

## Towards green energies: new materials for biobutanol separation

Researchers from the Institute of Materials Science of Barcelona (ICMAB-CSIC) have discovered a **water stable metal-organic framework (MOF) that allows for the separation of butanol** from acetone-butanol-ethanol (ABE) mixtures that are extracted from the fermentation process of biomass feedstock, as part of the standard industrial process to produce biofuels. This new compound, **mCB-MOF-1**, shows promising results compared to other methodologies or other MOF materials.

“To date, only ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) have been tested towards this application and, based on our findings, **carborane-based MOFs, such as mCB-MOF-1, can compete with ZIFs** and can even outperform them in the separation of biobutanol” says Dr. José Giner Planas, leader of this study at the ICMAB.

The discovery comes from researchers from the **Inorganic Materials & Catalysis Laboratory (LMI)** led by Dr José Giner Planas at the ICMAB, who fully synthesized and characterized the MOF, with the support of the XALOC and NCD-SWEET beamlines scientists at the ALBA Synchrotron. They counted with the collaboration of Dr. Kyriakos Stylianou (EPFL Valis, Switzerland and Oregon State University, USA), who tested the material, Prof. Jorge Navarro (Universidad de Granada, Spain), who ran separation experiments and simulations, and Dr. Hongliang Huang (Tiangong University, China), who collaborated in the DFT calculations to explain the observed selectivities.

The experimental process follows state-of-the-art industrial regulation in order to be easily integrated within fermentation reactors, using 40 °C as the operational temperature to generate the ABE mixture, which is nearly 98 wt% water. The process involves the removal of acetone, butanol, and ethanol in their vapor state from the liquid solution in the fermentation

reactor by using a sparging gas, and subsequently, through vapor adsorption into a mCB-MOF-1 column, the separation of butanol from acetone and ethanol. In the column, acetone and ethanol are barely retained, and come out first, but **butanol is retained through vapor adsorption** and released at the very end. The experiments pointed out that 60 °C is the optimal temperature for the sorption in the MOF column:

“At this temperature we observed a significant increase in the elapsed elution times and the concomitant boost to the selectivity and separation, **outperforming ZIF-8**, until now, the best material for this application” says Dr. Giner Planas.

Achieving the butanol purification in a cost-effective manner is a critical way to improve the use of biofuels. In the case of ABE solutions extracted from the fermentation of biomass feedstock, butanol is diluted in a concentration under 2 wt%, and **its processing can be prohibitively expensive** considering its low yield. **This novel MOF can help make this process more viable.**

The key factor that makes mCB-MOF-1 the most promising ABE separation material is its **higher hydrolytic stability**. This property gives it more durability when working with water, especially compared to other MOFs that are being tested. Generally, copper based MOFs have a very low hydrolytic stability, and even humidity can destroy its copper (Cu) elements (Cu(II)-paddle wheel units). However, **this novel compound bypasses this problem with the incorporation of hydrophobic icosahedral carborane clusters:**

“The carborane moieties in the structure ‘protect’ the copper atoms units from water hydrolysis and make this new MOF, not only stable in liquid water at room temperature, but also at 90 °C for over two months!” adds Dr. Giner Planas.

“Elucidating the crystalline structure and stability of this novel **mCB-MOF-1** was crucial for the study and development of this material” says Dr. Eduardo Solano, ALBA beamline scientist. To study it, researchers used single crystal diffraction at the XALOC beamline and

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) experiments at the NCD-SWEET beamline, at the ALBA Synchrotron. “Results obtained proved that the crystalline structure is stable up to 300 °C under dynamic vacuum, fact that ensures this MOF applicability”, Dr. Solano adds.

This innovative compound has a very clear and direct application in the process of creation of sustainable biofuels, particularly biobutanol, which is a recent new competitor to bioethanol and that is actually more efficient, albeit harder to process. Making biobutanol easier to produce through developments like this one turn it into a more viable option, and that represents another step forward in the use of green energies.

Reference Article:

**A Highly Water-Stable meta-Carborane-based Copper Metal-Organic Framework for Efficient High-Temperature Butanol Separation**

Lei Gan, Arunraj Chidambaram, Pol G. Fonquernie, Mark E. Light, Duane Choquesillo-Lazarte, Hongliang Huang, Eduardo Solano, Julio Fraile, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Jorge A. R. Navarro, Kyriakos C. Stylianou,\* José G. Planas\*

*J. Am. Chem. Soc.* 2020, accepted on 12 April 2020. Published on 27 April 2020. [DOI: 10.1021/jacs.0c01008](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01008)

The study is related to these other previous publications:

- *Angew Chem Int Ed Engl* 2016, 55, 16049-16053;
- *Crystal Growth & Design* 2017, 17, 846-857;
- *Advanced Materials* 2018, 30, 1800726

## Hacia las energías verdes: nuevos materiales para la separación del biobutanol

Investigadores del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) han descubierto un **nuevo material poroso metalorgánico (MOF), estable en el agua, que permite separar el butanol** de las mezclas de acetona-butanol-etanol (ABE), obtenidas del proceso de fermentación de la biomasa, como parte del proceso industrial estándar para producir biocombustibles. Este nuevo compuesto, el **mCB-MOF-1**, muestra resultados prometedores en comparación con otras metodologías o con otros materiales tipo MOF.

"Hasta la fecha, sólo se han probado con éxito los materiales tipo ZIFs (estructuras imidazolato zeolíticas) para esta aplicación y, en base a nuestros hallazgos, **los MOF basados en carboranos, como el mCB-MOF-1, pueden competir con los ZIFs** e incluso superarlos en la separación de biobutanol", afirma el Dr. José Giner Planas, líder de este estudio en el ICMAB.

El estudio, liderado por el Dr. José Giner Planas, es un hallazgo del **Laboratorio de Materiales Inorgánicos y Catálisis (LMI) del ICMAB**, que sintetizó y caracterizó completamente el MOF, con la colaboración del personal científico de las líneas de luz XALOC y NCD-SWEET del Sincrotrón ALBA. También contaron con la colaboración del Dr. Kyriakos Stylianou (EPFL Valis, Suiza y la Universidad Estatal de Oregón, EE.UU.), quien hizo pruebas con el material, el Prof. Jorge Navarro (Universidad de Granada, España), quien realizó experimentos de separación y simulaciones, y el Dr. Hongliang Huang (Universidad de Tiangong, China), quien colaboró en los cálculos DFT para entender las selectividades observadas.

El procedimiento experimental sigue la regulación industrial para poder integrarse fácilmente en los reactores de fermentación, utilizando 40 °C como la temperatura para generar la mezcla de acetona-butanol-etanol (ABE), formada por aproximadamente un 98 % en peso de agua. El proceso implica una primera eliminación de la acetona, el butanol y el etanol en fase vapor de la solución líquida del reactor de fermentación mediante la inyección de un gas, y posteriormente, el butanol se separa de los otros dos componentes mediante la adsorción de vapor en una columna de mCB-MOF-1. En la columna, la acetona y el etanol apenas se retienen y salen primero, pero **la adsorción del butanol es mucho mayor** y se libera al final. Los experimentos señalaron que 60 °C es la temperatura óptima para la adsorción en la columna:

"A esta temperatura observamos un aumento significativo de los tiempos de elución transcurridos y el aumento concomitante de la selectividad y la separación, **superando al ZIF-8**, que era, hasta ahora, el mejor material para esta aplicación", dice el Dr. Giner Planas.

Lograr la purificación del butanol de una manera rentable es crítico para incrementar el uso de los biocombustibles. En el caso de las soluciones ABE extraídas de la fermentación de la biomasa, el butanol se encuentra muy diluido, en una concentración inferior al 2 % en peso, y **su procesamiento puede resultar prohibitivo**, teniendo en cuenta el bajo rendimiento. **Este novedoso MOF puede ayudar a que este proceso sea mucho más viable.**

El factor clave que hace que el **mCB-MOF-1** se considere el material más prometedor para la separación de la mezcla ABE es su mayor estabilidad hidrolítica. Esta propiedad le da una mayor durabilidad cuando se trabaja con agua, especialmente en comparación con otros MOF que están siendo probados. Generalmente, los MOF basados en cobre tienen una estabilidad hidrolítica muy baja, e incluso la humedad puede destruir los elementos de cobre (Cu). Sin embargo, **este novedoso compuesto evita este problema con la incorporación de grupos carborano icosaédricos e hidrofóbicos:**

"Los fragmentos carborano en la estructura 'protegen' las unidades formadas por átomos de cobre de la hidrólisis del agua y hacen que este nuevo MOF, no sólo sea estable en agua líquida a temperatura ambiente, sino también a 90 °C durante más de dos meses", añade el Dr. Giner Planas.

"La determinación estructural y el estudio de estabilidad del **mCB-MOF-1** ha sido crucial para la investigación y desarrollo de este material", explica el Dr. Eduardo Solano, científico en el ALBA. Para ello, se ha utilizado la difracción de monocristal en la línea de luz XALOC del Sincrotrón ALBA, y experimentos de dispersión de rayos X de gran ángulo (WAXS) en la línea NCD-SWEET de la misma instalación. "Los resultados obtenidos demuestran que la estructura cristalina es estable hasta los 300 °C en vacío dinámico, hecho que asegura la aplicabilidad de este MOF", añade el Dr. Solano.

Este innovador compuesto tiene una aplicación muy clara y directa en el proceso de generación de biocombustibles sostenibles, en particular el biobutanol, que es un nuevo competidor reciente del bioetanol y que en realidad es más eficiente, aunque más difícil de procesar. El hecho de facilitar la producción de biobutanol mediante desarrollos como el mencionado en este estudio, lo convierte en una opción más viable, y eso representa otro paso adelante en el uso de las energías verdes.

Artículo de referencia:

**A Highly Water-Stable meta-Carborane-based Copper Metal-Organic Framework for Efficient High-Temperature Butanol Separation**

Lei Gan, Arunraj Chidambaram, Pol G. Fonquernie, Mark E. Light, Duane Choquesillo-Lazarte, Hongliang Huang, Eduardo Solano, Julio Fraile, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Jorge A. R. Navarro, Kyriakos C. Stylianou,\* José G. Planas\*

***J. Am. Chem. Soc.*** 2020, accepted on 12 April 2020. Published on 27 April 2020. [DOI: 10.1021/jacs.0c01008](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01008)

El estudio está relacionado con estas otras publicaciones anteriores:

- Angew Chem Int Ed. Engl 2016, 55, 16049-16053;
- Crystal Growth & Design 2017, 17, 846-857;
- Advanced Materials 2018, 30, 1800726

## Cap a les energies verdes: nous materials per a la separació del biobutanol

Investigadors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) han descobert un nou material porós organometàl·lic (MOF), estable a l'aigua, que permet separar el butanol de les mescles d'acetona-butanol-etanol (ABE) obtingudes del procés de fermentació de la biomassa, com a part del procés industrial estàndard per produir biocombustibles. Aquest nou compost, el **MCB-MOF-1**, mostra resultats prometedors en comparació amb altres metodologies o amb altres materials tipus MOF.

"Fins ara, només s'han provat amb èxit els materials tipus ZIF (estructures d'imidazolatzolític) per a aquesta aplicació i, en base a les nostres troballes, els MOF basats en carborans, com el **MCB-MOF-1**, poden competir amb els ZIF i fins i tot superar-los en la separació de biobutanol", afirma el Dr. José Giner Planas, líder d'aquest estudi a l'ICMAB.

L'estudi, liderat pel Dr. José Giner Planas, és una troballa del Laboratori de Materials Inorgànics i Catàlisi (LMI) de l'ICMAB, que va sintetitzar i caracteritzar completament el MOF, amb la col·laboració del personal científic de les línies de llum XALOC i NCD-SWEET del Sincrotró ALBA. També van comptar amb la col·laboració del Dr. Kyriakos Stylianou (EPFL Valis, Suïssa i la Universitat Estatal d'Oregon, EUA), qui va fer proves amb el material, el Prof. Jorge Navarro (Universitat de Granada, Espanya), qui va realitzar experiments de separació i simulacions, i el Dr. Hongliang Huang (Universitat de Tiangong, Xina), qui va col·laborar en els càlculs DFT de l'estructura del material.

El procés experimental segueix la regulació industrial a fi de poder-se integrar fàcilment en els reactors de fermentació, utilitzant 40 °C com la temperatura idònia per generar la



barreja d'acetona-butanol-etanol (ABE), amb un contingut aproximat d'un 98% en pes d'aigua. El procés implica una primera eliminació de l'acetona, el butanol i l'etanol en fase vapor de la solució líquida del reactor de fermentació mitjançant la injecció d'un gas, i posteriorment, el butanol se separa dels altres dos components mitjançant l'adsorció de vapor en una columna **MCB-MOF-1**. A la columna, l'acetona i l'etanol amb prou feines es retenen i surten primer, però l'adsorció del butanol és molt més gran i s'allibera al final. Els experiments van mostrar que 60 ° C és la temperatura òptima per a l'adsorció a la columna:

"A aquesta temperatura observem un augment significatiu dels temps d'elució transcorreguts i l'augment concomitant de la selectivitat i la separació, superant el ZIF-8, que és, fins ara, el millor material per a aquesta aplicació", explica el Dr. Giner Planas.

Aconseguir la purificació del butanol d'una manera rendible és crític per incrementar l'ús dels biocombustibles. En el cas de les solucions ABE extretes de la fermentació de la biomassa, el butanol es troba molt diluït, en una concentració inferior al 2% en pes, i el seu processament pot resultar prohibitiu, tenint en compte el baix rendiment. Aquest nou MOF pot ajudar a que aquest procés sigui molt més viable.

El factor clau que fa que el **MCB-MOF-1** es consideri el material més prometedor per a la separació de la mescla ABE és la seva major estabilitat hidrolítica. Aquesta propietat li dona una major durabilitat quan es treballa amb aigua, especialment en comparació amb altres MOF que estan sent provats. Generalment, els MOF basats en coure tenen una estabilitat hidrolítica molt baixa, i fins i tot la humitat pot destruir els elements de coure (Cu). No obstant això, aquest nou compost evita aquest problema amb la incorporació de grups de carborans icosaèdrics hidrofòbics:

"Els components de carborà en l'estructura 'protegeixen' les unitats formades per àtoms de coure de la hidròlisi de l'aigua i fan que aquest nou MOF, no només sigui estable en aigua líquida a temperatura ambient, sinó també a 90 °C durant més de dos mesos ", afegeix el Dr. Giner Planas.

“La determinació estructural i l’estudi de l’estabilitat del mCB-MOF-1 ha sigut crucial per a la recerca i desenvolupament d’aquest material”, explica el Dr. Eduardo Solano, científic de l’ALBA. Per això, s’ha utilitzat la difracció de monocristall a la línia de llum XALOC del Síncrotró ALBA, i experiments de dispersió de raigs X de gran angle (WAXS) a la línia NCD-SWEET de la mateixa instal·lació. “Els resultats obtinguts han demostrat que l’estructura cristal·lina és estable fins als 300 °C en buit dinàmic, fet que assegura l’aplicabilitat d’aquest MOF”, afegeix el Dr. Solano.

Aquest innovador compost té una aplicació molt clara i directa en el procés de generació de biocombustibles sostenibles, en particular del biobutanol, un nou competidor recent del bioetanol i que en realitat és més eficient, encara que més difícil de processar. El fet de facilitar la producció de biobutanol amb desenvolupaments com l’esmentat en aquest estudi, el converteix en una opció més viable, i això representa un altre pas endavant en l’ús de les energies verdes.

Article de referència:

**A Highly Water-Stable meta-Carborane-based Copper Metal-Organic Framework for Efficient High-Temperature Butanol Separation**

Lei Gan, Arunraj Chidambaram, Pol G. Fonquernie, Mark E. Light, Duane Choquesillo-Lazarte, Hongliang Huang, Eduardo Solano, Julio Fraile, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Jorge A. R. Navarro, Kyriakos C. Stylianou,\* José G. Planas\*

*J. Am. Chem. Soc.* 2020, accepted on 12 April 2020. Published on 27 April 2020. DOI: [10.1021/jacs.0c01008](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01008)

L’estudi està relacionat amb aquestes altres publicacions anteriors:

- *Angew Chem Int Ed Engl* 2016, 55, 16049-16053;
- *Crystal Growth & Design* 2017, 17, 846-857;
- *Advanced Materials* 2018, 30, 1800726

