

Producción de 5-HMF por deshidratación de fructosa en isopropanol en un proceso continuo sobre resinas de diferente acidez.

Pierantoni Lucila.

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"
INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), CCT CONICET SANTA FE "Dr. Alberto Cassano".*

Director/a: Javier Grau
Codirector/a: Gabriel Pestana

Área: Ingeniería.

Palabras claves: Fructosa, 5-HMF, biocombustibles.

INTRODUCCIÓN

La biorrefinería como modelo industrial tiene potencial para cambiar la fabricación actual de diversos productos químicos y combustibles de petróleo a sustitutos derivados de biomásas. El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es un compuesto plataforma importante para la síntesis de biocombustibles líquidos para el transporte (Eliana Ramírez, 2017). La biomasa lignocelulósica es la única fuente sostenible de carbono y recibe mucha atención por su naturaleza renovable, abundancia y disponibilidad. La lignocelulosa está constituida fundamentalmente por polímeros de glucosa, fácilmente isomerizable a fructosa. La deshidratación de fructosa con catalizadores ácidos lleva a la formación del 5-HMF (Benjamin Torres, 2020). Si bien existe una amplia variedad de catalizadores ácidos sólidos capaces de deshidratar fructosa, la mayoría de los estudios publicados muestran el rendimiento de sistemas catalíticos en reactores discontinuos (Felix Ritcher, 2013) y (Sang-Hyun Pyo, 2019) Aunque algunos autores proponen sistemas continuos, reportan rendimientos muy dispares y en condiciones complicadas para su escalado industrial (Christiaan Tempelman, 2019). Además, en medio ácido, los sacáridos y sus derivados producen una amplia gama de subproductos que reducen la selectividad. En función del estado del arte, se plantearon los siguientes objetivos.

OBJETIVOS

- Evaluar la eficiencia de resinas fuertemente ácidas, en la transformación de fructosa en 5-HMF en un sistema de reacción en flujo continuo.
- Obtener un producto con alta concentración de 5-HMF para su posterior transformación en aditivos biocombustibles.

Título del proyecto: Biorefinería: Transformación de subproductos y/o desechos de la agroindustria regional en bioproductos y bioenergía
Instrumento: PICT 2233
Año convocatoria: 2018
Organismo financiador: ANPCyT
Director/a: Raul Comelli

METODOLOGÍA

Materiales: Se utilizaron resinas comerciales de intercambio iónico tipo catiónicas marca IONAC®, la CFP110 mesoporosa (RII/M)-H⁺ y la C267 base gel (RII/G)-H⁺.

Activación de las resinas: Se llevó a cabo por intercambio iónico, equilibrando las mismas 30 min con una solución de HCl 1N (relación 1:3 v/v), luego se lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro en el líquido sobrenadante y se seca en estufa 12 h a 100 °C.

Evaluación catalítica: Se llevó a cabo en un reactor tubular continuo con atmósfera inerte de nitrógeno. Se cargó 0,35 g de resina formando un lecho empacado y se alimentó la solución de fructosa (45 g/L) disuelta en una solución isopropanol/agua (9:1) mediante una bomba de HPLC a un caudal de 0,4 ml/min. Se trabajó con una rampa de calentamiento de 4°C /min hasta alcanzar la temperatura de reacción 120°C que se mantuvo durante 4 horas.

Caracterización de los reactivos y productos de reacción: Los reactivos y los productos de reacción fueron analizados mediante HPLC con un equipo YL9100 con detector UV a 190 y 284 nm, columna AMINEX HPX-87H (Biorad) (300x7, 8mm, 9µm), fase móvil H₂SO₄ 0,5 mM, 65°C, 50 bar, 0,65 ml/min. La conversión en fructosa (ec 1), el rendimiento hacia los productos de interés (ec 2) y la selectividad (ec 3) se definen como:

$$X_f = \frac{(\text{moles iniciales fructosa} - \text{moles finales fructosa})}{\text{moles iniciales fructosa}} * 100 \quad (\text{ec } 1)$$

$$Y_{HMF} = \frac{\text{moles finales HMF}}{\text{moles iniciales fructosa}} * 100 \quad (\text{ec } 2), \quad S_{HMF} = \frac{Y_{HMF}}{X_{fructosa}} * 100 \quad (\text{ec } 3)$$

Caracterización de la acidez de las resinas: Se determinó por titulación potenciométrica con butilamina 0,01 N en Acetonitrilo, (TPBut/AcN). Este método permite tener una estimación de la fuerza ácida y determinar el número total de sitios ácidos de los sólidos. Además, se realiza titulación ácido/base con NaOH y HCl 0,1 M, (TAB).

RESULTADOS

Caracterización de las resinas: En la Tabla 1, se observan algunas propiedades de las resinas. El área específica S_g y el %DVB fueron dados por el fabricante. Richter ha reportado que la porosidad aumenta con el grado de entrecruzamiento de los polímeros relacionado con el %DVB. Los resultados obtenidos por titulación potenciométrica sugieren que podemos clasificar ambas resinas como ácidos fuertes según (Alexis Sosa, 2017) ya que el potencial inicial EI_0 es mayor a 100 mV, Se observa que la resina (RII/G)-H⁺ tiene mayor concentración de sitios ácidos totales y mayor fuerza ácida (EI°) que la resina (RII/M)-H⁺. Estos resultados se corroboran mediante titulación ácido/base (TAB).

Tabla 1: Propiedades de las resinas y caracterización de acidez (fuerza ácida y acidez total).

Resina	S_g m ² /g	%DVB	EI° (mV)	Ácidoz (equiv/g)	Acidez ^b (equiv/g)
(RII/M)-H ⁺	35,0	20	500	0,1	0,09
(RII/G)-H ⁺	1,0	8	550	0,6	0.52

Concentración de sitios ácidos por a) TPBut/AcN b) TAB.

Respecto a la acidez, Richter ha reportado que aumenta con el grado de entrecruzamiento y área específica, esto se puede asociar a la ubicación de los grupos sulfónicos, se espera que

a mayor porosidad los sitios ácidos podrían estar ubicados tanto en superficie como en el interior de los poros, Los mayores valores de acidez que muestra la (RII/G)-H⁺ podrían atribuirse al proceso de hinchamiento por absorción de solvente según Torres.

Evaluación catalítica: Los productos obtenidos en fase líquida con ambas resinas en función del tiempo de reacción se muestran en la Figura 1. Se observa que ambas resinas dan principalmente 5-HMF por deshidratación de fructosa (tr: 29,6 min), este 5-HMF puede ser eterificado con el alcohol para dar Isopropoxi-metilfurfural (IpMF) (tr: 59,4 min). Además, se identifican trazas de propil oxopentanoato (POP) (tr: 44,2 min) como un producto terciario de hidrólisis de IpMF. La (RIIM)-H⁺ favorece la deshidratación de fructosa y la estabilización del 5-HMF, mientras que la (RIIG)-H⁺ muestra mayor actividad eterificante con producción irregular de 5-HMF. Al desactivarse la resina con el tiempo de reacción disminuyen IpMF y POP probablemente por disminución de la acidez del catalizador en reacción.

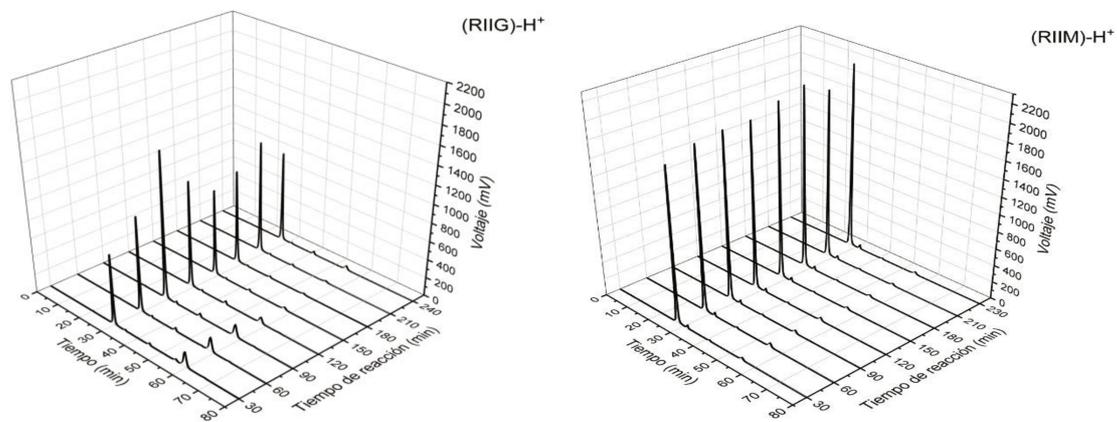


Figura 1: Cromatogramas de los productos detectados por HPLC-UV a 284 nm.

La Tabla 2 muestra valores de conversión de fructosa y selectividad en el sistema continuo. Se observa que la resina (RIIG)-H⁺ alcanza una conversión de 99,5% en los primeros 30 min y luego disminuye en función del tiempo llegando a una conversión de 85,4% a los 240 min de reacción. La conversión de la (RIIM)-H⁺ se mantuvo en 99,7% durante una hora y luego decayó a 96,1% manteniendo su estabilidad durante la evaluación catalítica en comparación con la (RIIG)-H⁺. Esto puede atribuirse a su menor acidez, lo cual la hace menos propensa a producir reacciones secundarias de descomposición del HMF (Karinen Reetta, 2011)

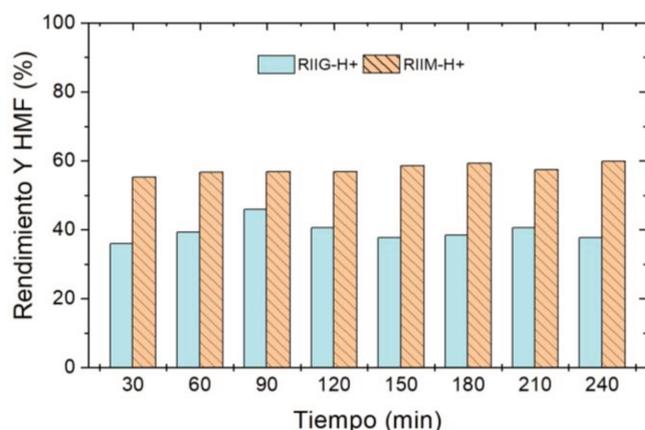
Tabla 2: Conversión de fructosa y selectividad en fase líquida hacia el 5-HMF en función del tiempo.

Tiempo (min)	30	60	90	120	150	180	210	240	30	60	90	120	150	180	210	240
Resina	Conversión X_f (%)								Selectividad S_{HMF} (%)							
(RIIG)-H ⁺	99,5	95,8	93,5	92,5	84,0	85,4	85,0	85,4	36,2	41,0	49,1	43,9	45,0	45,0	47,9	44,2
(RIIM)-H ⁺	99,7	99,6	96,3	96,4	96,3	95,8	96,4	96,1	55,4	56,9	59,0	59,0	60,9	61,9	59,5	62,2

Con respecto a la selectividad hacia 5-HMF se observa en la Tabla 2 que la resina (RIIG)-H⁺ muestra una tendencia creciente desde 36,2% a los 30 min, llegando a alcanzar un valor máximo de 49,1% a los 90 min de reacción. Por otro lado, la resina (RIIM)-H⁺ presentó una mayor selectividad durante el ensayo, alrededor de 62,2%. En la Figura 2, se muestra el rendimiento a 5-HMF de ambas resinas durante el tiempo de evaluación. La inestabilidad de



(RIIG)-H⁺ es debida a la mayor formación de productos secundarios tales como alcóxidos o éteres furánicos y productos de descomposición, como levulinatos y huminas según Ramirez y Pyo. Además, Tempelman reporta que las huminas son productos sólidos que provienen de la descomposición del 5-HMF por efecto de la temperatura, acidez y del tiempo de contacto.



La resina (RIIG)-H⁺ presenta menor producción de 5-HMF y en promedio se obtiene un rendimiento a 5-HMF de 39,6%. Sin embargo, con la (RIIM)-H⁺ se produce mayor cantidad de HMF y en promedio se obtiene un rendimiento de 57,6%. La menor producción de 5-HMF observada por la (RIIG)-H⁺ se puede atribuir a la posible desactivación por deposición de material carbonoso producido en las reacciones de descomposición del 5-HMF por su mayor acidez según Ritcher y Reetta.

Figura 2: Rendimiento a 5-HMF en función del tiempo.

CONCLUSIONES

- La resina (RIIM)-H⁺ tiene una mayor producción de 5-HMF y un comportamiento más estable en función del tiempo. Alcanza un estado estacionario más rápido estabilizando el producto deseado, por lo tanto, es seleccionada para futuros estudios de optimización de variables con la visión de escalamiento del proceso.
- La acumulación de huminas está relacionada con la acidez de la resina y debe ser minimizada ya que dificulta la separación final del producto deseado.
- Se podrían incorporar zeolitas de porosidad media que impidan la polimerización de compuestos furánicos para reducir las huminas y así aumentar el rendimiento a HMF.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Pyo, S. 2019.** Batch and Continuous Flow Production of 5-HMF from a High Concentration of Fructose Using an Acidic Ion Exchange. *Org. Process Res. Dev.* 2019, 23, 952-960
- Ramírez, E. 2017.** Role of ion-exchange resins as catalysts in the reaction-network of transformation of biomass into biofuels. *J Chem Technol Biotechnol* 2017; 92: 2775-2786
- Reetta, K. 2011.** Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* 2011, 4, 1002 - 1016
- Richter, F. 2013.** Set of Acidic Resin Catalysts to Correlate Structure and Reactivity in Fructose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Catal.* 2013, 3, 123-127
- Sosa, A. 2017.** Synthesis and characterization of PWA modified mesoporous silica nanoparticles with tuneable diameter and pore size. *J Sol-Gel Sci-Tec* (2017) 83:355-364
- Tempelman, C. 2019.** Sn exchanged acidic ion exchange resin for stable and continuous production of 5-HMF from glucose at low temperature. *App Cat A, Gen.* 588 (2019) 117267
- Torres, B. 2020.** Production of Biofuels by 5-Hydroxymethylfurfural Etherification Using Ion Exchange Resins as Solid Acid Catalysts. *Chem. Proc.* 2020, 2, 34