

DESHIDRATACIÓN DE FRUCTOSA A 5-HIDROXIMETILFURFURAL EN FASE ALCOHÓLICA CATALIZADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS

Fernández, Gabriel R.

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"- INCAPE (FIQ, UNL-
CONICET). CCT CONICET SANTA FE "Dr. Alberto Cassano". Colec. Ruta Nac. N°168 KM 0 – Paraje El
Pozo, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina*

Área: Ingeniería

Sub-Área: Química

Grupo: X

Palabras clave: deshidratación, catalizadores ácidos, química verde.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la producción de derivados del furano a partir de azúcares provenientes de la hidrólisis de biomásas se ha vuelto interesante por su aporte a la Industria de los Combustibles y a la Industria Petroquímica. El 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) es una de las bases a partir de las que se pueden obtener productos químicos intermedios renovables de aplicación industrial (Tong y col., 2010). El 5-HMF se obtiene por deshidratación de hexosas y puede ser utilizado en la construcción de varios polímeros actualmente sintetizados a partir del petróleo, tales como poliéster, poliamidas y poliuretanos. También es un intermediario en la producción de reguladores de octano para combustibles líquidos (Roman-Leshkov y col., 2007). Estos autores han desarrollado una ruta catalítica para producir 5-HMF en un reactor bifásico (fases orgánica y acuosa) con HCl como catalizador. La fase orgánica se utiliza para disminuir la descomposición del 5-HMF en la fase acuosa y facilitar su extracción. Binder y col. (2009) utilizaron H₂SO₄ como catalizador y el 5-HMF fue extraído utilizando 1-butanol. Con la introducción del concepto de química verde, los esfuerzos de la catálisis deben enfocarse a una producción económica, rápida y favorable al medioambiente de los derivados del furano, privilegiándose el empleo de catalizadores sólidos debido a su fácil separación y bajo impacto ambiental. Para desarrollar un proceso catalítico heterogéneo aplicable es necesario seleccionar un sólido de acidez adecuada y ajustar condiciones del medio de reacción para obtener un producto estable. En este trabajo se utilizaron sólidos de diferente grado de acidez con el objetivo de obtener 5-HMF por deshidratación de D-Fructosa solubilizada en etanol. Se tomó la fructosa como molécula modelo representativa de una biomasa hidrolizada. La disolución en etanol se realiza a los fines de estabilizar el producto de reacción. El ajuste de las condiciones del medio de reacción se llevó a cabo con un sólido de acidez intermedia, previo a la selección del mejor catalizador. En estos ensayos se trabajó en presencia de un tamiz molecular que retenga el agua formada en reacción y con etanol comercial (97%) y deshidratado como solvente.

Proyecto: "Transformación catalítica de residuos lignocelulósicos hidrolizados y glicerol de la industrialización de biomásas en biocombustibles de alto valor energético y menor impacto ambiental"

Director del proyecto: Dr Javier M. Grau

Director del becario/tesista: Dr. Javier M. Grau

METODOLOGIA

Preparación y caracterización de catalizadores

Para comparar su rendimiento se seleccionaron cuatro sólidos ácidos comerciales: Sulfato-Zirconia (ZrO_2-SO_4 , XZO MEL Chemicals), zeolita H-Mor y H-Y (Morton Thiokol), y alúmina (Siral 20, SASOL). Todos fueron llevados a tamaño de partícula 40-80 mesh y tratados en flujo de aire de $10\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g cat}^{-1}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para su activación antes de su evaluación catalítica. Los sólidos posteriormente fueron caracterizados mediante reacciones específicas (deshidratación de isopropanol) y por termodesorción de piridina (TPD-Py) utilizada como molécula sonda.

Para el ensayo de termodesorción 0.1 g de catalizador fue impregnado a humedad incipiente con piridina. Luego de 24 h de estabilización, la muestra se seca en estufa. Posteriormente se coloca en un reactor de cuarzo y se calienta en flujo de N_2 ($25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) desde temperatura ambiente hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El calentamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ garantiza la desorción de la piridina fisisorbida. Luego de 30 min, el calentamiento continúa con la misma velocidad hasta alcanzar $700\text{ }^\circ\text{C}$. La piridina desorbida fue analizada y registrada en función de la temperatura del reactor, utilizando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID). El área total bajo la curva de desorción es proporcional a la acidez total de cada catalizador. Para determinar la distribución de fuerza ácida se fijó que lo desorbido entre 100 y $250\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la piridina quimisorbida sobre sitios de acidez débil, mientras que lo registrado entre $250-400\text{ }^\circ\text{C}$ y $400-700\text{ }^\circ\text{C}$ responde a la piridina quimisorbida sobre los sitios de acidez media y fuerte, respectivamente.

La **Figura 1** corresponde a los resultados porcentuales de acidez obtenidos mediante TPD-Py. En la misma, se observa que la alúmina Siral 20 posee los mayores porcentajes de acidez débil y media, mientras que la zeolita mordenita cuenta con el mayor porcentaje de sitios ácidos fuertes.

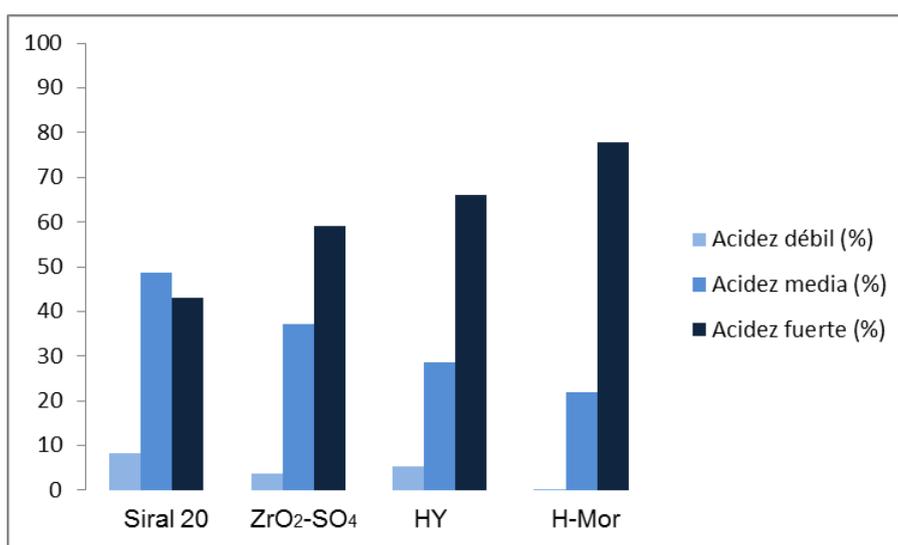


Figura 1: Resultados de TPD.

Otra medida de caracterización de acidez fue la evaluación catalítica de las muestras en la reacción test de Deshidratación de isopropanol (DiP). Frente a un catalizador ácido el isopropanol es deshidratado a propileno. Si existen centros básicos el producto de reacción será la acetona y si existen sitios metálicos el producto de reacción será isopropiléter. Dicha reacción favorece la formación de cada producto en función al tipo de sitio presente en el sólido ensayado: ácido, básico o metálico. 0,1 g catalizador se carga en un reactor de vidrio y se calienta a presión atmosférica a 210°C. El alcohol se vaporiza en una corriente de N₂ (relación molar N₂/iP=6) y se alimenta a 0,4 cm³.h⁻¹. Los productos de reacción se analizan por GC/FID utilizando una columna capilar de 100 m de largo de escualeno. Los resultados indicaron 100% de selectividad a propileno en los cuatro sólidos evaluados con conversiones superiores al 90%. Esto indica total ausencia de sitios básicos o metálicos en los materiales utilizados.

Deshidratación de D-Fructosa

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor discontinuo agitado. Inicialmente, se realizaron experimentos con soluciones sobresaturadas de fructosa en etanol. 1 g de catalizador se coloca en el reactor con 25 cm³ de solución, se presuriza a 3,5 bar con He y luego se calienta a 105°C en 26 min y se mantiene en reacción durante 3 h, condiciones óptimas de operación según Carniti y col (2011). Para determinar selectividad y analizar el efecto de la formación de agua sobre la estabilidad del 5-HMF se utilizó como solvente: alcohol deshidratado, sin deshidratar o el agregado de zeolita A como adsorbente del agua formada en reacción. El análisis de productos en la fase alcohol fue realizado mediante HPLC utilizando un cromatógrafo de YL Instruments con una columna Aminex HPX 87H. Para el cálculo de selectividad se considera que no existe formación de gases, debido a la despreciable variación de presión en el reactor y que la formación de coque es despreciable. La **Figura 2** muestra un cromatograma tipo de los productos obtenidos a partir de la deshidratación de D-Fructosa. La alimentación (etanol y fructosa) fueron cuantificadas utilizando un Detector de Índice de Refracción (RID), mientras que el 5-HMF y productos de reacciones laterales fueron detectados cuantificando su absorbancia de la luz en la región del UV.

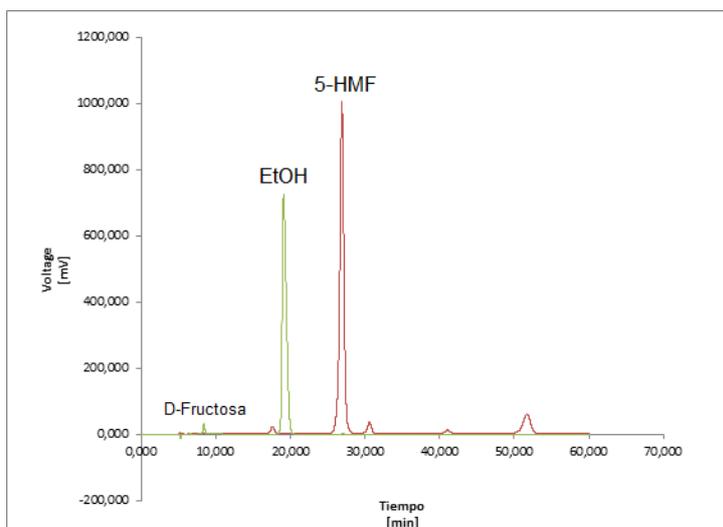


Figura 2: Cromatograma HPLC, con resultados de RID (verde) y absorbancia de UV (rojo).

Análisis del efecto del agua sobre la estabilidad del 5-HMF

La **Tabla 1** muestra resultados de deshidratación de fructosa a 5-HMF con Siral 20 trabajando con y sin deshidratación previa del alcohol y con y sin agregado de zeolita A en el medio reaccionante. Notar que no se cuantificó la conversión de fructosa debido a alimentarse soluciones sobresaturadas. Se observa que el proceso de deshidratación previa del alcohol es efectivo y permite duplicar la cantidad de furano en fase alcohólica, alcanzando la máxima concentración final. La concentración final del 5-HMF con alcohol deshidratado fue máxima. El agregado de zeolita A, sin embargo, no resultó adecuado, posiblemente debido a que el tamiz molecular no solo adsorbe el agua generada en reacción sino también parte del 5-HMF formado.

EtOH	Zeolita A	Conc. 5-HMF (u.a.)
Deshidratado	--	327
Sin deshidratar	--	145
Deshidratado	1 g	141
Sin deshidratar	1 g	139

Tabla 1. Análisis del efecto del agua sobre la estabilidad del 5-HMF

Selección de Catalizador más adecuado

El estudio de selección de catalizador se realizó en idénticas condiciones de reacción y usando etanol deshidratado como solvente y una concentración inicial de fructosa de 15 g.L⁻¹. La **Tabla 2** muestra los resultados obtenidos con cada sólido. Se puede observar que existe una correlación entre el aumento de acidez fuerte, la conversión y la selectividad a 5-HMF. No obstante este valor cae notoriamente cuando la relación entre acidez media y fuerte, Am/Af, cae por debajo de 0,4. Aparentemente para altos valores de Af puede existir una alta actividad de apertura del anillo furánico, aumentando el rendimiento a productos secundarios. También se realizó una experiencia con agregado de 0,5 g de zeolita A a fin de adsorber el agua formada en la deshidratación. El aumento de conversión y disminución de la concentración de 5-HMF respecto a la experiencia con Siral 20 puede deberse a la adsorción del producto de interés por la zeolita.

	Conv (%)	Conc 5-HMF (u.a.)	Rend5-HMF (%)	Sel5-HMF (%)	Am/Af
Siral 20+ZA	40,71	52	27,51	67,57	1,14
Siral 20	37,16	104	28,77	77,40	1,14
ZrO ₂ -SO ₄	73,24	465	58,38	79,70	0,63
HY	60,51	643	50,44	83,35	0,43
H-Mor	22,87	48	17,34	75,80	0,28

Tabla 2: Resultados de deshidratación de fructosa.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- X. Tong, Y. Ma, Y. Li, 2010. Appl. Catal. A, Gen. 385, 1-13.
Y. Roman-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, 2007. Nature 447, 982-985.
J.B. Binder, R.T. Raines, 2009. J. Am. Chem. Soc. 131, 1979-1985.
P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo, 2011. Catal. Communications 12, 1122-1126.