

Obtención de aditivos de biodiesel a partir de fructosa usando un líquido iónico

Méndez Leticia J.*¹, Cánepa Alicia S.², Casella Mónica L.¹ y Lick Ileana D.¹

¹ Centro de investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), CCT CONICET-La Plata, UNLP, CIC. La Plata, (1900), Argentina, ² Centro de Estudio de Comp. Orgánicos (CEDECOR), Fac. Cs. Exactas, UNLP, La Plata (1900), Argentina. E-mail: mendezl@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: alcohoximetilfurfural, líquido iónico, fructosa, aditivos, catálisis

Resumen

En los últimos años, se ha puesto el foco en la obtención de productos de alto valor agregado para la síntesis de biocombustibles y productos químicos renovables. La síntesis de alcohoximetilfurfurales como el 5-etoximetilfurfural (5-EMF) y de levulinatos de alquilo son de interés particular por su gran utilidad como combustibles o aditivos de combustibles. En este trabajo se estudia la reacción de eterificación de fructosa con distintos alcoholes (etanol, propanol, butanol y pentanol) usando como catalizador un líquido iónico (LI) $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$, para obtener los alcohoximetilfurfurales correspondientes. La metodología consiste, en una primera etapa, en deshidratar catalíticamente la fructosa a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y luego en una segunda etapa mediante agregado del alcohol convertir el 5-HMF en los 5-alcohoximetilfurfurales correspondientes. El LI resultó ser un catalizador muy activo para las etapas de deshidratación/eterificación y además es un sistema catalítico simple, eficiente y de baja toxicidad. Al realizar el ensayo en etapas, se encontró una dependencia entre la selectividad del producto formado y el número de carbonos del alcohol usado. Se obtuvo un 59 % del 5-EMF a partir de fructosa. Estos resultados son altamente auspiciosos de acuerdo con los lineamientos de la química verde, ya que se ha logrado obtener una molécula de alto valor agregado, economizando etapas de aislamientos intermedias a partir de un azúcar presente en la biomasa.

Abstract

In recent years, research has focused on obtaining high value-added products for the synthesis of biofuels and renewable chemical products. The synthesis of alkoxyethylfurfurals such as 5-ethoxymethylfurfural (5-EMF) and alkyl levulinates are of particular interest because of their great utility as fuels or fuel additives. In this work the etherification reaction of fructose with different alcohols (ethanol, propanol, butanol and pentanol) is studied using as catalyst an ionic liquid (LI) $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$, to obtain the corresponding alkoxyethylfurfurals. The method consists in a first stage, in which fructose is catalytically dehydrated to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and then, in a second stage, by adding the alcohol to convert the 5-HMF into the corresponding 5-alkoxyethylfurfural.

LI turned out to be a very active catalyst for the dehydration/etherification stages besides being a simple, efficient and low toxicity catalytic system. When conducting the two-steps test, a dependence was found between the selectivity of the product formed and the carbon number of the alcohol used. A 59% yield of 5-EMF was obtained from fructose. These results are highly auspicious according to the guidelines of green chemistry, since it has been possible to obtain a molecule with high added value, saving intermediate isolation stages from a sugar present in the biomass.

1. Introducción

El alto costo de los combustibles fósiles y los problemas que su uso trae aparejado, por ejemplo, su negativo impacto ambiental y el efecto invernadero, han promovido el desarrollo de nuevas alternativas para la producción de compuestos eco compatibles. En esta línea, la biomasa surge como un material de partida sostenible para la producción de biomateriales, biocombustibles y productos químicos [1-2]. Actualmente, la mayor actividad de conversión de la biomasa, en especial la lignocelulosa que contiene azúcares (principalmente hexosas), está centrada en la obtención de combustibles. La sacarosa y la glucosa (caña de azúcar) son fermentadas a etanol y dióxido de carbono. Dicha conversión tiene sus limitantes debido a la baja densidad energética del etanol y bajo su punto de ebullición. Otra aplicación importante es la conversión de azúcares, como la fructosa, en medio ácido para obtener 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). El 5-HMF es una molécula plataforma para la generación de biofuel y aditivos de combustibles entre otros. El anillo de 5-HMF es sensible a la apertura en agua acidulada y sufre distintas reacciones rehidratación, autocondensación, polimerización, etc. [3]. Estas reacciones secundarias se pueden evitar mediante la correcta elección de solventes y la utilización de catalizadores [4-7]. La obtención de alcohoximetilfurfurales como el 5-etoximetilfurfural (5-EMF) y de levulinatos de alquilo son de interés particular por su gran utilidad como combustibles o aditivos de combustibles. El 5-EMF es un líquido de alto punto de ebullición, usado en ensayos como biocombustibles de segunda generación debido a su densidad energética superior a la del etanol y comparable a la del Diesel [8]. Kummer y col. propusieron el agregado de levulinatos de alquilo como el levulinato de etilo al biodiesel, para minimizar la formación del hollín por su alto contenido de oxígeno [9]. Otros estudios demuestran que por su alto punto de inflamación y de ebullición y densidad energética superior al etanol podría mejorar la viscosidad y lubricidad del combustible [10]. En literatura se reportan distintas metodologías, por ejemplo, los levulinatos de alquilo se pueden sintetizar tradicionalmente con buenos rendimientos por reacción de ácido levulínico y el alcohol correspondiente usando catalizadores ácidos del tipo Bronsted, como lo son el H_2SO_4 y/o HCl , o con catalizadores del tipo Lewis como el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Estos catalizadores homogéneos son de naturaleza corrosiva y no reciclables. Mientras que los alcohoximetilfurfurales se sintetizan en medio ácido por reacción entre halometilfurfural y un alcohol [11-12]. Pero si el reactivo es 5-HMF, la reacción de eterificación con un alcohol conduce a la formación del alcohoximetilfurfural, el levulinato de alquilo correspondiente y otros productos con selectividad variable. Los primeros informes reportan el uso de diferentes catalizadores heterogéneos activos para esta reacción, como lo son el SBA-15, el Al-MCM-41 y la resina Amberlyst-15. Los trabajos reportados muestran una relación entre el tipo del catalizador usado (Bronsted o Lewis) y la selectividad a levulinato de alquilo y al alcohoximetilfurfural [13]. También se reportan reacciones entre azúcares como la sacarosa y un alcohol usando una combinación de catalizadores sólidos H-USY y Amberlyst-15 para obtener los éteres y el levulinato de alquilo correspondientes [14].

El presente trabajo describe la síntesis en etapas de 5-alcohoximetilfurfurales como moléculas de gran interés, usando un líquido iónico (LI) $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$, Sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio, preparado en nuestro laboratorio como catalizador homogéneo. El protocolo de trabajo propuesto, resumido en la Figura 1, implica en una primera etapa la deshidratación de fructosa en presencia del LI para obtener el 5-HMF y posteriormente en una segunda etapa el agregado de n-alcoholes (etanol, propanol, butanol y pentanol) para generar los productos. Se estudia, además, la influencia del largo de la cadena en el rendimiento y selectividad hacia alcohoximetilfurfurales.

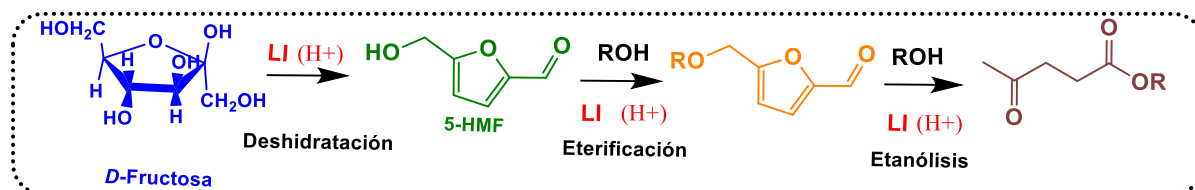
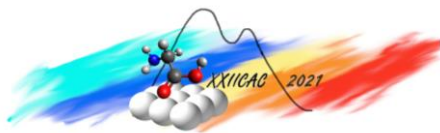


Figura 1. Reacción de deshidratación/eterificación en etapas.



2. Experimental

2.1. Preparación y caracterización del Catalizador Sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio [C_4SO_3Hmim][HSO_4]

La preparación del líquido iónico, [C_4SO_3Hmim][HSO_4] se realizó en el laboratorio siguiendo el procedimiento descrito en literatura [15]. En un balón de 100 mL se colocaron 7.9 mL (100 mmoles) de 1-metilimidazol (Sigma-Aldrich 99%) con 11 mL (100 mmoles) de 1,4-butanosulfona (Aldrich, >99%) en 20 mL de acetonitrilo y la mezcla se llevó a reflujo durante 10 h con agitación magnética. El sólido switeriónico blanco obtenido se filtró, se lavó con éter y se llevó a peso constante a presión reducida. El mismo se redisolvió por agregado, gota a gota de 5.45 mL (100 mmoles) de ácido sulfúrico 98% p/p para obtener la sal correspondiente. La mezcla viscosa obtenida fue agitada y calentada a 80 °C durante 6 h. Finalmente se lavó con éter y se llevó a presión reducida (0,1 torr) a 50°C hasta peso constante. El sulfato ácido de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazonio se obtuvo como un líquido de color ámbar, con un rendimiento del 91%. Para corroborar la obtención del LI se realizó el análisis de 1H NMR y ^{13}C NMR en un espectrómetro Bruker AVIII 600 Biospin en DMSO- d_6 . Además, se realizó un análisis mediante espectroscopía FTIR para la determinación cualitativa de los grupos funcionales presentes en el LI. El espectro FTIR se obtuvo en modo de transmisión en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} usando un espectrómetro Bruker IFS 66 FTIR. La fuerza ácida y el número de sitios ácidos totales del catalizador se determinó mediante valoración potenciométrica ácido-base, utilizando n-butilamina (0.05 N) como titulante en un medio no acuoso de acetonitrilo. Para realizar el procedimiento, una masa determinada del LI (0.05 g) se suspendió en acetonitrilo y se agitó durante 3 h, y luego se procedió a la microtitulación usando un aparato Metrohm 794 Titrino con un electrodo de doble unión.

2.2. Ensayos catalíticos

Las condiciones operativas para la reacción de deshidratación de fructosa fueron optimizadas en un trabajo previo de nuestro grupo [16]. En una reacción típica se añadieron 0.2 g (1.1 mmol, 99% Aldrich) de fructosa y 0.2 g (0.6 mmoles) de Líquido iónico [C_4SO_3Hmim][HSO_4] en un reactor batch de 10 mL, lo que supone una relación másica fructosa/IL de 1. La mezcla se purgó con nitrógeno durante 2 min. y se agitó vigorosamente (500 rpm) en un baño de aceite a 100 °C. Luego de 1 h de reacción se adaptó un refrigerante al sistema y se agregó 2ml del alcohol correspondiente (etanol, propanol, butanol y pentanol) y se deja a reflujo un tiempo dado. El progreso de la reacción fue controlado utilizando la técnica de cromatografía de gases empleando un equipo SHIMADZU GC-2014 provisto de un detector de ionización de llama (FID) y para la identificación del producto se usó un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masas SHIMADZU CG-MS QP2010 SE. En ambos equipos se usó una columna capilar de sílice Supelco SPB TM-5 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm). Finalizada la reacción, el 5-alcoheximetilfurfural obtenido se disolvió en 3ml de CH_2Cl_2 y se lavó la fase orgánica con agua (3 porciones de 2 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron y se concentraron en un evaporador rotatorio a presión reducida (0.1 torr) hasta peso constante. Finalmente, el 5-alcoheximetilfurfural crudo se purificó por cromatografía en columna con una fase estacionaria de sílica gel 60 desarrollado en una mezcla Hexano/AcOEt 1:1 como disolvente de elución. Para corroborar su obtención se realizaron análisis de 1H NMR y ^{13}C NMR.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del LI

Los espectros de 1H NMR y ^{13}C NMR del LI muestran las señales correspondientes a los grupos alquílicos y los H ácidos presentes en el mismo. Los desplazamientos se indican a continuación: 1H

NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 1.59 – 1.51 (m, 2H), 1.92 – 1.84 (m, 2H), 2.51 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 4.19 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 8.04 – 7.86 (bs, 1H), 9.16 (s, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ , 22.04, 29.00, 36.20, 48.94, 50.88, 122.79, 124.09, 137.08.

Con el objetivo de corroborar la presencia de grupos funcionales en el LI sintetizado en nuestro laboratorio se realizó el espectro FTIR y en el mismo (Figura 2) se observó la banda correspondiente al estiramiento –OH del –SO₃H a 3400 cm⁻¹, el estiramiento antisimétrico S=O del grupo sulfónico se localizó a 1169 cm⁻¹, mientras que el modo vibracional del SO₃ se observó a 1040 cm⁻¹. La absorción a 1058 cm⁻¹ se atribuyó a la vibración del grupo –HSO₄ mientras que a 880 cm⁻¹ se observó la señal asociada al enlace S-O y la vibración del enlace C-S se asignó a 595 cm⁻¹. El pico de absorción del –CH₃ en el anillo de imidazol apareció a 3114 cm⁻¹ y la banda correspondiente al estiramiento de C-H aromático se observó a 3158 cm⁻¹. El estiramiento C-H de la cadena alquílica se observó a 2960 cm⁻¹ y 2884 cm⁻¹. Además, el C = C y C = N del estiramiento del anillo de imidazol se observaron a 1640 y 1570 cm⁻¹, respectivamente.

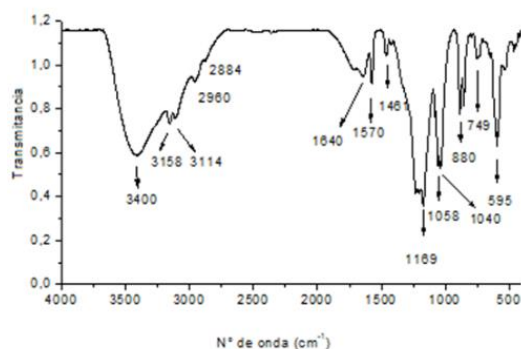


Figura 2. Espectro de FTIR de LI

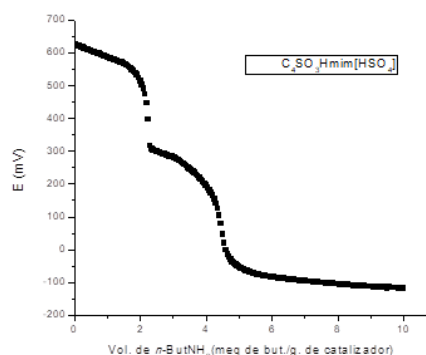


Figura 3. Curva de Titulación Potenciométrica de LI

A fin de conocer la fuerza y la cantidad de sitios ácidos se realizaron medidas potenciométricas. En la Figura 3, la muestra presentó un valor de potencial inicial (E°) de 626,2 mV indicando la presencia de sitios ácidos muy fuertes. Además, la muestra contiene sitios muy débiles dado que la curva de titulación finaliza a un potencial muy bajo -116.9 mV. El número total de sitios ácidos por gramo de catalizador equivalente a 9,35, siendo la mayoría de estos sitios muy fuertes debido a que se encuentran por encima de los 100mV (4.4 meq/gr. de cat.)

3.2. Reacción catalítica

La reacción de deshidratación de fructosa a 5- HMF se llevó a cabo utilizando como catalizador el LI en las condiciones operativas optimizadas en un trabajo previo del grupo. Se alcanzó un 58% rendimiento molar de 5-HMF luego de un procedimiento de aislamiento y purificación [16]. Con el fin de evitar reacciones secundarias de descomposición /polimerización y maximizar el aprovechamiento del 5-HMF obtenido, se propuso un método operativo donde se evitaron las etapas de aislamiento/purificación [17]. Esta metodología “in situ” se adaptó para llevar a cabo las reacciones de eterificación del 5-HMF con distintos alcoholes. Sin embargo, cabe aclarar que también podría darse la etanolisis del éter cíclico para generar el levulinato correspondiente (Figura 1).

Según los resultados obtenidos, la selectividad de la reacción depende fuertemente del alcohol utilizado, tal como se muestra en la Figura 4 (a-d). Se observó una competencia entre la reacción de eterificación del 5-HMF y la etanolisis del alcoholoximetilfurfural formado para dar el levulinato de alquilo correspondiente como subproducto. Además, se observa claramente que la selectividad depende de la longitud de la cadena del n-alcohol agregado. Cuando se usaron alcoholes de cadena corta como el etanol y el propanol (Figuras 4a y 4b) la selectividad al producto de eterificación es del 79% a la 2h de reacción en ambos casos y luego decrece gradualmente con el tiempo. Cuando se usaron alcoholes de cadenas más largas como butanol y pentanol se observó una inversión en la selectividad de formación

del producto esperado, la reacción de alcoholisis en función del tiempo se vio claramente favorecida frente a la reacción de eterificación. Las mejores selectividades se hallaron en bajos tiempos de reacción. A los 30min se alcanzó un 66% de selectividad hacia butanoximetilfurfural cuando se usó butanol, mientras que al usar pentanol se alcanzó una selectividad de 69% hacia el pentanoximetilfurfural a 1h de reacción. El butanol posee una cadena carbonada de longitud similar al líquido iónico favoreciendo una mejor interacción de los huecos Bronsted del LI, para alcanzar en menor tiempo la formación del producto de eterificación. Por otro lado, la polaridad y la solubilidad del alcohol disminuye con la longitud de la cadena del alcohol, de manera que disminuye la transferencia de masa para la formación del éter y tiende a promover la reacción de alcoholisis para dar el correspondiente levulinato.

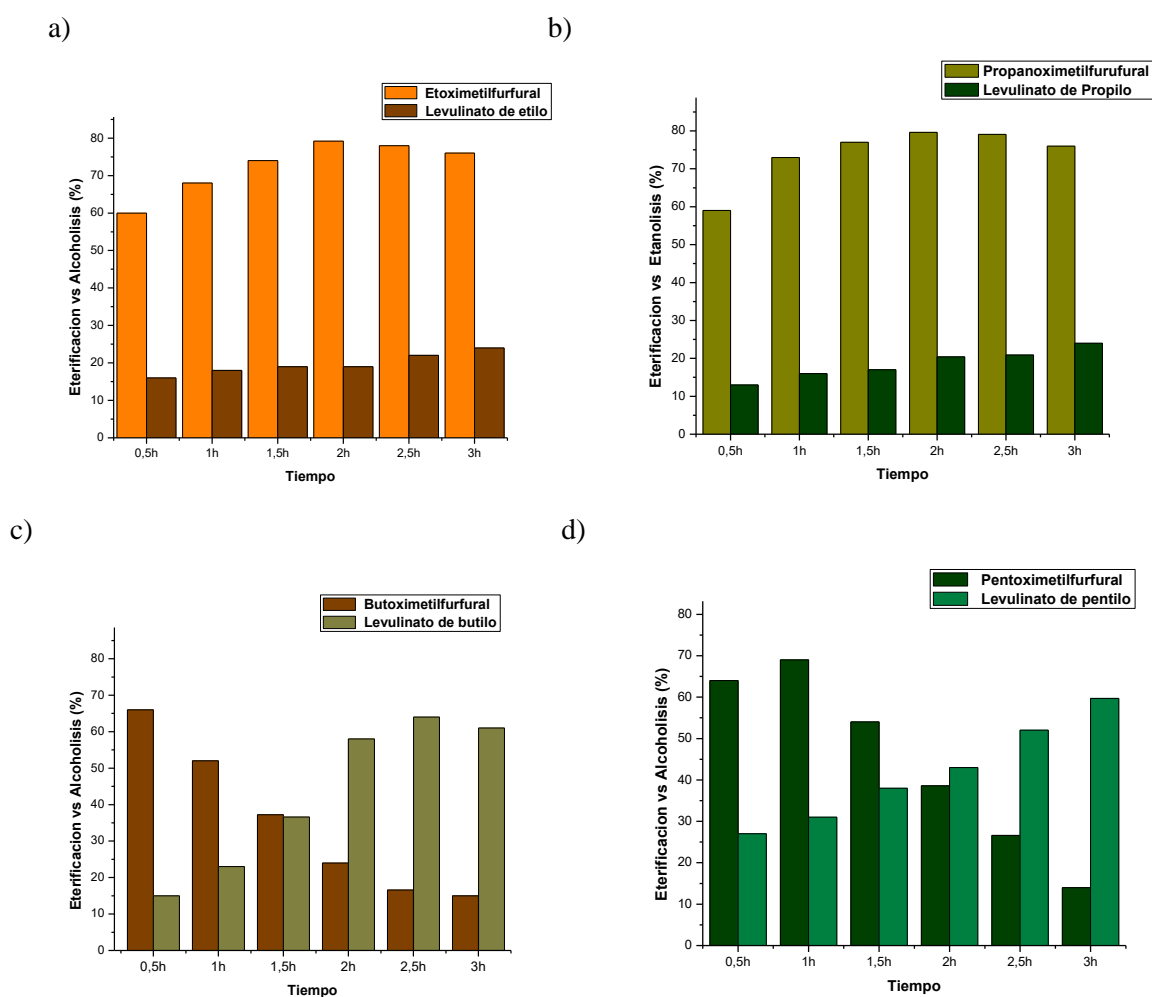
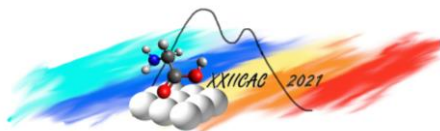


Figura 4. Competencias entre la reacción de Eterificación y la reacción de Alcoholisis usando a) EtOH, b) PrOH, c) ButOH y d) PentaOH

Teniendo conocimiento del tiempo de reacción adecuado para maximizar la selectividad, se realizaron las experiencias con el objetivo de aislar y purificar los productos deseados y en la Tabla 1 se informa el rendimiento obtenido con cada alcohol. Los alcohoximetilfurfurales provenientes de etanol y propanol dieron rendimientos de ~ 60%, mientras que los provenientes de los alcoholes de cadena más larga arrojaron menores rendimientos. El mayor rendimiento se obtuvo para el 5-propanoximetilfurfural y esto podría explicarse por la alta solubilidad del LI y del 5-HMF en el alcohol, de manera que se consiguió la mejor la estabilización del reactivo y, por ende, favorecer su conversión.

**Tabla 1:** Rendimientos finales de los alcohoximetilfurfural obtenidos.

| Alcohol | Selectividad | Tiempo (h) | Rto. % ^{a)} | Identificación ^{b)} |
|----------|--------------|------------|----------------------|------------------------------|
| Etanol | 79 | 2 | 59 | CG-Masa/RMN |
| Propanol | 79 | 2 | 62 | CG-Masa/RMN |
| Butanol | 66 | 0.5 | 49 | CG-Masas |
| Pentanol | 69 | 1.5 | 44 | CG-Masas |

a) Purificado y aislado. Rendimiento molar calculado a partir Fructosa

b) los datos correspondientes a los análisis informados no se exponen por falta de espacio

Conclusiones

Se obtuvo un 59 % del aditivo 5-EMF a partir de fructosa, usando como catalizador un líquido iónico. El LI $[C_4SO_3Hmim][HSO_4]$ fue sintetizado en el laboratorio y caracterizado. El LI resultó ser un catalizador muy activo para las etapas de deshidratación/eterificación dado que es un sistema catalítico simple, eficiente y de baja toxicidad. La metodología “in situ” usada para la reacción de eterificación, proporciona una conversión completa del 5-HMF a los productos de interés. Se observó una competencia entre las reacciones de eterificación y etanolisis dependientes con la longitud de la cadena del alcohol usado. Esto abre una posibilidad interesante para la producción de ambos aditivos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración experimental de la Dra. L. Barbelli, el Dr. A. Sosa y el Lic. O. Guaymas y el apoyo económico de la UNLP (Proyecto X 933), CONICET (PUE 2018 N° 005) y la ANCyT (PICT 2019-1962).

Referencias

- [1] J.A. Melero, J. Iglesias, A. García; *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7393-7420
- [2] P. Gallezot; *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538-1558.
- [3] M. J. Jr. Antal, W. S. L. Mok, G. N Richards; *Carbohydr. Res.* 199 (1) (1990) 91–109.
- [4] S. Morikawa and Y. Nakamura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3705-3706.
- [5] Y. Roman-Leshkov, J. N. Chheda, J. A. Dumesic; *Science* 312 (2006) 1933-1937.
- [6] J. N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J. A. Dumesic; *Green Chem.* 9 (2007) 342-350.
- [7] M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik; *Chem. Rev.* 111 (2011) 397-417.
- [8] G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, Method for the synthesis of 5-alcohoximethylfurfural ethers and their use. EP 2007 1834950 A1, Furanix Technologies BV [NL], (2007).
- [9] M. Kumer, M. Séamus, Y. Zhang, K. Djebbi, G. Capriolo, A. Farooq, H. Curran, S. Dooley; *Combustion and flame* 193 (2018) 157-169.
- [10] H. Joshi, B. Moser, J. Toler, W. Smith, T. Walker; *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3262-3266.
- [11] I. Viil, A. Bredihhin, U. Maeorg, L. Vares; *RSC Advances* 4(11) (2014) 5689-5693.
- [12] M. M. Mascal, E.B. Nikitin; *Angewandte Chemie International Ed.* (2008) 47 (41) 7924-7926.
- [13] P. Lanzafame, D.M Temi, S. Perathoner, G. Centi, A. Macario, A. Aloise, G. Giordano; *Catal. Today* 175 (2011) 435-441.
- [14] H. Li, S. Saravanamurugan, S. Yang, A. Riisager; *Green Chem.* (2016) 18 (3) 726–734.
- [15] A. C. Cole, J. Jen Sen, J. A. C. S,124 (2002) 5962-5963.
- [16] D. Lick, M. L. Casella, L. J. Méndez, A. S. Cánepa en *Anales del XXI Congreso Argentino de Catálisis y el X Congreso de Catálisis del Mercosur*, Santa Fe, Argentina (2019).
- [17] L. J. Méndez, M. S. Leguizamón Aparicio, J. J. Musci, M. L. Barbelli, A. S. Cánepa, M. L. Casella, I. D. Lick. en *Anales del XXVII Congreso Iberoamericano de catálisis (CICAT 2020)*, México (2020).