



El pirocloro $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6\text{-nH}_2\text{O}$ como catalizador para la deshidratación de Fructosa a 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Mayer, Sergio F.¹, Falcón Horacio^{2*}, Poncio, Carlos², Ribotta, Pablo³, Perez, Susana⁴, Morales-delaRosa, Silvia⁴, Campos-Martín, José M.⁴, Alonso, José Antonio⁵, Fierro, José L. G.⁴

¹NANOTEC (Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina

²CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina

³Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA)-UNC

⁴Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C.S.I.C., Cantoblanco E-28049 Madrid, España

⁵Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C., Cantoblanco E-28049 Madrid, España

*E-mail: hfalcon@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: 5-HMF – Biomasa - Pirocloros - $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$

Resumen

5-hidroximetilfurfural (HMF) es una importante molécula plataforma en la síntesis de diversos productos químicos. En este trabajo, informamos la deshidratación de fructosa a HMF en un sistema bifásico que contiene H_2O y MIBK-2-ButOH como fase orgánica y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6\text{-nH}_2\text{O}$ con estructura pirocloro como catalizador. El pirocloro se preparó por química del estado sólido a partir del precursor KNbWO_6 , seguido de un intercambio iónico en ácido sulfúrico.

Este sólido exhibió una alta acidez, demostrando ser activo como catalizador ácido en la deshidratación de fructosa a (HMF). El catalizador es muy estable, ya que no se observó lixiviación de especies de niobio y wolframio a la fase líquida. Los resultados mostraron que el catalizador tiene un efecto catalítico sinérgico positivo en la conversión de fructosa a HMF. El rendimiento más alto de HMF del 33 % se logró a 150 ° C durante 90 min.

Abstract

5-hydroxymethylfurfural (HMF) is an important platform molecule in the synthesis of various chemical products. In this work, we report the dehydration of fructose to HMF in a two-phase system containing H_2O and MIBK-2-ButOH as organic phase and $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6\text{-nH}_2\text{O}$ with pyrochlore structure as a catalyst. Pyrochlore was prepared by solid state chemistry from the KNbWO_6 precursor, followed by an ion exchange in sulfuric acid.

This solid exhibited a high acidity, proving to be active as an acid catalyst in the dehydration of fructose a (HMF). The catalyst is very stable, since no leaching of niobium and tungsten species was observed in the liquid phase. The results showed that the catalyst has a positive synergistic catalytic effect in the conversion of fructose to HMF. The highest HMF yield of 33% was achieved at 150 ° C for 90 min.



Introducción

La biomasa y los biocombustibles parecen ser la clave para satisfacer las necesidades básicas de nuestra sociedad para la producción sostenible de combustibles líquidos para el transporte y productos químicos. El desafío del siglo XXI es proporcionar a la Industria Química nuevas herramientas para transformar la biomasa en productos químicos de forma sostenible [1,2]. De hecho, con la disminución de los recursos de origen fósil, hay un creciente interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para explotar la biomasa como materia prima alternativa para Productos Químicos plataforma. La biomasa puede considerarse un recurso renovable porque puede reponerse en un plazo relativamente corto y su suministro es esencialmente ilimitado [3].

El HMF representa una sustancia intermedia clave fácilmente accesible a partir de recursos renovables como los carbohidratos, teniendo un gran potencial de uso en el campo de los productos químicos intermedios [4-6]. Particularmente, debido a sus características diversas, el HMF podría utilizarse para producir una amplia gama de productos como polímeros, disolventes, surfactantes y productos farmacéuticos [7,8]. La parte más prometedora de esta área es la aplicación de HMF como plataforma química para producir combustibles líquidos como el 2,5-dimetilfural (DMF) [9] y 5-etoximetilfural (EMF) [10] como combustible de transporte o productos químicos de interés como polietileno furanoato (PEF).

En general, se cree que la fructosa se convierte a HMF a través de una vía acíclica [11], aunque también existe evidencia para la conversión a HMF a través de vías intermedias de fructofuransilo cíclico [12].

Desafortunadamente, el HMF no es estable durante largos períodos de tiempo y, por lo tanto, no puede almacenarse durante períodos prolongados. Además, es esencial una alta pureza, incluso para el almacenamiento en cortos períodos de tiempo, debido a que pequeñas impurezas promueven un envejecimiento rápido debido a la formación de dímeros y oligómeros [13], como así también de reacciones secundarias que reducen el rendimiento de HMF, incluida la rehidratación de HMF para formar ácidos levulínicos y fórmicos. Por supuesto, la clave para lograr altos rendimientos, es mediante la elección de las condiciones de proceso y de sistemas catalíticos adecuados.

Varios compuestos basados en elementos del 5° grupo de la Tabla Periódica se han empleado como catalizadores para la obtención de HMF. El llamado "ácido niobico" ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un sólido amorfo con fuertes propiedades ácidas debido a la presencia de moléculas de agua altamente polarizadas

Sin embargo, debido a su fuerte acidez, caracterizada por la alta densidad de sus sitios ácidos, causa una rápida desactivación [14,15]. Una modulación de la acidez del Nb_2O_5 en la superficie, mediante el dopado con cationes, podría ser beneficiosa para limitar o evitar su desactivación y luego mejorar su uso para aplicaciones catalíticas en reacciones de biomasa.

El objetivo del presente trabajo es la preparación del conductor protónico $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con estructura cristalina de pirocloro, constituida por una red covalente de octaedros, conformando grandes cavidades interconectadas donde se localizan unidades de H_3O . El sólido preparado en este trabajo se caracterizó en base a sus características estructurales y propiedades superficiales ácidas. Se discute la influencia de sus propiedades ácidas en su eficiencia como catalizador en la deshidratación de fructosa; en particular, se han establecido correlaciones entre el número y la fuerza de los sitios



ácidos y el rendimiento a 5-HMF y la conversión de fructosa en un sistema bifásico H₂O / metil-isobutil cetona-2-BuOH. El uso de catalizadores laminares ordenados presenta ventajas significativas con respecto a los convencionales, debido a la mejor difusión de los reactivos y productos.

Experimental

Síntesis del catalizador (H₃O)NbWO₆

El precursor KNbWO₆-nH₂O se obtuvo por reacción en estado sólido, a partir de K₂C₂O₄, Nb₂O₅ y WO₃ de grado analítico, calentando en el aire a temperaturas crecientes desde 550 hasta 750 °C durante 12 h. El intercambio iónico se llevó a cabo con un tratamiento posterior del precursor en ácido sulfúrico concentrado en exceso a 280 °C durante 24 h.

Caracterización

La muestra (H₃O)NbWO₆-nH₂O se caracterizó por difracción de rayos X. XRD se llevó a cabo con un difractómetro Bruker-AXS D8 Advance (40 kV, 30 mA) (Bruker-AXS, Karlsruhe, Alemania) controlado por el software DIFFRACTPLUS, en la geometría de reflexión Bragg-Brentano, con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Para eliminar la radiación de Cu K β se utilizó un filtro de níquel. Empleando un barrido de 10 a 120° en 2 h, en incrementos de 0.02° y un tiempo de conteo de 10 s cada paso.

Los ensayos de TPD-NH₃ se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem II, equipado con detector de conductividad térmica (TCD).

Actividad Catalítica

Las medidas catalíticas se realizaron en un reactor de agitado de vidrio con paredes gruesas capaces de soportar presiones de hasta 10 bar. Este reactor (Ace Pressure Tube) suministrado por Sigma-Aldrich tiene un volumen de 15 mL y dispone de un tapón de PTFE con una junta de FETFE. El procedimiento fue el siguiente: 1,5 mL de disolución de fructosa al 5% p/p y 3,5 mL H₂O/MIBK-2ButOH y 50 mg de catalizador, se introdujeron en el reactor sumergido en un baño de aceite calefactado, con agitación. El tiempo cero se estableció cuando se alcanzó la temperatura correspondiente. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC) Shimadzu equipado con un detector de índice de refracción (RID) y un detector UV. Los productos se separaron en una columna de intercambio de iones Hi-PlexH (300 x 7,8 mm) (Agilent), empleando como fase móvil una disolución 0,01 M de H₂SO₄ a 65 °C con un flujo de 0,6 mLmin⁻¹.

Resultados y discusión

El sólido obtenido en la síntesis es un polvo bien cristalizado, como lo sugieren los picos agudos obtenidos en los diagramas XRD, que se muestra en la Figura 1. El patrón de difracción se utilizó para un Pattern Matching. Para este propósito se dieron como datos de entrada, los parámetros celda unidad, la simetría del grupo espacial y los puntos del background inicial. La estructura característica de pirocloro se confirmó con $\alpha = 10.5068 (1) \text{ \AA}$.

La Figura 2 muestra dos vistas de la estructura cristalina del pirocloro KNbW, donde se muestran los átomos de Nb/W, O y H con sus elipsoides de desplazamiento y K y O' como átomos isotrópicos,



todos con un 75% de probabilidad. Los elipsoides O y Nb/W son bastante regulares, cercanos a esferas. La sub-red K_2O' se ha resaltado como tetraedros morados (Figura 5b), donde las distancias entre K y O' están entre 2.48 y 2.78 Å. Aquí se eliminaron los átomos de H para una visión más clara. Los átomos de K son poco móviles o lábiles, en comparación con otros pirocloros con defectos AB_2O_6 , donde no hay O', encontrando un impedimento estérico más débil para la difusión de K^+ .

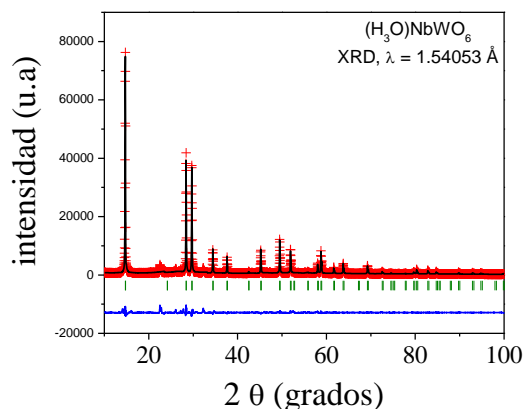


Figura 1. Patrón de XRD de $(H_3O)NbWO_6-nH_2O$, característico de una fase única, cúbica de pirocloro.

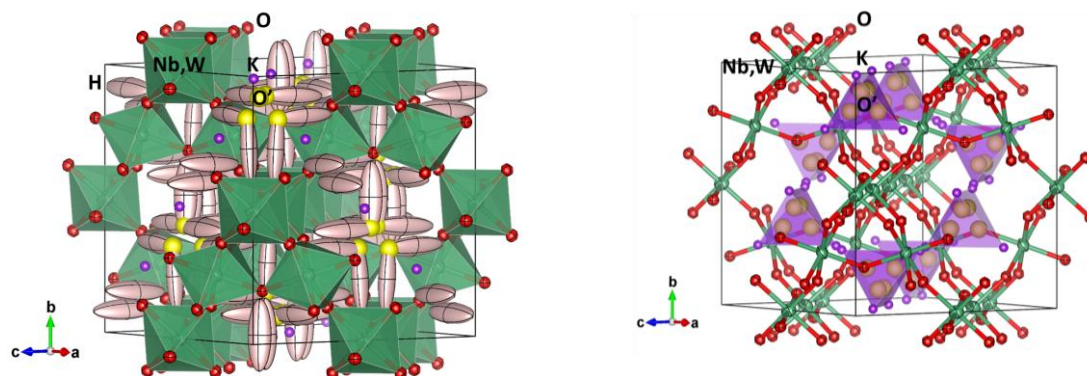


Figura 2. Dos vistas de la estructura de pirocloro $(H_3O)NbWO_6-nH_2O$ (a) La red principal covalente conformada por octaedros $(Nb^V, W^VI)O_6$ compartiendo vértices, formando cavidades más grandes en donde K, H y O' están distribuidos en los sitios Wyckoff 32e, 96g y 32e, respectivamente. (b) La sub-red A_2O' de los átomos de K y O' conformando tetraedros. Solo $1/4$ de los vértices están realmente ocupados por K átomos.

Los resultados de desorción de NH_3 con la Temperatura para $(H_3O)NbWO_6-nH_2O$, se muestran en la Figura 3. Se observan tres regiones que corresponden a tres sitios de diferente naturaleza ácida presentes en la superficie del sólido. Los primeros centros son de una acidez moderada ya que retienen amoníaco que se desorbe en un intervalo de temperaturas relativamente bajas ($T = 100 - 300$ °C). Los segundos centros están asociados a una región de temperaturas de desorción moderada de 300 a 500 °C. Estos centros son de naturaleza ácida más fuerte y, como el pico de amoníaco desorbido a esta temperatura es mayor, se puede deducir que se encuentran en mayor proporción sobre la superficie del sólido. El tercer pico corresponde a la región de temperatura de desorción más elevada de 500 a 600 °C. Estos últimos centros corresponden a los de mayor fuerza ácida.

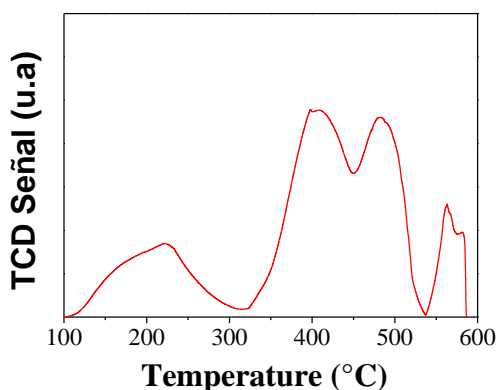


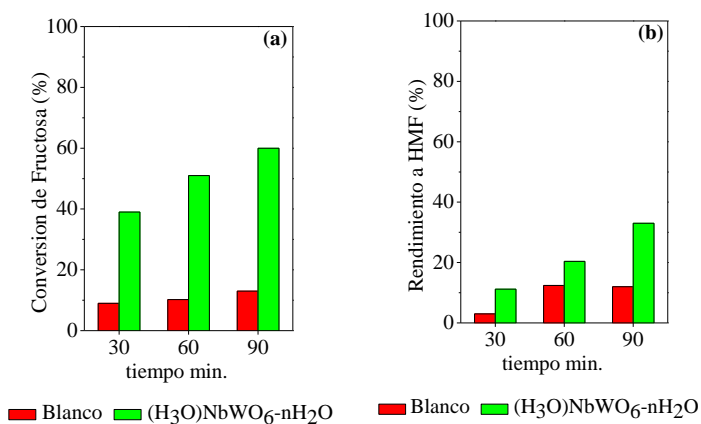
Figura 3. TPD de NH_3 sobre $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6\text{-nH}_2\text{O}$

Los datos cuantitativos de la desorción de NH_3 a temperatura programada, se muestran en la Tabla 1. El catalizador desorbe en tres regiones, correspondiendo a centros ácidos de diferente naturaleza, sin embargo, se aprecian diferencias en las cantidades desorbidas. Es evidente que presenta una desorción elevada a temperaturas moderadas (300 - 500 °C) que corresponde a centros ácidos fuertes.

Tabla . Cuantificación de TPD de NH_3 de $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6\text{-nH}_2\text{O}$

catalizador	Temperatura (°C)	Relación Áreas
$(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6\text{-nH}_2\text{O}$	100 – 300	9,47
	300 – 500	27,50
	500 - 600	3,82

Este catalizador se estudió en la reacción de transformación de fructosa a 5-hidroximetil-2-furfural (HMF). Se evaluó su actividad en un sistema bifásico H_2O /metilisobutilcetona(MIBK)+2-butanol. Como se muestra en la Fig. 4 el catalizador es activo en la reacción estudiada. A los treinta minutos de reacción presenta una conversión de fructosa del 39 %, que va aumentando con el tiempo de reacción alcanzando un valor del 60 % para 90 minutos de reacción. Un comportamiento similar se observa con los valores de rendimiento a



HMF. La mayor conversión de fructosa en presencia del catalizador fue 60 % y un rendimiento del 33 % obtenido a 150 °C en 90 min. Estos valores de actividad se deben a la presencia de catalizador, porque en los experimentos en blanco (en ausencia de catalizador) se obtuvieron valores de conversión y rendimiento a HMF mucho más bajos. Cabe destacar que la concentración de subproductos (furfural, LA y ácido fórmico) fue muy baja en todos los casos, por lo que no fueron considerados.

Figura 4. Conversión de fructosa (a) y Rendimiento a HMF (b). Condiciones de reacción: 0,050 g de catalizador; 5 mL fructosa (5% wt) y Temperatura = 150 °C.



Conclusiones

El pirocloro $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ contiene unidades hidronio en el interior de las cavidades que están conformadas por octaedros $(\text{Nb-W})\text{O}_6$, interconectados entre sí dando lugar a redes tridimensionales, donde los iones hidronio (H_3O^+) son muy móviles, y responsables de la eficacia como catalizador en la transformación de fructosa en HMF. Existe una correlación entre la cantidad de centros ácidos con los valores de conversión de fructosa y rendimiento a HMF.

Los valores de conversión de fructosa y rendimiento a HMF a temperaturas relativamente bajas en un sistema bifásico H_2O /metilisobutilcetona(MIBK)-2-butanol se obtuvieron cercanos al 60 y el 30 % respectivamente, a 90 min de tiempo de reacción y temperatura de 150 °C.

Referencias

- [1] M.J. Hulsey, H. Jang, N. Yan; Chem. Eng. 6 (2018) 5694–5707.
- [2] R.A. Sheldon; Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 14 (2018) 89–95.
- [3] K. Kohli, R. Prajapati, B.K. Sharma; Energies 12 (2019) 233.
- [4] A. Bhaumik, P. Bhanja; Green Chem. 1 (2015) 1-8.
- [5] F. Menegazzo, E. Ghedini, M. Signoretto; Molecules 23 (2018) 2201.
- [6] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso; Green Chem. 13 (2011) 754-793
- [7] X.i Tong, Y. Ma, Y. Li; Applied Catalysis A: General 385 (2010) 1–13
- [8] S. P. Teong, G. Yi, Y. Zhang; Green Chem. 16 (2014) 2015-2026.
- [9] X. Liu, R. Wang; International Journal of Chemical Engineering 2018 1-10.
- [10] Y. Romañ-Leshkov, C.J. Barrett, Z. Y. Liu, J.A. Dumesic; Nature 447 (2007) 982-986.
- [11] M.J. Antal Jr., W.S.L. Mok, G.N. Richards, Carbohydr. Res. 199 (1990) 111–115.
- [12] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon; Appl. Catal. A: Gen. 145 (1996) 211–224
- [13] J. Artz, R. Palkovits; Green Sustain. Chem. 14 (2018) 14–18.
- [14] P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, Catal. Today 118 (2006) 373.
- [15] P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo, Catal. Today 152 (2010) 42.