04.008>