

Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

Oral

Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural mediante sílices mesoporosas dopadas con circonio.

S. Mérida Morales*, C. García Sancho, M.J. Ginés Molina, J.A. Cecilia, R. Moreno Tost, P. Maireles Torres

Universidad de Málaga. Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC). Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos, 29071 Málaga (España).

*Autor principal: smerida@uma.es

1. Introducción

La búsqueda de nuevas fuentes de carbono se ha convertido en un objetivo esencial debido tanto a la disminución de las reservas de combustibles fósiles, como a la contaminación que su uso conlleva. El empleo de la biomasa lignocelulósica como fuente de carbono renovable es una interesante alternativa, ya que es muy abundante en la naturaleza. La lignocelulosa se encuentra formada por celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-30%) y lignina (15-30%)¹. En la actualidad, resulta de gran interés la valorización de glucosa, carbohidrato presente en la celulosa, a productos de alto valor añadido como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el cual se considera molécula plataforma derivada de la plataforma de azúcares². La deshidratación de glucosa a HMF requiere la presencia de centros ácidos, tanto de Lewis como Brönsted, ya que la acidez de Lewis cataliza la isomerización de glucosa a fructosa, mientras que la acidez de Brönsted promueve la deshidratación de fructosa a HMF³ (**Fig. 1**). En este contexto, los materiales mesoporosos se han utilizado ampliamente como catalizadores y soportes de catalizadores para la deshidratación de diferentes carbohidratos, debido a que presentan interesantes propiedades tales como una gran área superficial, un tamaño de poro adecuado y una buena estabilidad térmica e hidrotermal⁴. El objetivo de este trabajo es la incorporación de circonio sobre diferentes sílices mesoporosas para su uso como catalizadores sólidos ácidos en la reacción de deshidratación de glucosa a HMF, donde se han optimizado las condiciones de reacción para obtener un alto rendimiento en dicho producto.

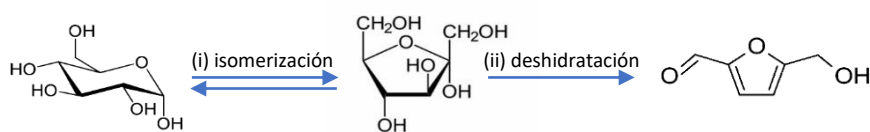


Figura 1. Esquema de reacción de la deshidratación de glucosa a HMF

2. Experimental

Se sintetizaron diferentes sílices mesoporosas dopadas con circonio (Zr-KIT-6, Zr-MCM-41, Zr-SBA-15, Zr-SBA-15 (HT) y Zr-HMS), todas ellas con una misma relación molar Si/Zr = 5.

La deshidratación de glucosa se ha llevado a cabo en reactores tipo *batch*, tanto a 175°C como a 150°C, y bajo agitación magnética. Se ha empleado un sistema bifásico agua-metilisobutilcetona (MIBK), con el objetivo de disminuir las pérdidas de rendimiento en HMF por posibles reacciones secundarias⁵. Asimismo, se ha incorporado CaCl₂ al medio de reacción, ya que se ha demostrado que su presencia promueve la formación de HMF⁶. En un procedimiento típico, se mezclaron 150 mg de glucosa, 50 mg de catalizador y 975 mg de CaCl₂ al reactor, junto con 1.5 mL de agua destilada y 3.5 mL de MIBK. Antes del inicio de la reacción, los reactores se purgaron con N₂. La reacción se llevó a cabo en un baño termostático y bajo agitación magnética y, una vez finalizada la reacción, la mezcla obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente sumergiendo el reactor en un baño de agua fría. Los productos de reacción de ambas fases se determinaron mediante HPLC.

3. Resultados y discusión

Con respecto a los resultados catalíticos, se puede apreciar que se alcanzan altos valores de conversión de glucosa en presencia de todos los catalizadores, aunque los valores máximos se alcanzan en presencia de Zr-HMS, con una conversión completa de glucosa, a 175°C, tras 120 min (**Fig. 2**). En todos los casos, el rendimiento en HMF aumenta en el inicio de la reacción, hasta que, tras un determinado tiempo, comienza a disminuir. Esto puede deberse a las reacciones secundarias del HMF, de manera que a mayor tiempo en el medio de reacción, más se favorecen estas reacciones paralelas y, disminuye en consecuencia el rendimiento en HMF. A pesar de esto se obtienen altos valores de rendimiento (40-45%) en la mayoría de los casos. En el caso particular del Zr-HMS, cabe destacar que el rendimiento en HMF obtenido tras 20 min (33%) es bastante más alto que el obtenido con el resto de catalizadores (8-16%), por lo que se ha elegido este catalizador para realizar la deshidratación de glucosa a menor temperatura, con el fin de disminuir las pérdidas de rendimiento asociadas a reacciones secundarias. Para ello, se estudió el comportamiento catalítico del Zr-HMS a 150 °C (**Fig.3**), donde se puede comprobar que a dicha temperatura no disminuye el rendimiento en HMF y que a largos tiempos se alcanzan rendimientos en torno a un 40%, que son similares a los máximos obtenidos a 175°C con el resto de catalizadores.

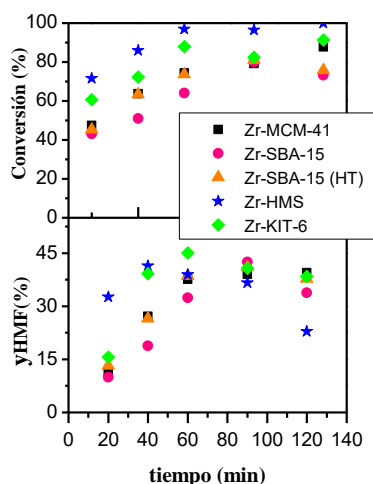


Figura 2. Influencia del tiempo de reacción para diferentes sílices mesoporosas dopadas con Zr (175 °C rel. máscica glucosa:catalizador=3:1 y 0.65 g CaCl₂/g_{dis.acuosa})

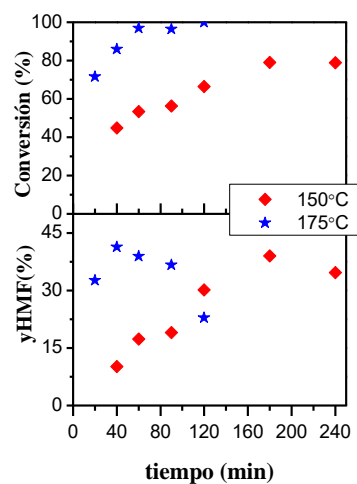


Figura 3. Influencia de la temperatura y tiempo de reacción para Zr-HMS (rel. máscica glucosa:catalizador=3:1 y 0.65 g CaCl₂/g_{dis.acuosa})

4. Conclusiones

Se ha demostrado que diferentes sílices mesoporosas dopadas con Zr, utilizadas como catalizadores sólidos ácidos, son activas para la obtención de HMF, siendo el Zr-HMS el que presenta un comportamiento más interesante debido a su excelente actividad catalítica a tiempos cortos de reacción. Asimismo, este catalizador proporciona un alto rendimiento en HMF (40%) incluso a más baja temperatura.

Referencias

1. Z. Peng, Z. Zehui, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 3694-3712.
2. M.A.Kougioumtzis, A.Marianou, K.Atsonios, C.Michailof, N.Nikolopoulos, N.Koukouzas, K.Triantafyllidis, A.Lappas, E.Kakaras, Waste Biomass Valori., 9 (2018) 2433-2445.
3. A. Mukherjee, M.J.Dumont, V. Raghavan, Biomass Bioenerg., 72 (2015) 143-183.
4. A. Corma, Chem. Rev, 97 (1997) 2373-2419.
5. P. Wrigstedt, J. Keskivali, T. Repo, RSC Adv., 6 (2016) 18973-18979.
6. C. Garcia-Sancho, I. Fúñez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J.L.G. Fierro, P. Maireles-Torres, Appl. Catal. B-Environ., 206 (2017) 617-625