

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA UPV-CSIC



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Transformación de biomasa en productos de química fina y biocarburantes mediante procesos sostenibles

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

OLALLA DE LA TORRE ALFARO

Dirigida por:

Dr. Michael Renz

Prof. Avelino Corma Canós

Valencia, 2013

Transformación de biomasa en productos de química fina y biocarburantes mediante procesos sostenibles

MEMORIA

Presentada por:

Olalla de la Torre Alfaro

Dirigida por:

Dr. Michael Renz

Prof. Avelino Corma Canós

Para optar al título de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA UPV-CSIC

Valencia, 2013

AGRADECIMIENTOS

La conclusión de la escritura de una tesis doctoral supone el fin de una larga etapa a la que uno dedica mucho esfuerzo y tiempo, pero siempre con la ilusión de aprender día tras día y con la satisfacción de saber que se está consiguiendo lo que en principio se antojaba imposible. En mi caso, además, la finalización de la tesis supone cerrar una de mis etapas más bonitas, que ha estado solapada durante los últimos años con mi trabajo en el Centro de Investigación de Cepsa. Así que en todo este tiempo son muchas las personas que me han ayudado con este trabajo, ya sea con su experiencia o con sus consejos y apoyo.

En primer lugar, agradecer al Profesor Avelino Corma, ex-director del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia y codirector de mi tesis doctoral, y al Profesor Miguel Ángel Miranda, director del ITQ, por haberme dado la oportunidad de trabajar en un centro puntero y de referencia como lo es éste, y en el que he podido formarme en el campo de la investigación. Al profesor Avelino Corma, además, por su confianza a lo largo de estos años.

No quiero dejar de mencionar al director de este trabajo, el Dr. Michael Renz, por su gran implicación en esta tesis, desde el principio hasta el final. Gracias a sus buenas ideas y a su accesibilidad, dentro y fuera del ITQ. Sin embargo, mi mayor agradecimiento es por su confianza y ayuda en la distancia, su cercanía y su esfuerzo por ayudarme en cualquier momento. Y lo más importante, por transmitirme y contagiarme la ilusión y la curiosidad por la investigación y por todos los consejos que de él me llevo.

Aunque mi estancia en el ITQ ha sido más corta de lo que imaginaba cuando entré por primera vez en él con una beca de verano y posteriormente con una beca predoctoral, he de agradecer a todas y cada una de las personas que trabajan en él, sin excepción, por haber formado parte, de una manera u otra, de este trabajo. A todo el personal investigador del centro por su ayuda y apoyo. Al personal de administración por facilitarme todos los trámites y a M^a Jesús y a Agustín. También, a toda la planta de caracterización, por su enorme

trabajo con el análisis de todos los materiales utilizados en esta tesis y, por supuesto, por dejarme “robar” nitrógeno líquido. A toda la segunda planta por los materiales que me han sintetizado, pues son la base de este trabajo, y en especial, a Amparo Moraleda, a la Dra. Susana Valencia y a la Dra. Maite Navarro, no sólo por la síntesis de los materiales sino también por su ayuda.

También quiero agradecer especialmente a Estefanía Ponce y Dirk Penno por su colaboración directa en muchas partes de esta tesis, desde el trabajo experimental a la discusión de los resultados, que han sido de mucha ayuda.

Sin embargo, no puedo olvidarme de todas las personas de la primera planta, con las que he convivido todos los días, me he cruzado por los pasillos una y otra vez y hemos compartido reactivos, material, equipos y preocupaciones. El laboratorio 1B1, con Pablo, Carmen y Laura, porque de ahí salían los mejores momentos del día... además de todo el material de vidrio. El laboratorio 1B2, donde estaban mis compañeros de cafés y de grandes ratos fuera del ITQ, Victoria, Javi, Juan y Fran. Y el laboratorio 1B3, con Borja y Karen. Por supuesto, no puedo pasar por alto a mis compañeros de laboratorio, porque son los responsables de que todos los días fuese a trabajar con ilusión. Por ello, muchas gracias a Sergio, por sus chistes; a Amparo, por su ayuda diaria; a Nastia y a Alex V. y, por supuesto, a Chelo, porque no imagino el laboratorio y mi tesis sin ella. Por eso, ¡muchas gracias por el tiempo que hemos compartido! A José Miguel, a Lina, a Rubén, a Susana, a Marvic y a Marcelo. Y a todos ellos por dejarme un sitio cada vez que volvía a Valencia desde Madrid para terminar mi parte experimental y hacerme la estancia tan fácil.

Por supuesto, no puedo olvidarme de Ana P., María Mifsud, Mireia, Paula, Abde, Ceci, Giacomo, Carlos, Alejandro y Antonio Chica. Gracias también a Antonio L., Ángel, Manolo y Pedro S., por todos sus consejos, ayuda, ánimos y las horas siempre cortas fuera del ITQ. A mis compañeros de Máster Andrés, Tere, Fran, Diego y Nacho. Y a Carmina, Alex K. (*vielen Dank!*), Eli, Clàudia, Gonzalo y Tania porque, aunque ya no estén en el ITQ, forman parte

de mi tesis y han protagonizado los mejores momentos de mi corta estancia en Valencia.

Por ello, gracias a todos, porque mi etapa en Valencia ha sido, sin duda, inolvidable.

No puedo terminar estos agradecimientos sin nombrar a todos mis compañeros que han formado parte en mi última etapa de esta tesis y, al mismo tiempo, de mis inicios en el mundo laboral de la empresa, a todos mis compañeros del Centro de Investigación de Cepsa en Madrid.

A Edu, Patri, Ana, Carmen, Natalia, Pilu, Nadia, Matías, Mar, Levón, Leo, Javi, Manu, Marta, Mariam, Asier, Andrés y Patri, mis amigos de Madrid y Alcalá.

A mis amigos Roberto, Suse, Fani, Eva, Sonia, María y Lucía por recordarme que, por muchos kilómetros que recorra, siempre tendré mi sitio en Elche. Gracias por reservarme siempre un hueco, aunque en estos últimos años os haya visto demasiado poco.

Pero mis mayores agradecimientos son para mi familia, por respetar, apoyar e impulsar todas mis decisiones y por animarme en todas las etapas que ha supuesto esta tesis. Agradecerles sus consejos y optimismo. A Noa, mi hermana, por todo, y porque con sus consejos tomar las decisiones es muy fácil. A Rubio, per la seua grandíssima ajuda amb aquesta tesi i amb el valencià. A mi padre, por recordarme día a día que no todo es tan difícil como yo lo veo, por su cariño y, por supuesto, por todos sus viajes a Madrid-Valencia-Elche. Y, aunque no entienda cómo puede gustarme la química, polo orgullo que sinte pola filla pequena y por haberme inculcado la ilusión de aprender día a día. Por hacerme sentir especial, ¡muchas gracias!

A mi familia

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL	17
1.1.1 Química Sostenible	17
1.1.2 Catálisis	22
1.1.2.1 Zeolitas	25
1.1.2.2 Materiales mesoporosos: MCM-41	40
1.1.2.3 Materiales MOF	42
1.1.2.4 Resinas	46
1.1.3 Biomasa y biorrefinerías	48
2. OBJETIVOS	57
3. FRAGANCIAS	63
3.1 INTRODUCCIÓN	65
3.1.1 Química Fina y la industria de fragancias	65
3.1.2 Catalizadores en la industria de Química Fina	70
3.1.3 Terpenos como materia prima: β -pineno (1)	73
3.1.4 Obtención y reordenamiento del epóxido de β -pineno (2)	77
3.1.5 Obtención de mirtanal (3)	81
3.1.6 Posibles estructuras y características de materiales que pueden emplearse como catalizadores sólidos para la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno en mirtanal (3)	87
3.1.6.1 Zeolitas	88
3.1.6.2 Materiales MOF	91
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	95
3.2.1 Preparación del epóxido de β -pineno (2) a partir de β -pineno (1)	95
3.2.2 Transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en reactores de tanque agitado	97
3.2.2.1 Estudio de la actividad catalítica de diferentes materiales para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (2) y optimización de las condiciones de reacción	97
3.2.2.2 Selección del catalizador para la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en reactores de tanque agitado	106

3.2.2.3	<i>Estudio de la estabilidad y posibilidad de reuso de Zr-Beta en la transformación del epóxido de β-pineno (2) en mirtanal en reactores de tanque agitado</i>	118
3.2.2.4	<i>Transformación del epóxido de β-pineno (2) en mirtanal (3) en un reactor de lecho fijo con flujo continuo</i>	123
3.2.2.5	<i>Aislamiento y purificación por destilación de mirtanal (3) resultante de la reacción de transposición del epóxido de β-pineno (2)</i>	129
3.3	CONCLUSIONES	129
3.4	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	132
3.4.1	Reactivos de partida y catalizadores empleados	132
3.4.2	Técnicas de caracterización y análisis de los compuestos obtenidos	133
3.4.3	Preparación del epóxido de β -pineno (2)	134
3.4.4	Reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (2) para obtener mirtanal (3)	137
4.	BIOCOMBUSTIBLES	143
4.1.	INTRODUCCIÓN	145
4.1.1	Combustibles fósiles	145
4.1.2	Biocombustibles	151
4.1.3	Procesos de obtención de biocombustible líquido a partir de biomasa	165
4.1.3.1	<i>Obtención de combustible líquido a partir de disoluciones acuosas de azúcares y alcoholes</i>	165
4.1.3.2	<i>Obtención de combustible líquido a partir de ácido levulínico: Ruta C₉</i>	171
4.1.3.3	<i>Obtención de queroseno a partir de ácido levulínico vía γ-valerolactona (GVL): Ruta C₄</i>	174
4.1.3.4	<i>Obtención de combustible líquido tipo éster a partir de ácido valérico</i>	176
4.1.3.5	<i>Síntesis de polifurilalcanos</i>	177
4.1.4	Furfural como molécula plataforma para obtener biocombustibles a partir de biomasa	181
4.1.5	Obtención de 5-metilfurfural (9) como molécula plataforma para obtener biocombustibles a partir de biomasa	188
4.1.6	Uso y adaptación de compuestos furánicos para obtener biocombustibles	190

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	193
4.2.1 Diseño y descripción del "Proceso Sylvan"	193
4.2.1.1 Etapa de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) con compuestos carbonílicos	198
4.2.1.2 Etapa de hidrodeshidrogenación del precursor difuránico	199
4.2.2 Síntesis del precursor furánico	200
4.2.2.1 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con butanal (6a)	201
4.2.2.2 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) y 4-oxopentanal (11) (reacción de trimerización de Sylvan)	234
4.2.2.3 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) y 5-metilfurfural (9)	254
4.2.2.4 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con aldehídos alifáticos	259
4.2.2.5 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con cetonas	263
4.2.2.6 Discusión de resultados	279
4.2.3 Reacción de hidrodeshidrogenación del precursor furánico	284
4.2.3.1 Hidrodeshidrogenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a)	286
4.2.3.2 Hidrodeshidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (12)	293
4.2.3.3 Hidrodeshidrogenación de diferentes precursores de diesel	301
4.2.3.4 Mecanismo de hidrodeshidrogenación	310
4.2.3.5 Propiedades del diesel obtenido en el "Proceso Sylvan"	327
4.2.3.6 Integración del "Proceso Sylvan" en una biorrefinería	331
4.3. CONCLUSIONES	334
4.4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	339
4.4.1 Reactivos de partida y catalizadores empleados	339
4.4.2 Técnicas de caracterización y análisis de los compuestos obtenidos	340
4.4.3 Reacción de hidroxialquilación/alquilación	342
4.4.3.1 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con butanal (6a)	342
4.4.3.2 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con 4-oxopentanal (11) (reacción de trimerización de Sylvan)	347

4.4.3.3	<i>Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con 5-metilfurfural (9)</i>	354
4.4.3.4	<i>Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con aldehídos alifáticos</i>	356
4.4.3.5	<i>Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) con cetonas</i>	364
4.4.4	Reacción de hidrodeshidrogenación del precursor furánico	375
4.4.4.1	<i>Procedimiento general para la preparación de los catalizadores empleados en la reacción de hidrodeshidrogenación</i>	375
4.4.4.2	<i>Puesta a punto y procedimiento del reactor de lecho fijo de flujo continuo para la etapa de hidrodeshidrogenación</i>	376
4.4.4.3	<i>Procedimiento general para el estudio de la reacción de hidrodeshidrogenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (10a)</i>	383
4.4.4.4	<i>Procedimiento general para el estudio de la reacción de hidrodeshidrogenación de 5,5'-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12)</i>	384
4.4.4.5	<i>Procedimiento general para el estudio de la reacción de hidrodeshidrogenación de diferentes precursores de diesel</i>	385
4.4.4.6	<i>Mecanismo de hidrodeshidrogenación</i>	386
5.	BIBLIOGRAFÍA	393
6.	ANEXOS	403
	Anexo I. Numeración y nomenclatura de los compuestos	403
	Anexo II. Índice de Tablas	411
	Anexo III. Índice de Esquemas	416
	Anexo IV. Índice de Figuras	423
	Anexo V. Índice de abreviaturas y acrónimos	435
7.	RESUMEN, RESUM, ABSTRACT	439
8.	PUBLICACIONES Y PATENTES	443



Capítulo 1

/INTRODUCCIÓN/

1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.1 Química Sostenible

La importancia de la industria química en la sociedad actual se debe a que este sector se ocupa de la transformación de todas las materias primas, naturales o sintéticas, en otros compuestos para satisfacer las necesidades de las personas. Desde sus orígenes ha generado enormes cantidades de residuos muy dañinos para el medio ambiente, pero la cada vez más estricta legislación medioambiental ha impuesto a este sector la necesidad de desarrollar procedimientos más limpios para la producción de compuestos químicos, carburantes o cualquier otro tipo de producto. De hecho, la minimización de los desechos generados se ha convertido en un factor imprescindible a considerar a la hora de diseñar cualquier proceso. Las normativas actuales exigen el empleo de tecnologías que reduzcan o, preferiblemente, eliminen la generación de residuos evitando tanto el uso de reactivos tóxicos como peligrosos^[1].

La Química Verde es una disciplina que surge hace 20 años con el fin de reducir y/o eliminar el impacto adverso que la manipulación de compuestos químicos y su uso provocan sobre el medio ambiente^[2]. De ahí surge el concepto de Química Sostenible, que se basa en el diseño de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas. Junto a esta definición, Sheldon introduce una nueva forma de cuantificar la formación de subproductos en los procesos químicos a través del **factor E**^[3], definido como:

$$E = (\text{Kg de residuo} / \text{Kg de producto})$$

Figura 1.1. Definición de factor E.

Éste hace referencia a la cantidad de residuos generados en una reacción respecto a la cantidad de producto obtenido en el proceso y es una herramienta muy útil para una rápida evaluación de la cantidad de residuos generados. Estos residuos se definen como cualquier producto generado en un proceso determinado excepto el producto deseado. Principalmente los residuos generados en los procesos químicos son sales inorgánicas, como cloruro de sodio, sulfato de sodio y sulfato amónico, formados en la reacción o en las siguientes etapas de neutralización. También derivados de reactivos inorgánicos en procesos estequiométricos, como pueden ser los oxidantes metálicos^[1].

En la Tabla 1.1 se observa el factor E de diferentes industrias químicas así como el volumen de producto generado en cada una de ellas. El gran incremento del factor E en la industria de Química Fina y Farmacéutica se debe al gran número de etapas de sus síntesis y al uso de cantidades estequiométricas de reactivos en lugar de rutas catalíticas.

Tabla 1.1. Factor E y volumen de producción de diferentes tipos de industrias químicas^[3].

Industria	Toneladas de producto	Factor E
Refino de petróleo	$10^6 - 10^8$	< 0.1
Productos químicos en grandes cantidades	$10^4 - 10^6$	< 1 - 5
Química Fina	$10^2 - 10^4$	5 - > 50
Química Farmacéutica	$10 - 10^3$	25 - >100

El factor E está muy relacionado con el concepto de **Eficiencia Atómica** (Economía atómica), introducido por Trost^[4]. Este concepto es una herramienta muy útil para evaluar la cantidad de residuo generado en la obtención de un determinado producto. La Eficiencia Atómica se calcula dividiendo el peso molecular del producto deseado entre la suma total de los pesos moleculares de todas las sustancias producidas en la ecuación estequiométrica de la reacción. Por tanto, existe una gran diferencia entre el concepto de factor E y el de Eficiencia Atómica. Mientras el factor E considera como fuentes de residuos los disolventes, la cantidad de catalizador empleado, el exceso de reactivos usado o los productos no deseados que no están incluidos en la estequiometría de la reacción, la Economía Atómica cuantifica exclusivamente los productos generados estequiométricamente en la reacción. Por ello, es muy importante considerar el factor E, pues estas fuentes de residuos adicionales dominan la cantidad total de residuo generado en un proceso industrial actual.

Para englobar todas las ideas que propone la Química Sostenible Paul Anastas y John Warner introdujeron los 12 Principios de la Química Sostenible en 1998, que se enumeran a continuación:

1. Es mejor **prevenir** la contaminación que tratar o eliminar la contaminación después de formarse.

2. Las **materias primas** han de ser renovables y no consumibles siempre que sea técnica y económicamente viable.
3. Evitar la **formación de derivados**, tales como los grupos bloqueantes, la protección/desprotección o la modificación temporal de procesos físicos o químicos.
4. Los productos químicos deben ser diseñados de una forma tal que, una vez cumplida su función, no persistan en el medio ambiente, transformándose en productos inocuos de degradación, es decir, en **productos biodegradables**.
5. Siempre que sea posible, los **métodos de síntesis** deben diseñarse para usar y generar sustancias que tengan poco o ninguna toxicidad para el ser humano y el medio ambiente.
6. Los **reactivos catalíticos**, tan selectivos como sea posible, son preferibles a los reactivos estequiométricos.
7. Deben tenerse en cuenta los **requerimientos energéticos**, tanto en su impacto económico como medioambiental, siendo minimizados en ambos casos. Asimismo, deben programarse métodos que operen a temperatura y presión ambientales.
8. Desarrollar **metodologías analíticas** que permitan monitorizar y controlar *a priori* y en tiempo real la formación de sustancias nocivas.
9. El empleo de **sustancias auxiliares** (disolventes, agentes de separación...) debe evitarse. En el caso de emplearse, deben ser inocuas.

10. Los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales usados en el producto final, minimizando así los subproductos generados y aumentando la **economía atómica** del proceso.
11. Los **productos químicos** deben diseñarse para preservar la eficacia en su función al mismo tiempo que se reduce la toxicidad.
12. Las sustancias empleadas en los procesos químicos se elegirán de forma que se minimice el **riesgo de accidentes químicos**, incluyendo las emanaciones, las explosiones y los incendios.

Según todo lo anterior, un proceso será sostenible cuando los productos empleados y la transformación por la que se obtiene el compuesto final deseado no son medioambientalmente dañinos, es decir, procesos donde se reduzca o elimine el uso y producción de sustancias peligrosas^[5].

Muchas disciplinas químicas ya están adoptando los principios que establece la Química Sostenible. La química orgánica, por ejemplo, centra sus investigaciones en el desarrollo de métodos de síntesis más sostenibles, que incluyen desde la fabricación de productos farmacéuticos hasta la producción de tintes. La química organometálica e inorgánica incluye las aproximaciones de la Química Verde en la fabricación de nuevos catalizadores y sistemas de energía. La química de los polímeros ha introducido nuevos materiales, secuencias sintéticas y métodos de procesamiento que han sido desarrollados siguiendo procedimientos que se englobaban también dentro de la Química Verde^[6].

1.1.2 Catálisis

Para lograr los objetivos que exige la Química Sostenible la catálisis es una herramienta muy útil. La velocidad de una reacción depende de diversos factores, tales como la concentración de reactivos presentes en el medio de reacción, la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso o el tipo de disolvente. Sin embargo, también es posible modificar esta velocidad de reacción añadiendo un catalizador. Éste es una sustancia que aumenta la velocidad sin ser consumido en el proceso. El catalizador permite un nuevo camino desde los reactivos hasta los productos de reacción con un estado de transición de menor energía que en ausencia de éste, afectando por igual a la velocidad directa e inversa del proceso ya que no se modifica el valor de la constante de equilibrio^[7].

El efecto de los catalizadores suele ser muy importante ya que pequeñas cantidades aceleran considerablemente la velocidad dirigiéndola, en muchos casos, hacia la formación de un producto concreto. Por tanto, es posible aumentar la selectividad de un producto determinado adicionando el catalizador adecuado para el proceso que se desea desarrollar. Esta selectividad permite el máximo aprovechamiento de los recursos y materias primas empleadas en la reacción, a la vez que se disminuyen los residuos generados en el proceso y se minimiza el factor E, definido en el apartado 1.1.1.

El catalizador, sin embargo, se puede alterar químicamente al reaccionar con impurezas o los mismos productos de reacción o degradarse, y por ello es común recuperarlo como una especie diferente. En ocasiones no es posible esta recuperación, por ejemplo en catálisis homogénea, como se verá más adelante. Otras veces se puede recuperar inalterado pero su estado físico puede haber sufrido modificaciones de forma que el catalizador pierde su

actividad con el tiempo. Este último aspecto ocurre tanto en catálisis homogénea como en procesos heterogéneos. Se distinguen, por tanto, dos tipos de catálisis, la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea^[7].

En **catálisis homogénea** el catalizador y los reactivos están en una misma fase, generalmente líquida, aunque también puede ser gaseosa o sólida^[7].

En **catálisis heterogénea** el catalizador está en una fase diferente al sistema reactivo. En este trabajo se empleará una fase líquida y un catalizador sólido cuando se lleve a cabo un proceso con catalizadores heterogéneos. Por tanto, en este caso las interacciones se producen sobre la superficie sólida en los centros activos del catalizador^[7].

La catálisis heterogénea es la que más interés despierta actualmente debido al gran número de ventajas que presenta frente a la homogénea a la hora de diseñar procesos verdes y sostenibles con el entorno^[8]. En el caso de los catalizadores solubles destacan los problemas asociados con el manejo y la seguridad de los ácidos minerales debido a su corrosividad^[9]. Además, cuando la catálisis es homogénea se requiere una etapa adicional, posterior a la finalización de la reacción y previa a la separación de la mezcla de reacción y aislamiento del producto, para poder eliminar el catalizador. En esta etapa normalmente se descompone el material soluble, resultando imposible su reúso y produciendo, además, residuos formados por sales inorgánicas disueltas en agua que pueden resultar tóxicas o dañinas para el medio ambiente. En catálisis heterogénea, la separación de un catalizador sólido del medio de reacción líquido se lleva a cabo por filtración o centrifugación, pudiendo así reusar el material al no haberse modificado sus propiedades en esta etapa de separación. Por otra parte, los catalizadores son materiales con

una composición característica que generalmente contienen componentes caros, por lo que su utilización supone una contribución importante en la economía del proceso. La posibilidad de reutilizar los catalizadores mejora de forma considerable la economía de la transformación y el precio del producto final. Por último, en la mayoría de los casos se requieren cantidades estequiométricas de reactivo para poder neutralizar el catalizador soluble del medio, en todo caso, siempre en cantidades superiores a las catalíticas, lo que supone un gasto excesivo de reactivos que serían innecesarios cuando se emplean catalizadores sólidos. Todos estos aspectos contradicen los principios que establece la Química Sostenible. Otra ventaja adicional de los materiales sólidos frente a los homogéneos es su estabilidad a temperaturas elevadas en la mayor parte de los casos^[10].

Los materiales sólidos que pueden emplearse como catalizadores se clasifican en función de su tamaño de poro (Tabla 1.2). La clasificación propuesta por la IUPAC los divide de la siguiente manera:

Tabla 1.2. Clasificación de los materiales sólidos en función de su tamaño de poro según la IUPAC^[10].

Material	Diámetro de poro [Å]
Microporoso	< 20
Mesoporoso	> 20 hasta < 500
Macroporoso	>500

Entre los catalizadores sólidos los más utilizados, tanto en volumen como en número de procesos comerciales, son los sólidos ácidos y, dentro de ellos, los más usados son los materiales amorfos, como los óxidos mixtos de sílice y alúmina, que se definirán a continuación. Estos sólidos amorfos se caracterizan por presentar poros con formas irregulares y por tener una fuerza

ácida no uniforme. La acidez de estos materiales se obtiene cuando el aluminio presente en la estructura sustituye a átomos de silicio presentes en la red, creando así vacantes aniónicas, con densidad de carga negativa, que deben ser compensadas por cationes. Cuando este catión es un protón, el material es un sólido ácido (apartado 1.1.2.1). Sin embargo, los procesos más selectivos se obtienen cuando se emplean aluminosilicatos con centros activos uniformes, es decir, aislados, bien definidos y con la misma fortaleza ácida. Estos materiales, a diferencia de los anteriores, presentan estructuras cristalinas ordenadas. Las zeolitas ácidas son un ejemplo y constituyen un grupo de catalizadores ácidos con centros aislados y bien definidos cuya fuerza ácida es bastante uniforme. Por ello, las zeolitas son materiales superiores a los catalizadores ácidos amorfos en lo que a fortaleza ácida se refiere, pues estos últimos tienen centros ácidos más fuertes^[10]. A continuación se describirán los catalizadores de interés en esta memoria.

1.1.2.1 Zeolitas

En catálisis, los materiales cuyos centros activos están aislados y bien definidos son los que mejores resultados aportan en lo que a actividad y selectividad se refiere. Por ello, en el estudio y desarrollo de catalizadores sólidos se buscan materiales que cumplan con estas características para que puedan combinarse ambas propiedades. Entre ellas, son las zeolitas las que han resultado ser materiales idóneos para muchos tipos de reacciones diferentes, desde procesos que necesitan una catálisis ácida o básica hasta reacciones redox.

Las zeolitas son silicatos o aluminosilicatos cristalinos microporosos formados por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos a través de los átomos de oxígeno de sus vértices, dando lugar a una red tridimensional que contiene

canales y cavidades de dimensiones moleculares en una, dos o tres direcciones. Este sistema de canales internos y cavidades se genera a partir de las diferentes maneras por las cuales los tetraedros de Si y Al pueden unirse^[11].

Las aperturas de estos canales y cavidades vienen definidas por el número de tetraedros de sílice o aluminio que conforman los anillos (Tabla 1.3). Así, pueden distinguirse cavidades delimitadas por tetraedros de 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18 e incluso más átomos, dando lugar a zeolitas de poro pequeño, medio, grande y ultra-grande. También pueden ser sintetizadas estructuras cristalinas de tipo zeolítico conteniendo átomos de metales de transición coordinados con Si, Al o P. Según el tamaño de poro de la zeolita, se clasifican de la siguiente manera:

Tabla 1.3. Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro.

Tamaño de poro	Diámetro de poro [Å]	Tetraedros que conforman los anillos
Pequeño	> 3.5 hasta < 4.5	menos de 10 miembros
Medio	> 4.5 hasta < 6	10 y 11 miembros
Grande	> 6 hasta < 8	12 miembros
Ultra-grande	> 8	más de 12 miembros

Debido a las características tan particulares de dimensiones y formas de los poros de las zeolitas, éstas constituyen un grupo de materiales sólidos muy interesantes para ser utilizadas como catalizadores heterogéneos. Los microporos definidos por su estructura tridimensional permiten que puedan actuar como canales durante la reacción. Además, debido a las dimensiones de poro tan bien definidas y regulares, las zeolitas pueden discriminar entre reactivos y productos por su tamaño y forma cuando éstos presentan diferencias significativas de difusión a través del sistema de canales. Esta selectividad de forma permite distinguir caminos de reacción ya que también

discrimina etapas de transición al no ser suficiente el tamaño del poro para determinados intermedios.

Las zeolitas poseen también otras características que hace que sean un conjunto de materiales sólidos idóneos para llevar a cabo transformaciones químicas. En general, son materiales polares debido a la presencia de cationes fuera de su estructura para compensar las cargas negativas en la red creadas por la incorporación del aluminio en ella. Dependiendo de este número de cargas cambia la polaridad de la zeolita y pueden ser más o menos selectivas a la hora de adsorber moléculas. Por otra parte, los adsorbatos discriminan entre unos centros activos y otros debido a la geometría de los poros. Esta última característica permite que la selectividad a determinados productos o intermedios sea mayor^[12].

Las zeolitas pueden también sintetizarse con un tamaño de cristal en el rango de la nanocrystalinidad. En los materiales nanocrystalinos la proporción de átomos en la superficie cristalina, o cerca de ella, tienen propiedades muy diferentes comparadas con las de los átomos en la parte interna del cristal ya que la disposición ordenada de los átomos termina en la superficie cristalina. Además, sus propiedades fisicoquímicas cambian sistemáticamente con el tamaño del cristal y se van aproximando a las del sólido extendido a medida que aumenta este tamaño^[13].

En lo que se refiere a los centros activos de una zeolita (Figura 1.2), su naturaleza puede ser muy variada. Éstos pueden tener un carácter ácido, básico o redox. Entre las tres propiedades, la más interesante para esta tesis doctoral es la acidez y puede distinguirse entre dos tipos: acidez tipo Brønsted y acidez tipo Lewis. En el primero de los casos existe una transferencia de protones donde el ácido es una molécula capaz de cederlos. Por otro lado, una molécula

es ácido de Lewis cuando puede aceptar un par de electrones, es decir, en este caso existe una transferencia de densidad electrónica.

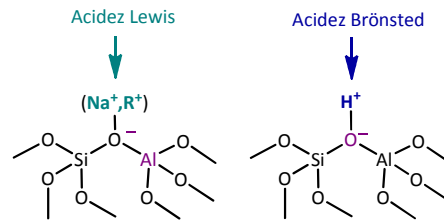


Figura 1.2. Naturaleza de los centros ácidos en una zeolita.

Los **centros ácidos tipo Brønsted** son generados en la superficie de la zeolita cuando especies de Si^{4+} son isomórficamente sustituidas por un catión metálico trivalente, como por ejemplo Al^{3+} (Figura 1.3). A mayor número de cationes de Al^{3+} , más centros tipo Brønsted tiene la red de la zeolita. Esta sustitución crea cargas negativas en la red que pueden ser compensadas por protones. La densidad de carga sobre cada uno de ellos varía con la cantidad de aluminio en la red, es decir, con la relación Si/Al. En una zeolita no puede haber aluminio en la primera esfera de coordinación ya que existirían repulsiones de carga entre los dos aluminios. En la segunda esfera de coordinación, por el contrario, sí puede haber cationes Al^{3+} . Al disminuir la relación Si/Al, es decir, al aumentar el contenido de aluminio de la red, la densidad de carga sobre el protón disminuye. Esta última hace referencia a la fortaleza de los centros Brønsted, por lo que no todos los centros ácidos tienen la misma fuerza. Ésta varía en función del número total de átomos de aluminio localizados en torno al átomo de aluminio de la primera capa que confiere a la zeolita el centro ácido (Figura 1.2). Así, un tetraedro de aluminio totalmente aislado, sin ningún otro átomo de aluminio próximo en esta primera capa, tiene la mayor fuerza ácida tipo Brønsted de la red. Puede concluirse por tanto que la relación Si/Al

presente en el entramado tridimensional determinará, además del número total de centros ácidos de la zeolita, la fortaleza de los mismos.

La relación Si/Al viene determinada por los tratamientos que han sido realizados durante la síntesis de la zeolita, las relaciones de los elementos en el gel de síntesis o en tratamientos post-síntesis. Aquellas reacciones en las que se requiere una fuerza ácida baja para ser catalizadas, las zeolitas deben tener también bajas relaciones Si/Al en la red, es decir, un gran número de centros pero con baja fuerza ácida. Por el contrario, cuando una reacción necesita una acidez fuerte se necesitan centros ácidos de aluminio aislados, es decir, altas relaciones Si/Al con al menos dos átomos de silicio en todas las direcciones.

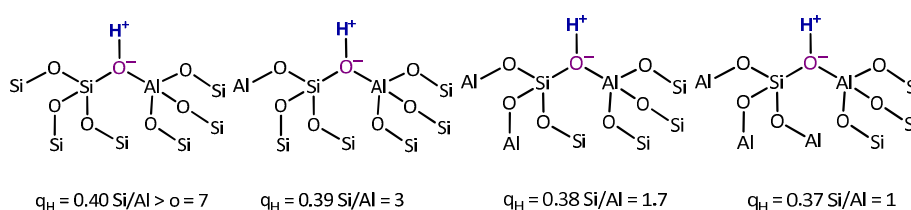


Figura 1.3. Influencia de la relación Si/Al sobre la densidad de carga del protón de una zeolita (centro ácido Brønsted).

Es posible obtener materiales con **acidez tipo Lewis** mediante la incorporación de aluminio extrarred en tratamientos post-síntesis. También a partir de la incorporación isomórfica de metales tetravalentes, tales como titanio^[14], estaño^[15] o zirconio^[16] o pentavalentes, como es el caso del niobio y el tántalo^[17].

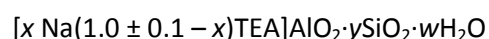
La actividad catalítica de los ácidos Brønsted se correlacionaba con su fuerza ácida, es decir, con su habilidad para formar aductos ácido-base a través de la transferencia protónica. En los catalizadores que presentan acidez tipo Lewis la interacción no puede ser descrita únicamente por una transferencia

electrónica. La naturaleza y la fuerza de una interacción entre un ácido de Lewis y una base de Lewis puede depender de muchos parámetros, entre los que destacan la fuerza ácida, medida en este caso como la energía del orbital molecular más bajo en energía no ocupado del ácido (LUMO) y el orbital molecular ocupado más alto de la base (HOMO), la retrodonación de densidad electrónica desde el ácido de Lewis a los orbitales vacíos de la base, o a cambios en los niveles electrónicos de los centros activos. La variedad de factores que pueden influir en las interacciones entre ácidos y bases de Lewis es la razón por la que los catalizadores que presentan acidez de Lewis son adecuados para un determinado tipo de reacciones pero no muestran actividad alguna en otras^[18].

Como se ha comentado, existen muchos tipos de zeolitas en función de su tamaño de poro, de su sistema de canales o de su estructura.

Las **zeolitas Beta** tienen una estructura tipo BEA y presentan dos tipos de canales diferentes delimitados por anillos de 12 miembros que intersecan en el espacio (Figura 1.4)^[19]. Las dimensiones de los poros de una zeolita Beta son 6.5 x 7.6 Å, encontrándose los canales de mayor tamaño en una sola dimensión y más pequeños en las otras dos dimensiones del espacio^[10].

La fórmula empírica de una zeolita Beta sin calcinar es:



donde x es al menos 1, y es mayor de 5 pero menos de 100, w es aproximadamente 4 y TEA representa al catión tetraetilamonio, pues la zeolita Beta se forma por cristalización de una mezcla de reacción que contiene a este ion. El catión tetraetilamonio es un ion orgánico cuya función es la de actuar como agente director de estructura en la síntesis. Ésta puede realizarse en un

medio que contenga iones fluoruro (F^-) o en medios que contengan aniones hidroxilo (OH^-) como mineralizadores. Ambas síntesis pueden llevarse a cabo en presencia o en ausencia de aluminio, por lo que es posible obtener cuatro tipos diferentes de zeolitas Beta: con y sin aluminio sintetizadas en medio básico, OH^- , o en medio fluoruro, F^- .

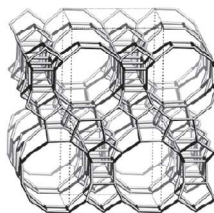


Figura 1.4. Poros de una zeolita Beta.

En ambos métodos se obtienen zeolitas con diferentes grados de polaridades. Cuando el material es polar es hidrófilo y cuando la zeolita es apolar se trata de un catalizador hidrófobo. Esta diferencia viene dada por la relación Si/Al y por la concentración de enlaces Si–OH presentes en la superficie de la red tridimensional. Así, la zeolita Beta pura sílice (únicamente formada por tetraedros SiO_4) sintetizada en medio fluoruro es un material completamente hidrófobo debido a los pocos defectos que presenta y, por tanto, pocos grupos SiOH. La incorporación de otro tipo de metales en su estructura puede aumentar su hidrofiliidad, como por ejemplo los metales con valencia tres, ya que se generan cargas negativas en la red. Lo mismo ocurre cuando la síntesis se lleva a cabo en medio alcalino, pues en este caso el material contiene más grupos SiOH.

En general, si lo que se desea es incorporar algún tipo de metal a la red de la zeolita tipo Beta para obtener centros activos con unas características particulares, los mejores resultados se obtienen trabajando en medio fluoruro

pues las posibilidades de que éste se coordine son mayores que cuando el catalizador es preparado en medio básico. Se debe a que al trabajar en medio fluoruro se garantiza la disponibilidad de los precursores del metal durante toda la síntesis. En medio básico, por el contrario, muchos materiales precipitan en forma de sus óxidos y deben ser disueltos para poder reincorporarlos a la red de la zeolita.

Existe la posibilidad de sintetizar las zeolitas Beta en ausencia prácticamente de aluminio. De esta forma se obtienen materiales con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la red extremadamente alta que puede alcanzar valores comprendidos entre 10 y 100 e incluso ser superior a 150.

Al finalizar la síntesis, las zeolitas Beta deben ser calcinadas a 580 °C. Tras este proceso, las muestras obtenidas en medio F^- mantienen su cristalinidad mejor que las sintetizadas en medio básico después de realizar esta operación. Esta propiedad es debida a que las muestras sintetizadas en medio F^- producen normalmente mayores tamaños de cristal, aspecto que ha sido relacionado con el mayor poder mineralizador del anión F^- comparado con el OH^- , causando una menor saturación y menores velocidades de nucleación. El tamaño de cristal es un parámetro importante en catálisis y, cuando existen problemas difusionales es conveniente usar un tamaño de cristal menor. El volumen del microporo también es menor para mayores contenidos de aluminio, característica que puede ser debida a la disminución en la cristalinidad tras la calcinación^[19].

Una forma de obtener centros ácidos Lewis en la estructura de las zeolitas Beta es la incorporación de metales tetraédricamente coordinados, conceptos ya descritos en apartados anteriores. De esta forma se generan centros aislados y bien definidos en el material y la zeolita adquiere

propiedades completamente diferentes a las de otros materiales que contienen el mismo metal. Entre los cationes más interesantes para esta tesis doctoral destacan los de titanio, zirconio, estaño, niobio, tántalo y germanio a zeolitas cuya estructura es la Beta, denominándose por tanto, Ti-, Zr-, Sn-, Nb-, Ta- y Ge-Beta^[20].

La síntesis de la zeolita Beta conteniendo cualquiera de los metales citados anteriormente se hace a partir de geles con la siguiente composición:



donde x varía entre 0.01 y 0.02 e y oscila entre los valores 4 y 7. Se obtienen así los materiales antes mencionados pero cada uno con diferentes propiedades ácidas que dependen del metal incorporado.

Cuando el **titanio** es incorporado en el interior de la estructura de la zeolita Beta en medio fluoruro ésta mantiene su estructura tridimensional a la vez que un interior hidrofóbico y libre de aluminio en coordinación tetraédrica^[21]. Este centro de titanio en la zeolita Beta tiene fuertes propiedades ácidas de Lewis^[21-23]. Si la zeolita Ti-Beta es sintetizada en medio fluoruro el material contiene una concentración de defectos de grupos silanoles inferior a su análogo Ti-Beta sintetizado en medio básico. Por ello, el primero resulta ser más activo y selectivo en la mayoría de las reacciones^[24].

El fuerte carácter hidrofóbico de la zeolita Ti-Beta es la razón por la que se adsorben preferentemente moléculas poco polares. Por ello, aunque en todos los procesos donde se empleen zeolitas como catalizadores es esencial la elección del disolvente para alcanzar una alta actividad y selectividad, en el caso del Ti-Beta es, aún si cabe, más importante dado su carácter hidrofóbico. Así, debe garantizarse la presencia de todos los reactivos en el interior de la

zeolita, incluyendo también a los más polares. De igual forma, debe poder tener lugar la desorción de todos los productos polares implicados en el proceso^[25].

El **estaño**, al igual que el titanio, también se coordina tetraédricamente en la zeolita en posiciones cristalográficas de la red sustituyendo a átomos de silicio. De nuevo, cuando se sintetiza en medio fluoruro, presenta propiedades interesantes y diferentes a las de otros materiales en lo que se refiere a actividad catalítica. En este caso existen dos tipos de centros ácidos Lewis que se diferencian en su coordinación. En un tipo los centros de Sn están parcialmente hidrolizados en la red, de la forma $(-\text{Si}-\text{O}-)_3\text{Sn}-\text{OH}$), mientras que otros centros del metal están coordinados de la forma $(\text{Sn}(-\text{Si}-\text{O})_4)$, es decir, cada átomo de estaño está coordinado tetrédricamente a cuatro grupos silanoles. En los dos casos están tetraédricamente coordinados. Esta variabilidad de centros dota al material de propiedades interesantes para llevar a cabo determinadas reacciones. En concreto, los centros de estaño parcialmente hidrolizados permiten que se pueda trabajar en presencia de agua y son los que aportan mayor acidez Lewis al material^{[21], [26-28]}.

Es posible incorporar a la red de la zeolita Beta metales pentavalente como el **tántalo** y el **niobio**. Ambos metales introducen centros ácidos Lewis aislados en el material. De nuevo, la mayor incorporación de estos metales a la red se obtiene trabajando en medio fluoruro, consiguiendo un material de poro grande con estos metales formando parte de la estructura porosa y cristalina de las zeolitas. Los centros que se obtienen tienen fuerte acidez aunque es menor que la que presentan los materiales a los que se les ha incorporado estaño, titanio o zirconio. Tanto el tántalo como el niobio se introducen en la red en forma de cationes pentavalentes (Nb^{5+} y Ta^{5+}) y cada catión está tetracoordinado con tres grupos siloxanos y un enlace $\text{Nb}=\text{O}$ o $\text{Ta}=\text{O}$ ^[24].

El **zirconio**, por su parte, es un elemento muy utilizado en reacciones de diferente naturaleza por las características que adquiere el material cuando éste está en el interior de la red de la zeolita. Así, le confiere una acidez Lewis fuerte. El zirconio incorporado en la zeolita, además, puede ser manipulado sin necesidad de evitar la humedad del ambiente, lo que supone una ventaja frente a otros catalizadores con especies de zirconio que son sensibles a la humedad y que por tanto requieren activación previa para eliminar cualquier tipo de agua adsorbida en la superficie de sus poros. De nuevo, la zeolita Zr-Beta sintetizada en medio fluoruro es otro ejemplo de catalizador que se puede sintetizar con centros aislados y bien definidos con coordinación tetraédrica que actúan como centros ácidos de Lewis, características que se requieren para alcanzar altas selectividades en una reacción. En estas condiciones, es decir, en ausencia de aluminio y con un número muy reducido de defectos y grupos silanoles, el material es muy hidrofóbico y presenta una alta tolerancia al agua pues ésta no es adsorbida de forma irreversible en los centros ácidos Lewis de zirconio. Es muy común que la actividad de este catalizador se incremente tras su reactivación, propiedad que puede ser explicada por la apertura de algunos centros activos originalmente bloqueados por coque u otros compuestos^[30].

El **galio** forma parte de la red de la zeolita en forma de Ga^{3+} y sustituyendo a los cationes Si^{4+} , de igual forma que ocurría cuando el aluminio se incorporaba a la red de la zeolita. Las zeolitas en las que se ha incorporado este elemento en la red presentan tanto centros ácidos como básicos, lo que ha sido relacionado con la coexistencia de especies tanto tetraédricas como octaédricas en el material. Los átomos de Ga se incorporan inicialmente en posiciones de red de la zeolita y, tras la calcinación y deshidratación, algunos de ellos son recolocados desde posiciones de red de la zeolita hasta posiciones fuera de la red. Por otra parte, el carácter ácido de los centros Brönsted o

Lewis, depende de las posiciones del Ga^{3+} en el material, es decir, si se encuentra en posiciones de red o no^[20].

Otro tipo de zeolitas son **las zeolitas Y** (Figura 1.5), con una estructura tipo faujasita (FAU). Éstas presentan redes tridimensionales delimitadas por anillos de 12 átomos de silicio y tienen cavidades de poro grande, de tamaño 12 Å, que se enlaza con las unidades siguientes mediante un sistema tridimensional de canales de 7.4 Å, donde pueden llevarse a cabo reacciones donde estén involucradas moléculas orgánicas voluminosas. La zeolita Y presenta una relación Si/Al comprendida entre 2.5 y 3.5 y, al igual que la zeolita Beta, contiene mucho aluminio en la red. La cantidad de este aluminio en posiciones cristalográficas de la estructura depende del tipo de muestra^[30].

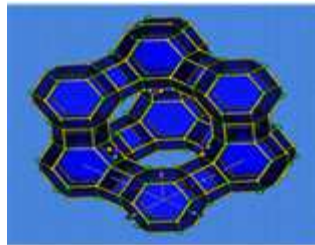


Figura 1.5. Estructura faujasita de la zeolita Y.

Generalmente las zeolitas Y se sintetizan a partir de una disolución amónica, obteniéndose en un primer paso la zeolita en la forma amónica. Calentando a alta temperatura se obtiene la zeolita Y en su forma ácida por liberación de NH_3 , quedando un protón como ion de compensación de carga. La zeolita Y en su forma ácida se representa como HY.

Sin embargo, esta zeolita Y que se obtiene por este procedimiento es muy inestable y debe eliminarse parcialmente el aluminio de la red mediante un proceso de desaluminización para aumentar la estabilidad. Existen dos

métodos para llevar a cabo esta desaluminización: uno en el que se modifica la estructura inicial de la zeolita y otro en el que ésta permanece inalterada. En el primero de ellos se elimina el aluminio que forma parte de la red con vapor de agua y a alta temperatura. Se genera así aluminio extrarred que no genera centros ácidos tipo Brönsted, si no centros con acidez Lewis. Además, se crean mesoporos secundarios debido a las altas temperaturas, que rompen la estructura inicial de la red. Esta zeolita Y se conoce como zeolita Y ultraestabilizada (USY) y contiene aluminio localizado en posiciones de red, pero también aluminio extrarred. Otra forma de desaluminizar la zeolita Y es mediante un proceso químico. En este último caso no se crean estructuras secundarias^[31].

A diferencia de las zeolitas con estructura tipo BEA y las zeolitas USY que están constituidas por anillos de 12 átomos de silicio, las **zeolitas ZSM-5** (Figura 1.6) presentan redes formadas por canales de dos tipos de poro medio, ambos delimitados por anillos de 10 átomos de silicio, y que intersecan perpendicularmente entre sí formando la red tridimensional característica de la zeolita ZSM-5. Las dimensiones de sus poros son de 5.4 y 5.1 Å^[10].

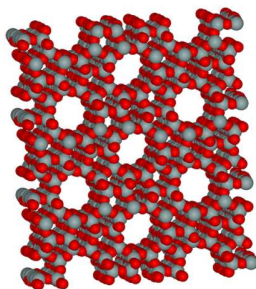
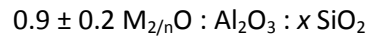


Figura 1.6. Estructura mordenita de la zeolita ZSM-5.

En cuanto a su composición, la más simple que puede presentar una zeolita con una estructura tipo ZSM-5, expresada en relaciones molares de los óxidos por los que está formada, es la que sigue:



donde M puede ser una mezcla de cationes tetraalquilamonio con grupos alquilo de 2 a 5 átomos de carbono o cationes metálicos alcalinos, especialmente sodio, y x es al menos 2, siendo n la valencia de los cationes. El metal alcalino original puede ser sustituido por otro ion mediante un proceso de intercambio iónico para obtener zeolitas con propiedades catalíticas especiales. Además, como en cualquier zeolita, cada sustitución de un silicio por un aluminio en la red genera un centro ácido Brønsted cuando la carga negativa generada es compensada por un protón, siendo la densidad de centros ácidos del material inversamente proporcional a la relación Si/Al. En este caso, la zeolita ZSM-5 se expresa como HZSM-5^[36].

Las **zeolitas ITQ-2** se engloban dentro del grupo de zeolitas deslaminadas, es decir, se preparan a partir de un precursor por deslaminación. Tienen una gran superficie externa (mayor de 800 m²/g) y una reducida microporosidad (0.009 cm³/g) y se caracterizan por presentar canales abiertos hacia el exterior de la estructura formando dos capas abiertas de 7 Å de diámetro y 8 Å de profundidad por donde pueden difundir libremente las moléculas (Figura 1.7 y Figura 1.8)^[33].

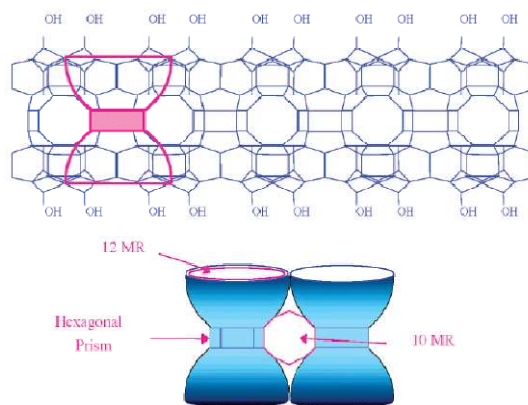


Figura 1.7. Estructura de las capas de la zeolita ITQ-2, formada por copas y canales^[33].

El material ITQ-2 se prepara a partir del precursor de MCM-22, por deslaminación de dicho precursor, seguida de una calcinación. En concreto, la zeolita ITQ-2 se forma a partir de las capas desordenadas, de forma que no pueden condensar para dar lugar a la estructura de la zeolita MCM-22. Además de las capas abiertas hacia el exterior características de esta zeolita, tiene también anillos de 10 miembros no conectados entre sí y canales entre las capas. La alta área superficial de ITQ-2, predominantemente externa, y su reducida microporosidad es muy similar a las propiedades del material MCM-41. No obstante, las láminas de la primera son cristalinas y contienen pequeñas cavidades, mientras que en las materiales MCM-41 existen canales mesoporosos.

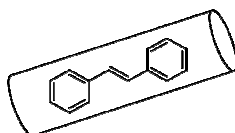


Figura 1.8. Forma de los canales de la zeolita ITQ-2.

1.1.2.2 *Materiales mesoporosos: MCM-41*

Las zeolitas se caracterizan por ser materiales sólidos cristalinos que presentan poros en el rango de los microporos, por lo que muchos sustratos orgánicos, que suelen ser muy voluminosos, no pueden acceder a este sistema de canales y cavidades. Existe otra familia de materiales porosos cuyos poros se encuentran en el rango de los mesoporos y que abre nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas^[34]. Estos materiales mesoestructurados se engloban dentro de la familia M41S. Todos ellos están formados por silicatos y están sintetizados a partir de agentes directores de estructuras basados en surfactantes catiónicos de tipo alquiltrimetilamonio. Entre los principales sólidos porosos de esta familia destacan los materiales MCM-41 (con canales monodireccionales y estructura hexagonal), MCM-48 (con estructura cúbica) y MCM-50 (con estructura laminar), siendo el material **MCM-41** es el material más estudiado^[35].

Las paredes silíceas de estos materiales mesoporosos no presentan ningún tipo de ordenación y se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de su síntesis. En esta síntesis se produce la hidrólisis del precursor de silicio seguida de una etapa de condensación. Esta condensación puede no ser completa de forma que queden átomos de silicio unidos a moléculas OH⁻, es decir, grupos silanol en las paredes. Por tanto, los materiales mesoestructurados se diferencian de las zeolitas en que las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílice que no tiene orden a nivel atómico, de modo que el orden de estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico).

En concreto, el material MCM-41, catalizador empleado en esta tesis doctoral, tiene una matriz hexagonal de mesoporos (Figura 1.9) y una alta área

superficial (alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) con una distribución de poro uniforme. Sus canales son unidireccionales, con dimensiones comprendidas entre 1.5 y 10 nm. Este material ha demostrado tener unas excelentes propiedades como soporte ya que en determinados procesos presenta actividades superiores y es más selectivo que los correspondientes materiales soportados en sílice amorfa, alúmina, o zeolitas. Estas ventajas se deben a la fácil difusión de las moléculas orgánicas voluminosas dentro y fuera de sus estructuras porosas (Figura 1.9)^[35].

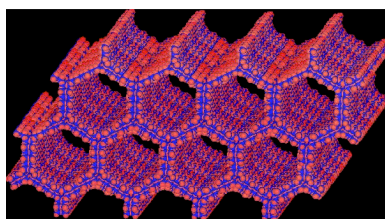


Figura 1.9. Estructura del material mesoporoso MCM-41.

Sin embargo, estos materiales porosos basados en sílice únicamente presentan acidez Brönsted procedente de los grupos silanoles y es una acidez muy débil. Al igual que las zeolitas, cationes trivalentes como Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} o Fe^{3+} pueden sustituir a los cationes tetravalentes de Si^{4+} de su pared mesoporosa y dejar cargada la estructura negativamente. Este exceso de carga negativa puede ser compensado con un protón u otro catión, que es el responsable de la acidez del material.

Existen diferencias significativas entre las zeolitas con iones metálicos en su estructura y los materiales mesoporosos con átomos de silicio sustituidos por estos mismos iones metálicos. Mientras que en la mayoría de las zeolitas las posiciones activas se encuentran todas expuestas sobre la pared interna de los canales y son accesibles a los sustratos que participan en la reacción, en los materiales mesoporosos una gran parte de dichas posiciones se encuentran

ocuidas en la pared siendo inaccesibles a los sustratos, diferencia que hace que su actividad catalítica sea muy diferente. Ésta será inferior en los materiales mesoporosos^[35].

1.1.2.3 *Materiales MOF*

Otro tipo de materiales que pueden ser empleados como catalizadores de diferentes reacciones químicas son los materiales **MOF**. Estos catalizadores sólidos son estructuras metálicas orgánicas (Metal Organic Frameworks, MOF) y se caracterizan por ser materiales porosos y cristalinos constituidos por átomos metálicos o asociaciones de átomos metálicos que ocupan posiciones dentro de la red cristalina coordinados con ligandos orgánicos. Estos iones metálicos presentes en la estructura pueden actuar como centros activos cuando tienen posiciones de coordinación disponibles, o bien pueden ser los ligandos orgánicos los centros donde tiene lugar la reacción catalítica, es decir, tanto ligandos orgánicos como iones metálicos pueden actuar como centros catalíticos. Por tanto, los materiales MOF pertenecen a la química de coordinación^[36-38].

En lo que a estructura se refiere, los materiales MOF se caracterizan por presentar poros de gran tamaño con dimensiones comprendidas entre 0.5 y 2.5 nm. Estos tamaños de poro permiten la transferencia de materia desde el exterior del cristal al interior del sólido, de forma que los centros internos están accesibles y se aumenta considerablemente el área superficial del material. Esta estructura abierta y porosa se forma gracias a la coordinación geométrica alrededor de los centros metálicos y a la orientación de los ligandos orgánicos^[40]. Dependiendo del metal que se utilice, el tamaño y la forma de los poros varía y, por tanto, pueden obtenerse diferentes propiedades en los materiales MOF. Esta capacidad de poder determinar la forma y tamaño de los

poros permite que se optimice el material para la aplicación catalítica específica para la que ha sido diseñado. Además de su alto contenido metálico, una de sus mayores ventajas es que los centros activos son idénticos debido a la alta cristalinidad de los materiales^[39].

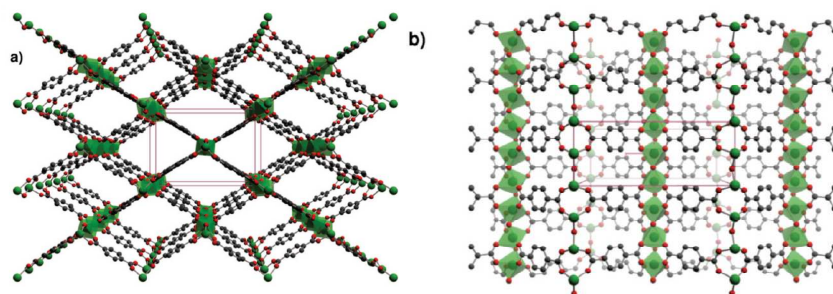


Figura 1.10. Ejemplo de la estructura de un material MOF (MIL-47)^[40].

La estructura porosa de estos materiales facilita y fomenta su empleo como catalizadores sólidos. La fuerte interacción que existe entre el metal y el ligando proporciona la estabilidad al sólido y estos grupos funcionales son incorporados de tal manera que las moléculas orgánicas puedan servir de conector entre dos o más centros metálicos^[41]. Los ligandos orgánicos más frecuentes en estos materiales son los carboxilatos, sulfonatos y fosfonatos o heteroátomos como nitrógeno o sulfuro, disponibles para integrar la coordinación del ion metálico. Entre estas moléculas orgánicas los más empleados son los anillos aromáticos ácidos policarboxílicos, tales como el ácido tereftálico, el ácido 4,4-bifenildicarboxílico y el ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico^[42-44].

Como ya se ha comentado, las múltiples aplicaciones que pueden tener los MOF derivan de la naturaleza híbrida de estos materiales, pues pueden adoptar diferentes estructuras debido a todas las combinaciones posibles entre

los diversos iones metálicos y los ligandos orgánicos. Entre estas aplicaciones destacan el intercambio iónico, la adsorción, los procesos de separación, la síntesis de productos farmacéuticos y la catálisis heterogénea, siendo esta última aplicación la de interés para esta memoria.

No obstante, estos materiales presentan limitaciones en cuanto a su estabilidad estructural y térmica, por lo que se consideran materiales intermedios entre las robustas zeolitas y las lábiles biomoléculas. Por otra parte, muchos MOFs están clasificados entre los materiales cristalinos con las densidades de estructura más bajas, es decir, con el número más pequeño de átomos por unidad de volumen, y mayores volúmenes de poro^[40].

Comparación entre materiales MOF y ZEOLITAS

Muchas de las propiedades de estos materiales MOF son comunes a las de las zeolitas (Figura 1.11). Así, los dos tipos de catalizadores son materiales cristalinos y la naturaleza de sus centros activos es la misma cuando es el metal el que actúa como responsable de la actividad catalítica en los materiales MOF^[40]. Sin embargo, existen también diferencias muy grandes respecto a las zeolitas (Figura 1.11). Entre ellas destacan la difusión de los reactivos en los poros del material debido a la diferente geometría de cada uno de ellos o las propiedades de adsorción. En el caso de las zeolitas, pueden existir limitaciones por difusión de reactivos y/o productos en el interior de sus poros dado el gran tamaño de las moléculas orgánicas y el pequeño tamaño de los poros. Así, los tamaños más grandes que se han encontrado en zeolitas pertenecen a aquellas constituidas por anillos de 12 átomos de silicio y tan sólo puede alcanzar 1 nm de diámetro. Por el contrario, como ya se ha dicho, los tamaños de poros de los materiales MOF están comprendidos entre los 0.5 y los 2.5 nm. Por ello, si se considera la gran área superficial y la alta porosidad de los materiales MOF así

como el hecho de que la estructura está formada por metales en posiciones fijas, los materiales MOF pueden tener ventajas sobre las zeolitas siempre y cuando las condiciones de reacción no perjudiquen la estructura. Además, los MOF tienen un mayor grado de flexibilidad de su estructura, adaptándola a la presencia de las moléculas que contienen en su interior. Sin embargo, en cuanto a actividad catalítica, presentan desventajas precisamente por su estructura. En muchos MOFs el ion metálico pertenece a la red, y por tanto, puede estar completamente saturado por coordinación de los ligandos orgánicos. En estos casos no existe actividad catalítica en los centros metálicos^[35].

Por otra parte, hay una mayor variedad de materiales MOF que de zeolitas ya que pueden ser sintetizados a partir de diversos centros metálicos combinados con múltiples ligandos orgánicos. En el caso de las zeolitas, los metales pueden ocupar posiciones tanto dentro de la red cristalográfica como fuera de ella. Cuando los metales están en posiciones de red, reemplazan a un átomo de silicio y la diferencia entre el radio iónico y las propiedades de los metales con respecto a los iones Si^{4+} dificultan su incorporación. Esta es la razón por la que sólo un pequeño número de metales puede ser introducido directamente durante la síntesis. Debido a la relativa baja estabilidad de algunos metales en las posiciones de red, además, el heteroátomo puede migrar desde estas posiciones cristalográficas a posiciones fuera de ella. Esta migración del heteroátomo formará normalmente algún óxido metálico en el interior de los microporos, lo que implica en muchos casos la reducción del área superficial y la pérdida de actividad catalítica de los centros activos. Por el contrario, los MOF combinan una alta área superficial y alta porosidad junto con una alta densidad de centros metálicos aislados que pueden ser estables en determinadas condiciones de reacción.

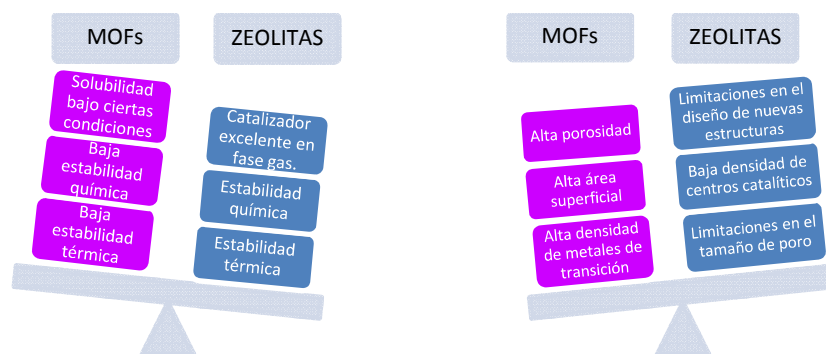


Figura 1.11. Comparación de las propiedades de los materiales MOF y las zeolitas.

Otras diferencias entre los materiales MOF y las zeolitas son las condiciones de síntesis y su composición. Los primeros son sintetizados bajo condiciones suaves y aunque los materiales MOF son materiales porosos cristalinos al igual que las zeolitas, no son catalizadores inorgánicos puros sino que pertenecen a los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Por tanto, es posible modificar tanto ligandos como iones metálicos y ambos pueden actuar como centros activos^[45].

1.1.2.4 Resinas

Las resinas son materiales sólidos diferentes a las estructuras cristalinas ordenadas que definían las zeolitas. Las resinas son utilizadas en procesos químicos como catalizadores ácidos Brønsted fuertes debido a la presencia de grupos sulfónicos en su estructura.

En general, presentan redes tridimensionales con poca superficie y tienen muchos problemas para que moléculas de gran tamaño accedan a su interior. No obstante, se han desarrollado también resinas de intercambio iónico macroporoso. Estas últimas consisten en aglomerados de las pequeñas microesferas dispersas en el interior de una matriz macroporosa. Como

resultado, los reactivos pueden moverse más fácilmente en su interior y pueden llevarse a cabo reacciones donde estén implicadas moléculas orgánicas voluminosas^[46].

Una resina de intercambio iónico está formada por una matriz polimérica insoluble que contiene iones lábiles capaces de intercambiar otros iones del medio. Se agrupan generalmente en cuatro categorías: resinas con acidez fuerte o débil y bases fuertes o débiles. Las resinas de intercambio iónico con grupos sulfónicos o fosfónicos están consideradas, por ejemplo, ácidos fuertes. Las resinas con grupos carboxílicos, por el contrario, son ácidos débiles. Estas resinas macroporosas tienen dos fases continuas, una porosa y una polimérica. La fase polimérica está formada por pequeñas partículas esféricas con textura microgel y aglomeradas formando clústers con poros interconectados. Las resinas de intercambio iónico macrorreticulares tienen áreas superficiales específicas dentro del rango de 5 – 1500 m²/g. Estas resinas contrastan con las de tipo gel, que no tienen una estructura porosa permanente y es por lo que no son consideradas como materiales porosos. Estos poros no permanentes son normalmente de tamaño molecular^[47].

Entre las resinas más importantes y de interés en esta memoria destacan las resinas Amberlyst y las resinas tipo Dowex.

La resina macrorreticular **Amberlyst-15** tiene una acidez de 4.70 H⁺/g, una superficie específica de 45 m²/g y un diámetro de poro de 25 nm. La resina Dowex 50WX es de tipo gel, tiene una acidez de 1.7 H⁺/mL y una superficie específica menor de 1 m²/g^[49]. Las resinas **Dowex**, además, tienen diferentes grados de entrecruzamiento, definido por la letra X. X mide el porcentaje de divinilbenceno en el copolímero de la resina, que puede ser de 2, 4 y 8^[48].

Cuanto menor es el grado de entrecruzamiento, mayor son los tamaños de los poros.

1.1.3 Biomasa y biorrefinerías

Se define **biomasa** como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura tanto de origen animal como vegetal, la silvicultura y los residuos industriales y municipales (Figura 1.12). Está formada principalmente a partir de unidades de CO_2 y H_2O y emplea la luz solar como fuente de energía para su crecimiento^[49]. Por tanto, la biomasa es una fuente de carbono, procedente de energía renovable y muy abundante.

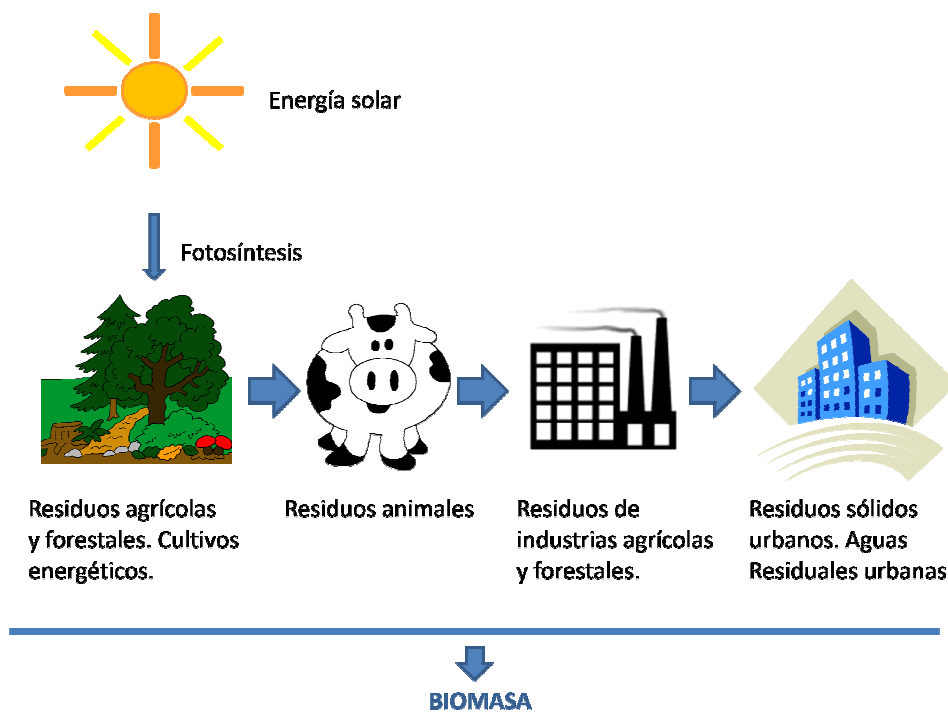


Figura 1.12. Conjunto de fracciones que forman la biomasa.

Uno de los 12 principios que establece la Química Sostenible es la sustitución de los recursos fósiles por el empleo de materias primas renovables para obtener productos químicos y combustibles (apartado 1.1.1). Concretamente, el sector energético basado en combustibles fósiles como materia prima puede ser sustituido por una gran variedad de fuentes renovables, principalmente energía eólica, energía solar, energía hidráulica o biomasa. El sector del transporte, sin embargo, tiene una elección mucho más limitada pues únicamente ésta última puede producir combustible líquido. La biomasa es también una fuente prometedora para la industria química ya que de ella pueden obtenerse diferentes productos, incluyendo aquellos que se engloban dentro de la química fina^[50].

La fracción de biomasa más interesante para ser empleada como materia prima renovable es la biomasa lignocelulósica (Tabla 1.4). Ésta constituye el tipo de biomasa terrestre más abundante, barata y de crecimiento más rápido. Químicamente, es un material fibroso muy complejo que forma la estructura de las paredes celulares de las plantas y está constituido por tres compuestos principales: los polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1.13)^[50-51].

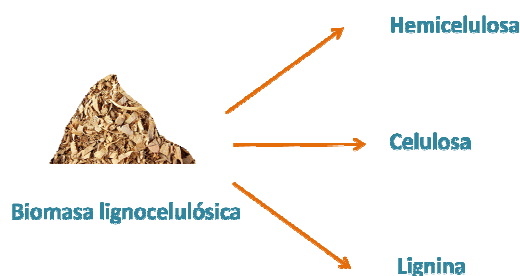


Figura 1.13. Componentes de la biomasa lignocelulósica.

- La **celulosa**^[52] es un carbohidrato lineal con estructura cristalina, de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ y compuesto por unidades de glucosa. Es el principal constituyente de las paredes celulares de las plantas vasculares. Los monómeros de glucosa están unidos mediante enlaces glicosídicos β -1,4 (Figura 1.14) y puede romperse en celobiosa (dímero de glucosa), celotriosa (trímero de glucosa) y celotetrosa (tetramero de glucosa), pero por hidrólisis ácida completa puede romperse en unidades de glucosa^[53]. La celulosa es el principal componente de muchos productos manufacturados tales como papel, materiales para embalar, materiales de construcción y materiales textiles fabricados a partir de algodón, lino y otras plantas fibrosas^[52].

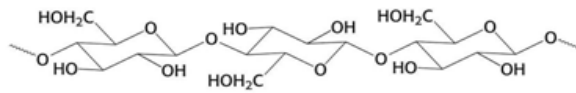


Figura 1.14. Estructura de la celulosa.

- La **hemicelulosa**^[53] es un polímero heterogéneo de azúcares C_6 y C_5 ramificado que une a los polímeros de celulosa. Su fórmula molecular es $(C_6H_{10}O_5)_n$ o $(C_5H_8O_4)_n$ y tiene una estructura aleatoria, amorfa y muy pequeña resistencia a la hidrólisis o al calor. Entre los azúcares de cinco carbonos destacan la xilosa y la arabinosa y entre los azúcares de seis carbonos la galactosa, la glucosa y la manosa. El xilano es el polímero más abundante entre las hemicelulosa y consiste en monómeros de xilosa unidos en las posiciones 1 y 4 (Figura 1.15)^[54].

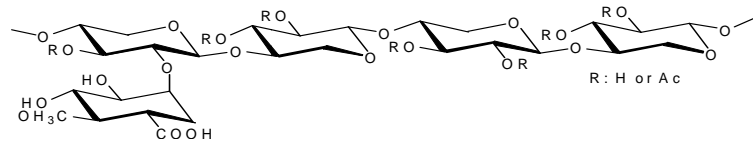


Figura 1.15. Estructura de glucuronoxilano, polisacárido más abundante después de la celulosa y que contiene xilosa, ácido glucurónico y ácido acético en relaciones molares 10 : 1 : 7.

- La **lignina**^[53] consiste en un polímero tridimensional de fenoles sustituidos y su fórmula molecular es $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_n)$. Es un compuesto químico muy complejo (Figura 1.16) y forma parte de las paredes secundarias de las células de las plantas que puede ser extraída químicamente de la pasta de papel por precipitación ácida.

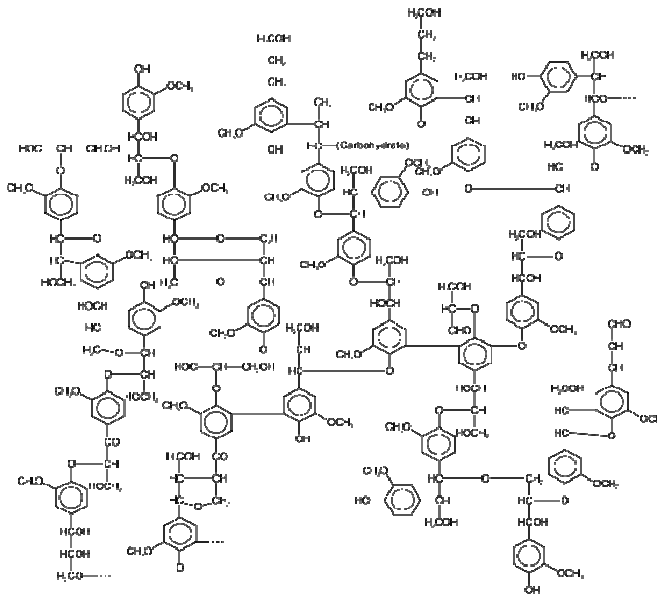


Figura 1.16. Estructura de la lignina.

Tabla 1.4. Composición de diferentes tipos de madera^[53].

Componente de la madera	Softwood [%]	Hardwood [%]
Celulosa	40–50	40-50
Hemicelulosa	15-20	20-35
Lignina	23-33	16-25
Otros orgánicos	1-5	1-2
Inorgánicos (cenizas)	0.2-0.5	0.2-0.5

A partir de esta biomasa lignocelulósica pueden extraerse metabolitos secundarios como terpenos, flavonoides, esteroides, resinas ácidas o ceras. Sin embargo, para emplear la biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción de biocombustibles líquidos es necesario reducir la complejidad de los biopolímeros que la constituyen y transformarlos en moléculas más simples. Para ello, la biomasa debe ser despolimerizada y desoxigenada. La desoxigenación, en concreto, es particularmente importante en el caso de la producción de combustible líquido ya que la presencia de oxígeno reduce el contenido calórico de las moléculas y generalmente les proporciona polaridad, lo que dificulta el mezclado con los actuales combustibles. No obstante, la completa desoxigenación no siempre es necesaria. Pequeñas cantidades de oxígeno en la molécula pueden producir calor por combustión o bien reducir la formación de hollín cuando dichas moléculas se emplean como aditivos en motores diesel. Esta reacción se describirá en detalle en el apartado 4.1.6^[54].

La disminución de la dependencia del petróleo y el cambio a las fuentes renovables de biomasa supondría una contribución muy importante al desarrollo de una sociedad industrial sostenible y una gestión efectiva de las emisiones de gases de efecto invernadero. Por ello, muchos estudios se centran en la búsqueda de aplicaciones donde la biomasa sea precursora de productos

químicos, combustible o energía y con el fin último de integrar todos los procesos en una biorrefinería^[55].

Una **biorrefinería** puede ser considerada como una unidad integral que puede aceptar diferentes materias primas biológicas y puede convertirlas en una gran variedad de productos que incluyen compuestos químicos, energía y materiales (Figura 1.17)^[54]. En esencia, el concepto de biorrefinería sería muy similar al de una refinería actual de petróleo pero cuya materia prima es diferente. En una biorrefinería se emplearía un material de partida formado por polisacáridos y ligninas renovables que debe ser fraccionado para obtener de él una mezcla de productos que incluyen combustibles para el transporte, productos y energía directa. La proporción de cada uno de los compuestos obtenidos sería muy similar a los que se obtienen en la actualidad en una refinería convencional. En estas últimas el 5% del rendimiento total del petróleo se emplea para obtener productos químicos mientras que el resto es usado para combustibles de transporte y energía. Unos valores similares se obtendrían en una biorrefinería^{[55], [56]}.

Entre los problemas que existen para operar en la actualidad una biorrefinería destaca la limitación de la tecnología; debe aún mejorarse la eficiencia, el impacto y la sostenibilidad de los servicios que éstas ofrecen. Así, para poder emplear la biomasa como materia prima deben desarrollarse métodos de separación y refino para transformarla finalmente en compuestos químicos y combustibles. Uno de estos procesos de separación supone, en la actualidad, en torno a un 60–80% de coste total del proceso. Si se compara una industria de petróleo con una biorrefinería, los procesos asociados a la separación cambiarán pero no disminuirán de importancia. En una refinería convencional la destilación es la operación unitaria predominante de

separación mientras que para compuestos químicos derivados de biomasa, los procesos de extracción con disolvente serán los más importantes.

Tras la separación, una futura biorrefinería tendría como primera operación una extracción de los compuestos químicos de valor presentes en la biomasa, es decir, fragancias, compuestos con interés para la industria de sabores, componentes relacionados con el sector alimentario y otros productos que pueden tener efectos beneficiosos para la salud. Una vez han sido extraídos estos productos de alto valor, la biorrefinería se centraría en el procesamiento de los polisacáridos y la lignina que constituyen la biomasa para la producción de biomateriales y biocombustibles (Figura 1.17). Entre los residuos que se generarían existirán fracciones que serán imposibles o muy difíciles de convertir a biomateriales o biocombustibles y necesitarán ser tratados mediante procesos medioambientalmente sostenibles y con el menor impacto ambiental posible. Una alternativa para aprovechar estos residuos sería su revalorización energética. Debido al alto contenido químico energético que presentan pueden ser empelados como fuente de energía. Por ello, una biorrefinería contribuirá a la sostenibilidad, no sólo por la procedencia de sus productos finales, sino también por la capacidad de reciclar los desechos, es decir, un proceso global con un balance de carbono neutro^[57].

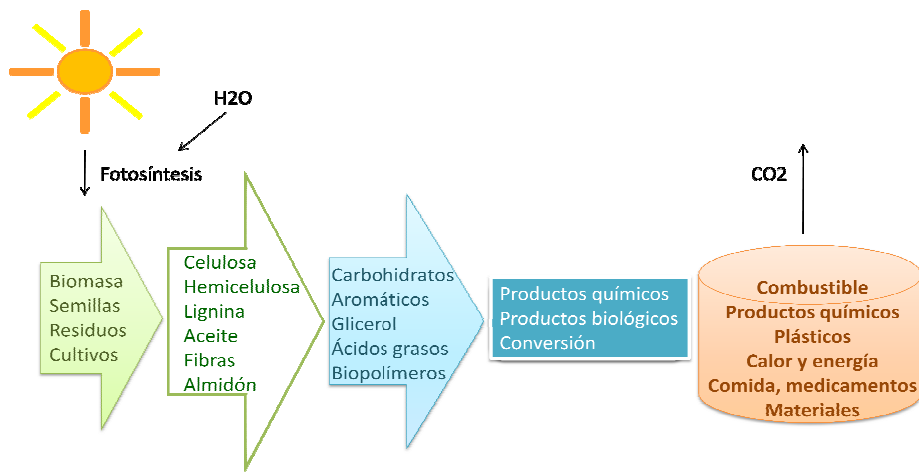


Figura 1.17. Procesado de la biomasa en una biorrefinería^[57].

El principal problema económico y técnico de una refinera de biomasa no comestible es el coste de los azúcares fermentables. El pretratamiento de la lignocelulosa es el paso más costoso, suponiendo el 40% del coste del proceso total. El objetivo de este pretratamiento/fraccionamiento es alterar las características físicas y la composición química de la lignocelulosa para disminuir el grado de polimerización de la celulosa, eliminar la lignina y separar la hemicelulosa^{[57], [58]}.



Capítulo 2

/OBJETIVOS/

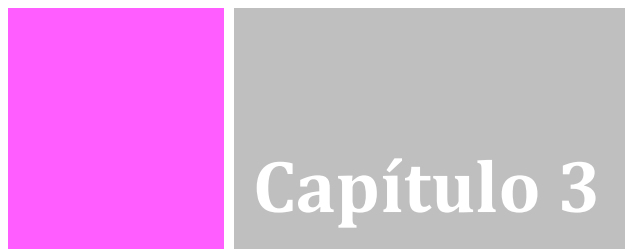
En esta tesis doctoral se abordará la transformación de biomasa para la obtención de compuestos de interés para la industria. Todos los procesos que se desarrollarán en esta memoria se engloban dentro de la química sostenible, pues serán diseñados de acuerdo a los principios que establece esta disciplina. Por tanto, el objetivo global es el diseño de procesos eficientes y viables tanto económicamente como medioambientalmente. El trabajo se dividirá en dos capítulos, uno dedicado a la química fina y otro a la obtención de carburantes.

- En el primer capítulo se estudiará la transformación de terpenoides en compuestos químicos con propiedades organolépticas que tengan potencial interés para la industria de fragancias. Concretamente, el objetivo es la síntesis de mirtanal a partir de una ruta sintética que emplee materiales sólidos y bajo condiciones de operación suaves con una máxima selectividad al producto deseado. Asimismo, se estudiará la viabilidad de reusar el catalizador en más de un ciclo catalítico. Inicialmente se llevará a cabo el proceso en reactores *batch*. Por último, y tras haber optimizado todas las variables de reacción, se hará un estudio de la posibilidad de escalar la reacción en un reactor continuo de lecho fijo.
- En el segundo capítulo se estudiará el empleo de derivados de carbohidratos para la obtención de biocarburantes. En concreto se partirá de compuestos procedentes de polímeros presentes en la fracción hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica. El proceso global de obtención de biocarburantes a partir de biomasa que se propondrá en esta tesis doctoral se ha denominará "Proceso Sylvan". Este proceso se divide en cuatro pasos, los dos primeros ya desarrollados a nivel industrial. Como consecuencia, se estudiarán las dos últimas etapas y la finalidad de este segundo capítulo será la obtención de un biocarburante que se adapte a las especificaciones del diesel convencional. De ser así, no será necesario

llevar a cabo ninguna modificación del parque automovilístico actual para poder emplear el combustible obtenido a partir de residuos de biomasa. Las dos etapas que se examinarán consistirán en la formación de un precursor que será hidrodeshidroxigenado en la segunda etapa.

- En la primera de estas dos etapas se obtendrá un precursor de diesel oxigenado con un número de átomos de carbono dentro del rango del diesel convencional. Éste se sintetizará a partir de una reacción de alquilación de moléculas furánicas con compuestos carbonílicos. Dichas moléculas furánicas son fácilmente accesibles a partir de biomasa lignocelulósica. Los compuestos carbonílicos necesarios para la reacción también deben poder obtenerse a partir de transformaciones químicas de derivados de biomasa. Para esta reacción de alquilación se hará un estudio de posibles catalizadores así como de las condiciones óptimas de operación para su síntesis y posterior purificación.
- En la última etapa de este “Proceso Sylvan” se obtendrá un alcano ramificado a partir de una reacción de hidrodeshidroxigenación del precursor obtenido en la etapa anterior. La reacción se llevará a cabo en un reactor continuo de lecho fijo y se estudiarán distintos metales soportados como catalizadores de la reacción. Asimismo se aislará el producto obtenido y se estudiarán sus propiedades para determinar si se adapta a la normativa actual del diesel convencional.
- Se intentará dilucidar el mecanismo de reacción de esta última etapa de hidrodeshidroxigenación para esclarecer cuáles son los intermedios del proceso así como el camino seguido para la formación del alcano deseado.

- Por último, se elaborará una propuesta sobre la integración del “Proceso Sylvan” en una biorrefinería, es decir, incluir el “Proceso Sylvan” en una planta donde se aprovechen todas las fracciones de la biomasa para servir productos o materia prima a diferentes sectores de la industria por analogía a una refinería de petróleo.



Capítulo 3

/FRAGANCIAS/

3.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1 Química Fina y la industria de fragancias

El sector de la Química Fina es la parte de la industria química dedicada a la producción de compuestos de interés para las industrias de cosméticos, de aditivos alimentarios, de aromas y perfumes y a la producción de precursores de la industria farmacéutica. Son compuestos de Química Fina aquellas moléculas orgánicas cuyo precio es superior a 8 € el kilogramo de producto y cuyo volumen anual no supera las 10 000 toneladas. En general, estos compuestos de Química Fina se caracterizan por ser moléculas química y estructuralmente complejas, con diferentes grupos funcionales en su estructura y por ser productos de alto valor añadido^[59,60], ya que sus procesos de producción son generalmente caros (Figura 3.1).

CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS DE QUÍMICA FINA

- Moléculas complejas
- Productos de alto valor añadido
- Sustancias químicamente puras
- Productos con un precio superior a 8 €/kg
- Bajos Volúmenes de producción (<10 000 T/año)

Figura 3.1. Características de los compuestos de Química Fina.

Comercialmente, los productos de Química Fina se producen para aplicaciones muy especializadas por lo que deben ser de elevada pureza, es decir, la selectividad del producto final es un aspecto muy importante en los procesos encaminados a obtener compuestos para este tipo de industrias.

La producción de estos compuestos se caracteriza por no ajustarse a los requisitos de la química industrial sostenible citados en el apartado 1.1.1 del Capítulo 1, ya que normalmente cada proceso implica una ruta sintética con muchas etapas y el uso de cantidades estequiométricas de reactivos. Como consecuencia, la economía atómica de las síntesis, definida como porcentaje de átomos en los reactivos que acaban formando parte del producto final, es baja y se generan una gran cantidad de productos secundarios por unidad de peso de producto, lo que significa un factor E muy alto^[60] (Capítulo 1, apartado 1.1.1).

En esta memoria, el sector de la Química Fina de interés es el de aromas y fragancias. Según las definiciones de la Figura 3.2, las fragancias, y en general cualquier aroma, son sustancias orgánicas que se caracterizan por tener un olor agradable. Son por ello muy empleadas en perfumes, en productos perfumados y en aromas para alimentos y bebidas. En cuanto a su composición, tanto las fragancias como los materiales que sirven como aromas para productos odoríferos, pueden variar desde compuestos químicos simples a mezclas muy complejas^[60].

La industria de fragancias, o en general, la industria de Química Fina, en lo que a volumen de producción se refiere está situada entre la industria petroquímica y la industria farmacéutica. No obstante, aunque la escala de producción de perfumes está más próxima a la farmacéutica, los precios de sus productos son similares a los de los compuestos que se sintetizan a gran escala (*bulk chemicals*)^[61].

Fragancia: Olor suave y delicioso.

Aroma: Perfume, olor muy agradable.

Odorífero: Que huele bien, que tiene buen olor o fragancia.

Organoléptico: Dicho de una propiedad o cuerpo, que se puede percibir por los sentidos.

Figura 3.2. Definiciones de *fragancia*, *aroma*, *odorífero* y *organoléptico*.

La obtención de estos aromas y olores agradables para el ser humano es una práctica que se remonta a la Antigüedad. En este período de la historia ya eran conocidas las propiedades odoríferas de los extractos alcohólicos de muchas plantas y resinas por lo que además de ser empleados como medicinas, también se utilizaban como fragancias. Sin embargo, es el uso de ingredientes sintéticos lo que marca el comienzo de lo que hoy se conoce como perfumería. Así, a finales del siglo XIX comenzaron a emplearse cumarinas y quinolinas mezcladas con otros componentes naturales para crear nuevos olores y perfumes. Estos compuestos químicos obtenidos en el laboratorio y anteriormente desconocidos enriquecen a los perfumes de aromas y olores diferentes a los presentes en la naturaleza. El empleo de estos compuestos sintéticos permite además el acceso y el uso de fragancias a prácticamente toda la población. Así, en la Edad Media, el término perfume estaba limitado a aquellos compuestos formados exclusivamente por ingredientes naturales, principalmente aceites esenciales. Como consecuencia, las fragancias eran

productos de precios elevados y no accesibles a todos los sectores de la población. La ampliación del concepto de perfume tuvo como consecuencia la sustitución de las fragancias naturales por fragancias sintéticas, que permitió reducir el coste de estos productos y aumentar considerablemente el número de compuestos útiles con propiedades organolépticas agradables para el ser humano. Esto ha significado que hoy en día los perfumes sean un producto de uso diario^[61].

Debe señalarse en este punto las diferencias entre *productos naturales* y productos idénticos a los naturales. Mientras que los primeros se obtienen directamente a partir de plantas o fuentes animales mediante procedimientos físicos, los *idénticos a los naturales* son producidos sintéticamente, pero son químicamente idénticos a los correspondientes naturales. Por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y lactonas son una clase de compuestos que están representados frecuentemente en fragancias tanto naturales como artificiales y en ambos casos poseen propiedades odoríferas idénticas^[60].

Actualmente, uno de los principales objetivos de la Química Fina en el sector de la industria de fragancias es aumentar la calidad de los ingredientes de sus perfumes haciéndolos más estables y duraderos, ya que la mayoría de ellos son actualmente demasiado volátiles para ser percibidos tan sólo unas horas después de su aplicación. La búsqueda de moléculas que puedan suponer un olor innovador es su principal reto, pues en la mayoría de los olores ya conocidos hay implícitos multitud de aromas que aún no se han descubierto^[60] (Figura 3.3).

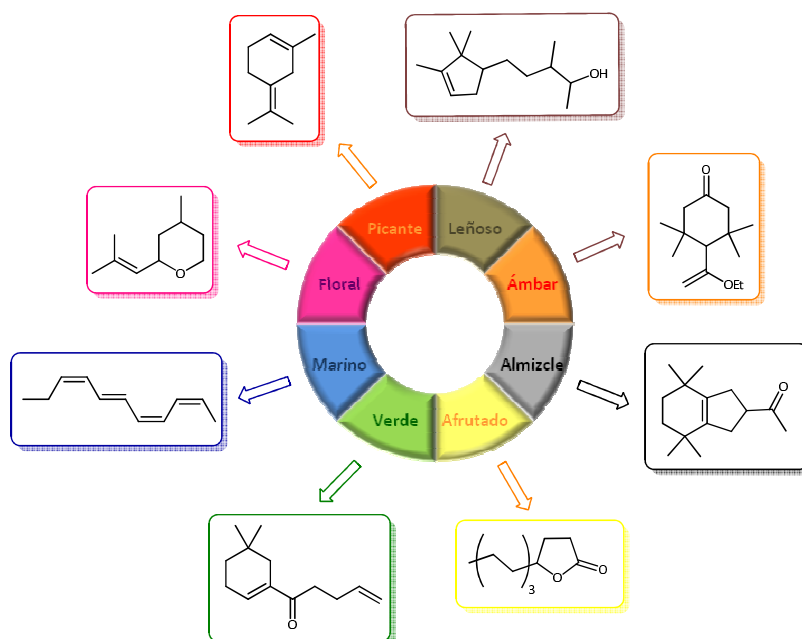


Figura 3.3. Espectro de olores. Afrutado: γ -Undecalactona; Verde: α -Dynascone[®]; Marino: Giffordene; Floral: Rose oxide; Picante: Isosylveterpinolene; Leñoso: Sandalore[®]; Ámbar: Kephalis; Almizcle: Klausenone^[62].

Desarrollar procesos e intermedios para la industria de química fina implica emplear una química muy complicada. Es muy importante la intensificación de procesos, es decir, aumentar las concentraciones, disminuir el número de etapas, emplear la catálisis y disminuir la cantidad de disolvente usado para limpieza y para el aislamiento del producto. Además, se deben tener en cuenta los puntos de ebullición de los disolventes para que sea fácil recuperarlos^[63].

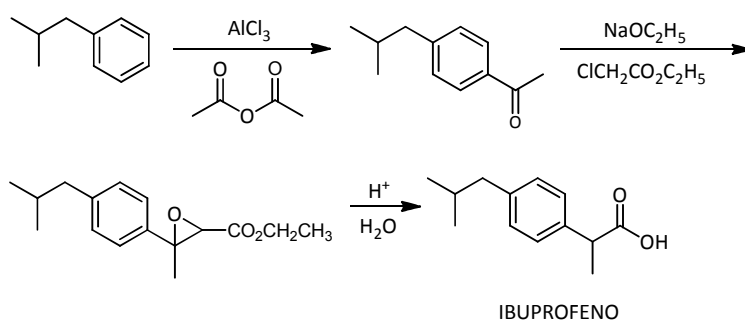
3.1.2 Catalizadores en la industria de Química Fina

La industria de la Química Fina genera una gran cantidad de residuos debido a las múltiples etapas que incluyen sus secuencias sintéticas y a los reactivos utilizados, que se emplean en cantidades estequiométricas. Por ello, cada vez más, en el desarrollo de procesos para obtener compuestos de interés en este sector se requiere que éstos se adapten a los principios que establece la Química Sostenible, en los que se promueve, entre otros aspectos, la utilización de materias primas renovables, la minimización de subproductos en cada una de las transformaciones y el uso de la catálisis en dichos procesos, ya comentadas en el Capítulo 1, apartado 1.1.2. Así, una ruta sintética será sostenible cuando tanto los reactivos empleados como la transformación por la que se obtiene el compuesto final deseado son medioambientalmente favorables, es decir, procesos donde se reduzca o elimine el uso y producción de sustancias peligrosas. Para ello, el empleo de la catálisis es imprescindible y por eso se ha convertido en uno de los principales retos que se plantean a la hora de diseñar transformaciones encaminadas a la obtención de productos de interés en el sector de la Química Fina. Además, un proceso catalítico es siempre más económico que un proceso que emplee cantidades estequiométricas de un promotor de la reacción, aspecto también importante para desarrollar procesos sostenibles (Capítulo 1, apartado 1.1.1). Y, al igual que en otras industrias químicas, la industria de la Química Fina debe considerar el coste y la toxicidad de los catalizadores empleados en sus procesos^[64]. Idealmente éste debe contener metales u otros centros activos poco dañinos con el medio ambiente.

Como se ha comentado al inicio del capítulo, los procesos de Química Fina suponen muchas etapas sintéticas que encarecen y disminuyen los rendimientos del proceso. Entre las muchas ventajas de los catalizadores que se

han citado cabe destacar también que la función metálica de los catalizadores activan específicamente una función, de forma que la reacción química que catalizan puede llegar a ser más eficiente, rápida y selectiva. Por tanto, el empleo de materiales catalíticos para obtener compuestos de alto valor añadido es imprescindible para la optimización del proceso además de aumentar su viabilidad económica y medioambiental^[64]. Un ejemplo clásico es la síntesis de Ibuprofeno, donde el empleo de catalizadores permite reducir la secuencia sintética a la mitad de etapas que la síntesis clásica (Figura 3.4).

Síntesis Clásica: 6 etapas, Economía atómica 40%



Síntesis Sostenible: 3 etapas, Economía atómica 77%

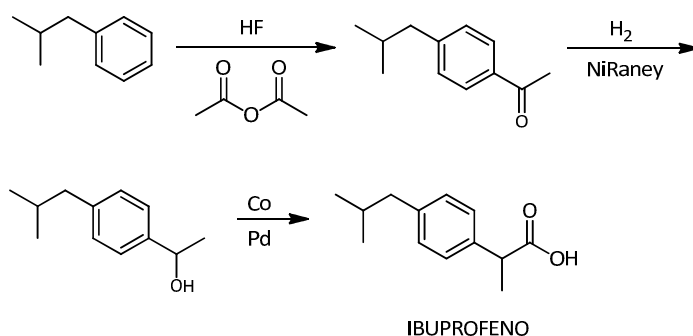


Figura 3.4. Síntesis de Ibuprofeno. Ejemplo de transformación de una ruta sintética clásica de Química Fina en una ruta sintética sostenible mediante la introducción de catalizadores, reducción del número de etapas y minimización de residuos para adaptarla a los objetivos de la Química Sostenible.

Es posible emplear un catalizador soluble o un catalizador sólido en un proceso catalítico dado (Capítulo 1, apartado 1.1.2). En concreto, las reacciones de isomerización de los terpenos oxigenados estudiados en esta tesis doctoral están catalizadas por materiales ácidos Lewis. Cuando se trata de reacciones que necesitan este tipo de acidez^[65], si se emplea un material soluble implica necesariamente llevar a cabo etapas adicionales de purificación al final del proceso previo al aislamiento del producto final de la mezcla de reacción (Capítulo 1, apartado 1.1.2). Esta etapa supone, generalmente, la completa descomposición del catalizador ácido de Lewis, haciendo su reuso imposible y, además, dando lugar a desechos no deseados. Normalmente son sales inorgánicas disueltas en agua que pueden ser nocivas con el entorno. Por otra parte, los productos de reacción tienen frecuentemente propiedades de bases de Lewis, por lo que muchas reacciones catalizadas por estos ácidos de Lewis requieren cantidades de catalizador superiores a las catalíticas, generalmente proporciones estequiométricas o superiores. Por tanto, el término catalíticas para definir a este tipo de reacciones puede inducir a error. Debido a las cantidades añadidas de catalizador, además, el porcentaje de productos no deseados derivados de éste y de residuos es considerablemente más elevado que en procesos donde se añaden cantidades catalíticas del material.

Por todas las razones comentadas, las reacciones catalizadas por ácidos de Lewis solubles están entre los procesos industriales más contaminantes de Química Fina. Por ello, es necesario el desarrollo de catalizadores ácidos de Lewis sólidos que puedan ser separados fácilmente del medio de reacción y puedan ser reusados en ciclos catalíticos posteriores. El uso de estos catalizadores ácidos sólidos reciclables unido al empleo de reactores continuos permite desarrollar procesos sostenibles con el medio ambiente^[65].

3.1.3 Terpenos como materia prima: β -pineno (1)

Los productos naturales son moléculas muy importantes como materiales de partida para obtener compuestos de interés en Química Fina pues forman parte de la biomasa y, por tanto, constituyen una fuente de materias primas renovables. La cualidad que los hace apropiados para poder ser utilizados como fuente de partida de otros productos naturales de interés es principalmente su estructura, formada por un esqueleto carbonado característico donde pueden estar presentes diferentes grupos funcionales que permiten que la ruta sintética para llegar al compuesto deseado sea más corta. Además, son un grupo de compuestos de precursores de bajo precio, lo que da lugar a que los procesos en los que son empleados sean sostenibles tanto medioambientalmente como económicamente, cumpliendo así los objetivos básicos de la Química Sostenible^{[64], [66]} mencionados en Capítulo 1, apartado 1.1.1.

Entre estos compuestos de partida de origen natural, los más utilizados en la industria de fragancias para perfumes y como aromas en productos alimentarios y otros compuestos odoríferos agradables, son los terpenos, componentes principales de las resinas naturales y el aguarrás y también de muchos aceites esenciales^[66]. También pueden encontrarse como subproductos en la producción de los zumos de limón y la naranja, porque el terpeno limoneno se encuentra en la materia prima en concentraciones considerables, y en las industrias de la pasta de papel^{[66], [67]}.

Químicamente los terpenos se clasifican de acuerdo a las unidades de isopreno que forman su estructura (Figura 3.5), es decir, con un número de átomos de carbono múltiplo de cinco. Cuando éstos son modificados químicamente (por ejemplo, mediante una reacción de oxidación o

modificando su número de átomos de carbono) el compuesto resultante se denomina terpenoide^{[60],[68]}.

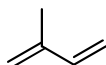


Figura 3.5. Unidad de isopreno, a partir de las cuales se construyen los terpenos.

Concretamente, el terpeno β -pineno (**1**, Figura 3.6), material de partida empleado en este capítulo de la memoria, se clasifica dentro del grupo de los monoterpenos. Éstos están formados por esqueletos carbonados de diez átomos de carbono, es decir, por dos unidades de isopreno^[67] (Figura 3.5).

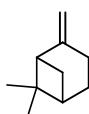


Figura 3.6. Estructura del terpeno β -pineno (**1**).

Existen muchos tipos de monoterpenos dependiendo de los grupos funcionales que conformen su estructura pero son los alcoholes terpénicos acíclicos los que tienen las propiedades organolépticas más interesantes para la industria de fragancias. Entre estos terpenoides destacan las moléculas geraniol, linalool y citronelol (Figura 3.7). Geraniol y linalool son, junto con nerol y levandulol, productos primarios en la biosíntesis de terpenos. Los alcoholes sintéticos totalmente saturados tetrahydrogeraniol y tetrahidrolinalool procedentes de los correspondientes terpenos son también utilizados en grandes cantidades en composiciones de perfumes.

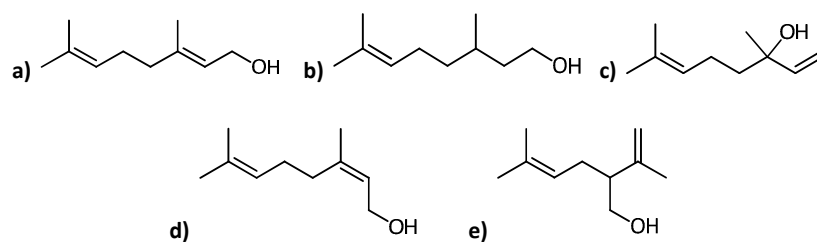


Figura 3.7. Alcoholes terpénicos (terpenoides) importantes en la industria de fragancias. **a)** Geraniol, **b)** citronelol, **c)** linalool, **d)** nerol, **e)** levandulol.

El monoterpeno de interés en esta memoria, β -pineno (**1**), pertenece a la familia de los pinenos y se caracteriza por tener una estructura formada únicamente por un esqueleto de átomos de carbono sin ningún grupo funcional que contenga algún heteroátomo (Figura 3.6). Este tipo de monoterpenos simples estructuralmente son considerados, por todas sus propiedades, excelentes materiales de partida^[69].

Los pinenos, en su forma natural, están presentes en la madera y en los aceites y resinas de hojas de muchas plantas superiores, particularmente de la familia *Coniferae*, y también en algunas algas e insectos. Dentro de la familia de los pinenos, los monoterpenos más importantes son β -pineno (**1**), su isómero estructural α -pineno o Δ -careno dependiendo de la variedad o la región de procedencia. De hecho, α -pineno es el monoterpeno cuya presencia es mayor en la naturaleza, aunque los dos isómeros de pineno son constituyentes principales de la resina de aceites de las plantas citadas. La forma natural de extraerlos es a partir del aguarrás, por destilación y fraccionamiento. De esta forma se obtienen ambos compuestos en su estado puro^[69]. β -Pineno (**1**), al contrario que α -Pineno, está presente en la naturaleza casi ópticamente puro en su isómero (–) (Figura 3.8); sólo algunas especies sintetizan la forma (+)^[66],^[67] (Figura 3.10).

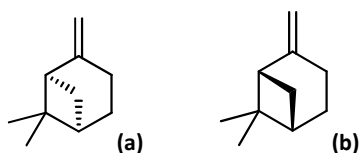
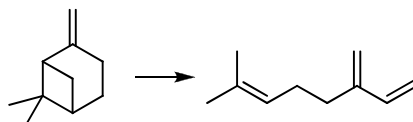


Figura 3.8. Enantiómeros del monoterpeno β -pineno (**1**). (a) (+)- β -pineno y (b) (-)- β -pineno^[69].

Sintéticamente se puede obtener β -pineno (**1**) mediante la isomerización de α -pineno sobre ácido titánico en fase líquida a 160 °C aunque la selectividad del proceso es baja al formarse también los compuestos canfeno, α -terpineno y limoneno debido a la alta reactividad del monoterpeno. Industrialmente, las producciones de α - y β -pineno son de 18 000 y 12 000 toneladas/año, respectivamente. La industria de fragancias consume estas 30 000 toneladas de pinenos anualmente para obtener otros productos de interés a partir de ellos^[67]. Entre estos compuestos destaca la obtención del mirceno, que por su olor agradable y fresco a flores es utilizado directamente en formulaciones aunque también como intermedio para la preparación de otros aromos y sabores. Mirceno es obtenido directamente a partir de β -pineno (**1**) mediante un proceso térmico de pirólisis, por ejemplo, a una temperatura de 600 °C en presencia de un gas inerte y a una presión entre 100 y 5000 Pa^[70], (Esquema 3.1).

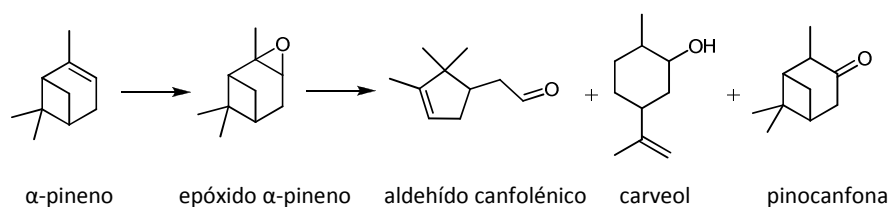


Esquema 3.1. Obtención de mirceno a partir de β -pineno (**1**).

3.1.4 Obtención y reordenamiento del epóxido de β -pineno (2)

Aunque los terpenos cíclicos α - y β -pineno son los materiales de partida idóneos para la obtención de moléculas útiles en la industria de fragancias y para sintetizar aromatizantes, por sí mismos no tienen demasiado interés para ser empleados como aroma o fragancia. En su lugar, son los terpenoides oxigenados los que mayor interés despiertan en la industria por ser intermedios clave para la preparación de compuestos odoríferos. Por ello su obtención a partir de los hidrocarburos terpénicos es un reto importante de la Química Fina^[60].

Una de las transformaciones que da lugar a compuestos de interés para la industria es la isomerización de los correspondientes epóxidos de los pinenos. La epoxidación de α -pineno, en concreto, es una reacción que ya ha sido muy estudiada debido a la gran cantidad de productos con propiedades organolépticas interesantes que dan lugar las transposiciones del producto de la reacción de isomerización (Esquema 3.2). A partir de uno de estos compuestos, aldehído canfolénico, es posible obtener levosandol, hindinol, ebanol o sandalore (Figura 3.9), todos ellos con mucho interés en la industria de fragancias por poseer un olor característico que recuerda al sándalo^[72-74].



Esquema 3.2. Obtención y reordenamiento del epóxido de α -pineno.

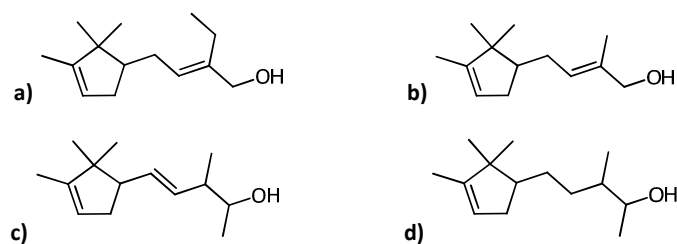
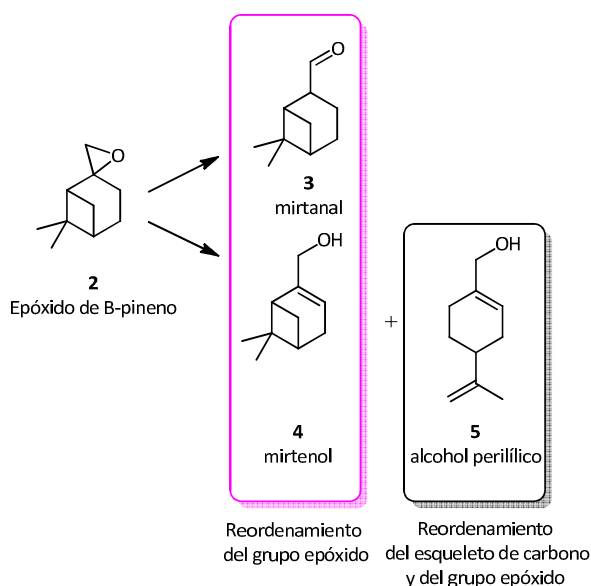


Figura 3.9. Principales compuestos obtenidos a partir del epóxido de α -pineno a través del intermedio aldehído canfolénico. **a)** Levosandal, **b)** hindinol, **c)** ebanol, **d)** sandalore.

Paralelamente, los compuestos que pueden ser obtenidos a partir de su isómero estructural, epóxido de β -pineno (**2**), pueden ser también de potencial interés industrial. Entre estos compuestos que pueden obtenerse por reordenamiento de la estructura del epóxido **2** destacan el aldehído mirtanal (**3**) y los alcoholes mirtenol (**4**) y alcohol perilífico (**5**) (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Obtención de mirtanal (**3**), mirtenol (**4**) y alcohol perilífico (**5**) a partir de la isomerización del epóxido de β -pineno (**2**).

Por ello, la reacción previa de epoxidación del terpeno β -pineno (**1**) ha sido muy estudiada, al igual que la epoxidación de otros pinenos. En general, estas reacciones son procedimientos clásicos de síntesis orgánicas y son rutas muy documentadas en la literatura.

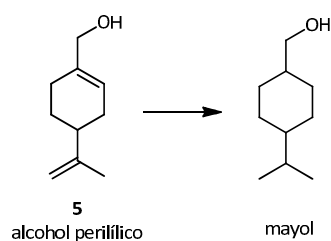
Por ejemplo, puede obtenerse el epóxido (**2**) con agua oxigenada en presencia de complejos de manganeso (III)^[73] o con perácidos orgánicos, como el ácido *meta*-cloroperbenzoico. Dichos perácidos se pueden formar *in situ* a partir de un aldehído y oxígeno^[74]. Otra reacción clásica de epoxidación de olefinas es la formada por los reactivos peróxido de hidrógeno y acetonitrilo en metanol y en medio básico, donde se genera *in situ* el agente epoxidante, ácido peroxicarboximídico^[75-77]. La combinación de oxígeno molecular y 2-metilpropanal en presencia de catalizadores de cobalto permite también oxidar el monoterpeno a su correspondiente epóxido^[78].

Mediante estas reacciones clásicas de epoxidación, el epóxido de β -pineno (**2**) puede obtenerse con un rendimiento de hasta el 82%. Sin embargo, éstas son sólo algunas referencias de una larga lista de métodos de epoxidación de olefinas que pueden encontrarse en la literatura. Por tanto, puede concluirse que el epóxido de β -pineno (**2**) se puede obtener fácilmente y a un precio económico para la producción de compuestos químicos destinados a la industria de Química Fina.

De nuevo, al igual que el terpeno β -pineno (**1**), el epóxido de β -pineno (**2**) no tiene ninguna propiedad organoléptica de interés que permita su empleo como aroma o fragancia. No obstante, debido a su fácil obtención y por tratarse de un compuesto natural procedente de biomasa, el epóxido de β -pineno (**2**) resultante de esta reacción de epoxidación constituye un excelente punto de partida para la síntesis de otros compuestos naturales con un alto

valor añadido y con interés industrial para sintetizar fragancias, sabores o sustancias terapéuticamente activas. Además, por sus peculiares características químicas resulta un sustrato muy interesante. Destacan la polaridad debida a su anillo epóxido y la alta tensión de la molécula debido al anillo bicíclico que posee como esqueleto carbonado^[79]. Ambas propiedades favorecen las reacciones de isomerización en condiciones suaves para obtener otros compuestos de interés más estables termodinámicamente.

Entre los compuestos de potencial interés para la industria de fragancias que pueden obtenerse por reordenamiento del epóxido del β -pineno (**2**) destacan los ya citados procedentes de su isomerización: mirtanal (**3**) (compuesto estudiado en esta tesis doctoral), mirtenol (**4**) y alcohol perilílico (**5**) (Esquema 3.3). Los dos primeros se obtienen a partir del reordenamiento del grupo epóxido mientras que el alcohol perilílico (**5**) se forma por apertura del grupo epóxido en combinación con el reordenamiento del anillo bicíclico (Esquema 3.3). Entre ellos, el más utilizado como compuesto odorífero para productos aromáticos es el alcohol perilílico (**5**) ya que a partir de él se puede obtener la correspondiente molécula hidrogenada mayol (Esquema 3.4). Ésta última se caracteriza por su olor fresco, suave y floral similar a los aromas asociados a pétalos blancos y flores de muchas plantas^[80]. El alcohol perilílico (**5**) se utiliza también en otros sectores de la industria además de la de fragancias debido a las múltiples propiedades que posee. Presenta un amplio espectro de actividad antimicrobiana contra muchas bacterias y levaduras y, al ser biodegradable y medioambientalmente seguro, tiene numerosos usos potenciales como bactericidas y compuestos antilevaduras en productos para la agricultura, la industria y las farmacéuticas. Otra propiedad del alcohol perilílico (**5**) es la capacidad de inhibir la placa dental, por lo que es un componente de la pasta de dientes y de los chicles^[72].



Esquema 3.4. Obtención de mayol a partir de alcohol perilífico (**5**).

Mirtanal (**3**), terpenoide de interés en la memoria, posee también unas propiedades organolépticas muy atractivas para la industria de fragancias, pues posee un olor derivado de pinenos que puede ser empleado para la síntesis de aromas. Cabe señalar que el aldehído mirtanal (**3**) está formado por dos isómeros (Figura 3.10). A lo largo de la tesis doctoral se tratarán juntos y todos los resultados que se muestren se referirán a la mezcla de los dos.

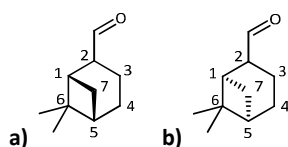


Figura 3.10. Isómeros de mirtanal (**3**). a) (1*S*, 5*S*)-6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptano-2-carboxaldehído, b) (1*R*, 5*R*)-6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptano-2-carboxaldehído.

3.1.5 Obtención de mirtanal (**3**)

Mirtanal (**3**) se encuentra de forma natural en diferentes plantas. Así, puede extraerse un 25% de mirtanal del aceite que contienen las raíces de *Guem urbanum*^[81], una planta que se empleó ya en la antigüedad para usos medicinales. También se ha encontrado este compuesto carbonílico en las raíces de la familia de plantas *Paeonia griega*^[82] y en trazas en el aceite *Iranian Damask Rose oil*^[83]. Éstas tienen actividad antimicrobial y propiedades

medicinales, entre ellas antisépticas y antiinflamatorias. Sin embargo, el interés de mirtanal (**3**) en esta memoria deriva de sus importantes propiedades odoríferas.

No existe actualmente ningún procedimiento a escala industrial para aislar el terpenoide directamente de biomasa y, dado que es un potencial intermedio para preparar otros compuestos con propiedades organolépticas importantes, su síntesis es de gran importancia para la industria de fragancias.

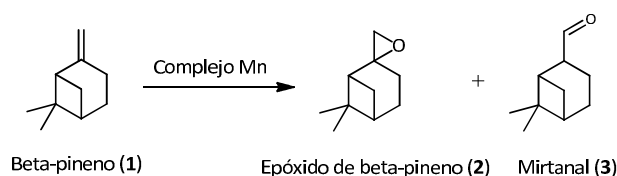
Sintéticamente, puede obtenerse mirtanal (**3**) por transposición del epóxido de β -pineno (**2**) mediante una reacción de isomerización sencilla (Esquema 3.3). Ya se ha dicho que el epóxido de β -pineno (**2**) es una molécula muy tensionada debido a su estructura bicíclica y al anillo de tres átomos del epóxido. La transposición del grupo epóxido al correspondiente compuesto carbonílico supone la formación de una molécula más estable termodinámicamente, mirtanal (**3**), pues la tensión del ciclo epóxido se libera.

Sin embargo, en la reacción de transposición para obtener mirtanal (**3**) se producen a su vez otros reordenamientos, por lo que mirtanal (**3**) no es el único producto formado. Otros posibles productos que pueden formarse son mirtenol (**4**) y alcohol perilílico (**5**) (Esquema 3.3). A partir de éste último pueden obtenerse otros productos secundarios por isomerización de los dobles enlaces presentes, tanto en el anillo de seis átomos de carbono como el doble enlace externo al ciclo. La formación de estos productos paralelos en la reacción de transposición dificulta el desarrollo de un proceso económico ya que supone que el catalizador debe ser muy selectivo para evitar los productos no deseados.

Según las referencias bibliográficas consultadas, la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (**2**) para obtener mirtanal (**3**) puede

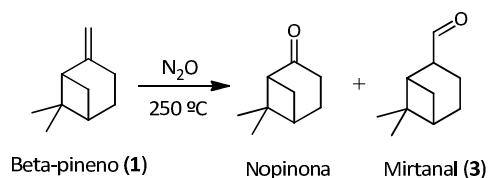
llevarse a cabo tanto en presencia de catalizadores solubles como con catalizadores insolubles.

Dentro del primer grupo se encuentra el empleo del catalizador ácido *para*-toluensulfónico, con el que se obtiene una mezcla donde el contenido de mirtanal (**3**) es de un 17%, siendo el resto de los principales productos formados mirtenol (**4**, 10%), aldehído perilílico (9%), alcohol perilílico (**5**, 8%) y nopinona (0.5%)^[84]. Otro procedimiento descrito en fase homogénea para obtener mirtanal (**3**) emplea el sistema $Mn^{III}(Salen)Cl \cdot H_2O$ /iodosobenceno como catalizador y el monoterpeno β -pineno (**1**) como sustrato. Se trata, por tanto, de una reacción en cascada que incluye la epoxidación de β -pineno (**1**) y la transposición del epóxido **2** para obtener el compuesto carbonílico **3**. El rendimiento máximo que se obtiene del producto **3** no supera el 30%. El 70% corresponde a los diastereoisómeros del epóxido **2**^[85](Esquema 3.5).



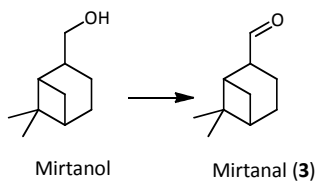
Esquema 3.5. Obtención del epóxido de β -pineno (**2**) y mirtanal (**3**) a partir de β -pineno (**1**) en presencia de catalizadores de manganeso.

Otra reacción en cascada que permite obtener mirtanal (**3**) a partir de β -pineno (**1**) es la oxidación de este último con presión de N_2O ^[86]. Sin embargo, de nuevo, el rendimiento del mirtanal (**3**) es de sólo el 6%, siendo el producto mayoritario nopinona, 6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-ona formado por sobreoxidación, según el Esquema 3.6.



Esquema 3.6. Formación de nopinona y mirtanal (3) por oxidación de β-pineno (1) en presencia de N₂O.

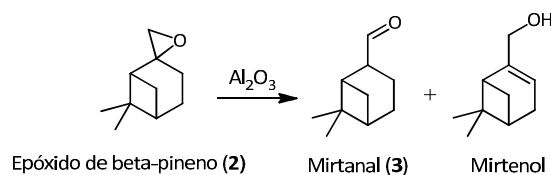
La clave para la minimización de los residuos en la fabricación de compuestos de química fina se basa en la sustitución de las clásicas síntesis orgánicas en las que se emplean cantidades estequiométricas de reactivos inorgánicos por otras rutas más limpias y catalíticas y, preferiblemente procesos con materiales heterogéneos^[1]. Los primeros estudios de preparación del mirtanal (3) empleando materiales heterogéneos se realizaron en 1959. *A priori*, el método más simple para obtener el compuesto carbonílico 3 sería la oxidación de mirtanol, según se muestra en el Esquema 3.7^[87].



Esquema 3.7. Obtención de mirtanal (3) a partir de mirtanol.

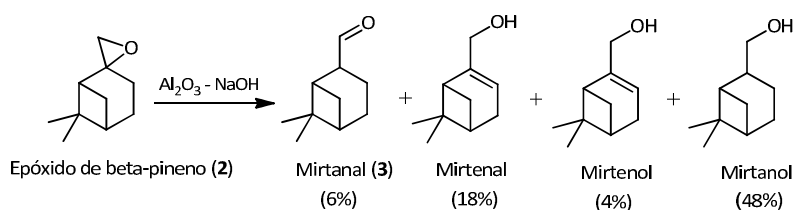
Otros estudios muestran como es posible obtener el aldehído 3 a partir del epóxido de β-pineno (2). Así, Kergomard y Philibert diseñaron una ruta de obtención de mirtanal (3) a partir de la isomerización del epóxido 2 en presencia de alúmina como catalizador sólido. En estas condiciones, y a la temperatura de ebullición del epóxido, la reacción de transposición es muy

rápida. El compuesto carbonílico **3** se obtiene con un rendimiento de 44%, siendo el producto mayoritario mirtanol^[87] (**4**) (Esquema 3.8).



Esquema 3.8. Obtención de mirtanal (**3**) a partir de epóxido de β-pineno (**2**) empleando alúmina como catalizador^[87]

Si se modifica la alúmina con hidróxido sódico (Al₂O₃-NaOH) y se lleva a cabo la reacción a temperatura ambiente en hexano durante 24 horas se obtiene una mezcla de productos compuesta por mirtanal (**3**, 6% de rendimiento), mirtenal (18% de rendimiento), mirtanol (**4**, 28% de rendimiento) y mirtanol (48% de rendimiento)^[88]. Por tanto, la selectividad obtenida de mirtanal (**3**) no mejora respecto al material sin modificar (Esquema 3.9).



Esquema 3.9. Reordenamiento del epóxido de β-pineno (**2**) sobre el catalizador Al₂O₃ modificado con NaOH.

Si esta alúmina se trata con óxidos de tierras raras se obtienen óxidos binarios de alúmina con dichos elementos incorporados en la estructura. Éstos favorecen la formación del compuesto de interés, mirtanal (**3**), respecto a la modificación con NaOH, según los resultados que se muestran a continuación,

pero no respecto al material original. Así, los mejores rendimientos se obtienen con la incorporación de los elementos europio (Eu) e itrio (Y), dando lugar a los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[79]. En ambos casos, los rendimientos a 80 °C son del 35% del aldehído **3**.

Un avance más importante se consigue empleando como catalizador un silicato amorfo ordenado, en concreto el material MCM-41, cuya estructura es mesoporosa con canales monodireccionales de 35 Å en los que incorpora diferentes metales en ella^[72] (Tabla 3.1). Si el silicato contiene zirconio, el rendimiento hacia mirtanal (**3**) es tan sólo del 16% pero este valor aumenta hasta un 49% y un 82% cuando el metal en el material amorfo es titanio o estaño, respectivamente (Tabla 3.1). En este último caso, además, se ha estudiado la posibilidad de reciclar el catalizador. Después de cuatro ciclos del catalizador Sn-MCM-41, la conversión del sustrato **2** sigue siendo completa pero la selectividad (76%) sufre una disminución del 6% (Tabla 3.1)^[72].

Tabla 3.1. Resultados para la reacción de isomerización del epóxido de β-pineno (**2**) para obtener mirtanal (**3**) en presencia de Sn-MCM-41 como catalizador.

Catalizador	[wt%] ^[a]	t [h]	Conv [%]	Selectividad [%]			
				3 ^[b]	4	5	Otros
Zr-MCM-41	8.3	6	45	35	7	20	38
Ti-MCM-41	8.3	6	>98	49	13	7	31
Sn-MCM-41	8.3	6	>98	64	10	6	20
Sn-MCM-41	12.5	1	>98	66	11	4	19
Sn-MCM-41 ^[c]	8.3	1	>98	82	4	5	9
Sn-MCM-41 ^[d]	^[e]	1	>98	76	5	6	13

^[a] Cantidad de catalizador respecto al sustrato en % en peso.

^[b] Mezcla de los isómeros cis/trans.

^[c] Cantidades de sustratos 10 veces superior a las entradas 1-4.

^[d] Reúso 5 del catalizador empleado en la entrada 5.

^[e] En cada reúso se ajusta la cantidad de sustratos en función de la cantidad de catalizador recuperado en el ciclo anterior.

Por tanto, hasta el presente, el mejor catalizador para la conversión de epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) es un silicato amorfo con centros de estaño ordenados que puede ser reciclado varias veces y cuya única limitación es un ligero descenso en la selectividad tras cada reuso del catalizador. La incorporación del átomo de estaño a dicho material proporciona al catalizador acidez tipo Lewis, factor clave para que tenga lugar el reordenamiento con una alta selectividad y rendimiento. En presencia de catalizadores ácidos Brønsted la selectividad de la reacción se ve modificada. En presencia de dichos ácidos se obtiene una mezcla compleja de productos, sin existir selectividad hacia algún compuesto determinado. Por ejemplo, en presencia de zeolitas USY o de la resina Dowex 50WX2 la selectividad de mirtanal (**3**) se reduce hasta un 33% y un 19%, respectivamente. Además, en presencia de ácidos Brønsted la conversión del epóxido (**2**) se reduce hasta el 35% en ambos casos. No obstante, en presencia de materiales con acidez Brønsted es posible dirigir la reacción para que la selectividad hacia la formación de alcohol perilílico (**5**) mejore, siendo este último el compuesto principal de la reacción. Así, en presencia de resinas con acidez de Brønsted débil intercambiadas con diferentes ácidos puede obtenerse hasta un 50% de alcohol perilílico (**5**) en el crudo de reacción^[72].

3.1.6 Posibles estructuras y características de materiales que pueden emplearse como catalizadores sólidos para la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (2**) en mirtanal (**3**)**

Si se emplean materiales sólidos como catalizadores de la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) será necesario introducir la función ácida como centro activo, como se ha señalado.

3.1.6.1 Zeolitas

Para el estudio del reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) en esta memoria se seleccionaron los materiales que, *a priori*, cumplen con las características necesarias para favorecer la transformación del epóxido **2** en el correspondiente compuesto carbonílico **3** con alta selectividad y buena actividad. Entre ellas, el material debe tener poros para aumentar la superficie específica. Además, deben ser lo suficientemente grandes para que no existan problemas de difusión debido a las moléculas voluminosas con las que se trabaja. Se concluyó que las zeolitas deben ser materiales adecuados para llevar a cabo el reordenamiento de interés ya que son materiales sólidos cristalinos con propiedades similares a las del silicato MCM-41 pero con unas ventajas adicionales. Las zeolitas poseen centros activos perfectamente definidos y aislados, propiedades muy favorables para obtener alta selectividad y rendimiento en un proceso determinado. Por otra parte, también pueden ser sustituidos isomórficamente con diferentes metales para incorporarlos en la red del material y obtener así la acidez Lewis necesaria para llevar a cabo el reordenamiento.

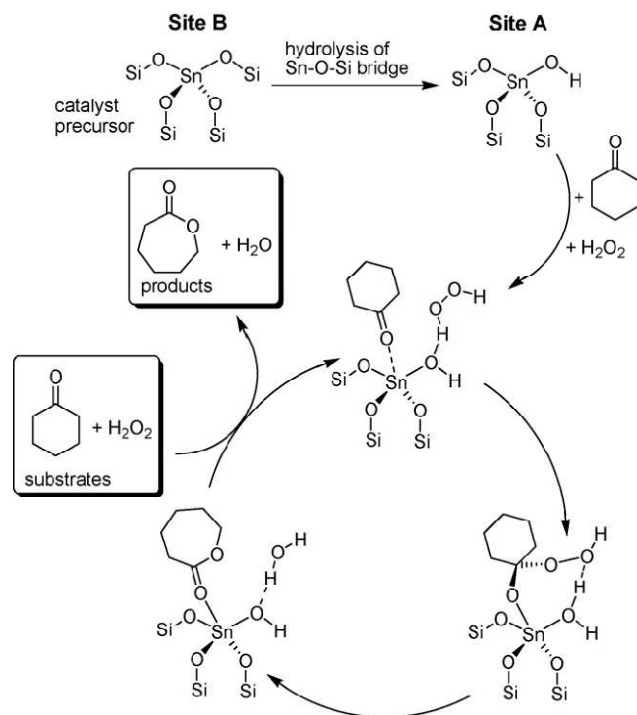
Concretamente se seleccionaron zeolitas con estructura Beta (BEA) por ser materiales con un tamaño de poro grande, definidos por canales de anillos de 12 átomos de silicio. Su tamaño de poro las debe hacer adecuadas para llevar a cabo la transposición del epóxido de β -pineno (**2**) en el correspondiente compuesto carbonílico mirtanal (**3**), ambas moléculas de gran volumen, como ya se ha comentado. Mediante el procedimiento de síntesis en medio fluoruro descrito en el apartado 1.1.2.1 del Capítulo 1, es posible incorporar metales que actúen como centros ácidos Lewis en el interior de la estructura.

En lo que se refiere a la acidez Lewis de las zeolitas comparada con la de los materiales MCM-41, las primeras tienen centros con una fuerza ácida mayor. Por tanto, los poros grandes de la zeolita Beta combinados con la acidez de sus centros activos deberían permitir tratar con moléculas grandes cuya difusión esté fuertemente impedida en los poros de pequeño o mediano tamaño de otras zeolitas^[65].

No obstante, como cualquier otro material con acidez Lewis (Capítulo 1, apartado 1.1.2.1), es muy difícil determinar de antemano si una zeolita Beta ácida de Lewis es adecuada para llevar a cabo una reacción orgánica determinada como puede ser el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**). Se debe a que en un proceso en el que hay un involucrado un catalizador ácido de Lewis influyen una gran cantidad de parámetros^[18].

Según la literatura, las zeolitas Beta son efectivas para una reacción pero no muestran actividad alguna en otro tipo de procesos semejantes. Por ejemplo, zeolitas que contienen centros de titanio incorporados en una zeolita silíceas, como puede ser titanio silicalita-1 (TS-1) o Ti-Beta, son catalizadores excelentes para la activación del peróxido de hidrógeno en el metal para llevar a cabo las reacciones de epoxidación de olefinas. Sin embargo, el metal que hace la función de centro activo en la zeolita Sn-Beta no activa al peróxido pero sí interacciona con el grupo carbonilo de la molécula reactante aceptando densidad electrónica (Esquema 3.10). Esta densidad electrónica no es transferida a orbitales vacíos del centro de estaño si no a orbitales moleculares antienlazantes situados en los átomos de oxígeno adyacentes. Con la ayuda de esta densidad electrónica adicional el peróxido de hidrógeno puede enlazarse a estos átomos de oxígeno mediante puentes de hidrógeno. Ambos reactivos adsorbidos sobre la zeolita constituyen un excelente punto de partida para la reacción de oxidación de Baeyer-Villiger (BV) de estos compuestos carbonílicos.

Así, aunque ambos metales, Ti y Sn, son ácidos de Lewis tetravalentes y pueden sustituir isomórficamente átomos de silicio en la red de la zeolita, la actividad catalítica del material de titanio es excelente para la epoxidación de la olefina y no es útil para la oxidación de BV de cetonas cíclicas, al contrario de lo que ocurre con la zeolita Sn-Beta^[26].



Esquema 3.10. Interacción de los centros activos de la zeolita Sn-Beta con el grupo carbonilo de las moléculas^[26].

Si se selecciona un tercer tipo de reacción también catalizada por ácidos de Lewis, como puede ser la reacción de reducción Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), se observa que la actividad catalítica de las zeolitas depende del metal que se encuentra en la red y dicha actividad varía con el sustrato. Cuando se mezcla ciclohexanona con 2-butanol, Sn-Beta muestra una actividad cuatro veces superior a Zr-Beta mientras que la actividad es prácticamente al contrario

cuando la mezcla es benzaldehído/2-butanol. De los ejemplos citados, y de otros muchos más que pueden encontrarse en la literatura sobre la reactividad de los ácidos de Lewis, se observa que es difícil predecir *a priori* o por simple analogía el mejor centro activo para una reacción determinada. Por ello se concluyó en esta tesis doctoral que debe hacerse un estudio de todos los centros activos de acidez Lewis disponibles para una misma estructura zeolítica y averiguar qué tipo es el más adecuado para la transposición tratada en este capítulo.

3.1.6.2 *Materiales MOF*

Para la reacción de interés, el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en el correspondiente compuesto carbonílico mirtanal (**3**) se seleccionaron diferentes materiales MOF de acuerdo a sus estructuras y características y a la posibilidad de que éstas se adaptasen a las condiciones de la reacción^[43].

Uno de los materiales elegidos fue **Cu-MOF** (Figura 3.11). Éste se caracteriza por presentar el ligando plano y rígido benceno-1,3,5-tricarboxilato (BTC), un polímero con coordinación tridimensional que cristaliza formando una estructura cúbica altamente porosa dejando libre centros de coordinación del ion Cu^{II} ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$). Las unidades básicas del catalizador, $\{\text{Cu}_2\}$, coordinadas a los cuatro grupos carboxilato forman una estructura denominada *paddle-wheel*. Las dimensiones de sus canales son de $9 \times 9 \text{ \AA}$ y presenta tres tipos de poros: los dos más grandes penetran en la estructura del material en las tres direcciones del espacio y están conectados con poros de 6 \AA de diámetro. Los cristales de este catalizador tienen forma octaédrica y los centros de coordinación están orientados hacia el centro de uno de los dos poros más grandes. Además, este material no sólo presenta acidez de Lewis debido a los centros de coordinación libres de los iones de Cu^{II} , sino que también presenta

acidez de Brönsted débil debido a los grupos carboxílicos de la estructura. Como ésta contiene grandes cantidades de estos grupos ácidos, algunos de ellos pueden estar en forma protónica y no coordinar a un átomo de cobre, es decir, se crea un defecto de carga en la superficie de los cristales y, por tanto, contribuyen a la actividad catalítica^[44].

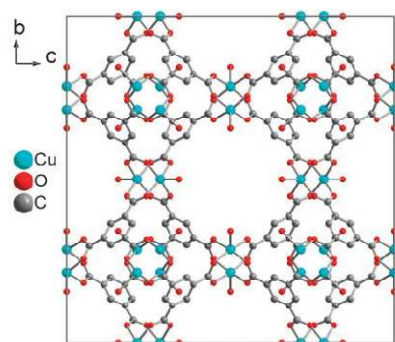


Figura 3.11. Estructura cúbica de la celda unidad tridimensional del material Cu-MOF^[44].

Además de por su estructura cristalina, similar a las de los materiales zeolíticos, este material ha sido escogido para llevar a cabo la reacción de transposición del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) porque ha resultado ser un excelente catalizador para la transformación de su isómero estructural, el epóxido α -pineno, en aldehído canfolénico^[44], proceso similar al reordenamiento que se está estudiando en esta memoria (Esquema 3.2, apartado 3.1.4).

Otro material MOF elegido para llevar a cabo el reordenamiento de interés pertenece a la serie de catalizadores IRMOF-n, que se caracterizan por presentar una asociación de un cluster tetramérico de zinc. Se eligió esta serie por el tamaño de sus poros. Éstos son muy grandes y varían entre los 3.8 y los

29 Å con volúmenes específicos superiores a $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. En concreto, se empleó el material **IRMOF-3** (Figura 3.12), con un tamaño de poro de 10.2 Å, que tiene como ligandos grupos amino en la red isoreticular. Éstos pueden ser modificados con anhídridos alquilo o ácidos carboxílicos para generar las correspondientes amidas y así, variar las propiedades ácidas del material^{[41], [44]}.

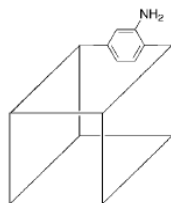


Figura 3.12. Representación esquemática del material IR-MOF-3^[42].

Otro material empleado es la serie MIL-n (Materials Institute Lavoisier) que se forman a partir de cationes trivalentes como vanadio (III), cromo (III) y hierro (III), aunque también se puede extender a otros elementos como aluminio (III), galio (III) o iridio (III). Éstas son estructuras abiertas similares a las zeolitas, pero se diferencian en la superficie química, densidad y tamaño de poro. Sus tamaños de poro varían desde los 3 a los 19 Å^[89]. Dada la similitud entre la estructura de ambos materiales y los grandes volúmenes de poro y la presencia de metales en la estructura, se consideró que éstos también podían ser excelentes materiales para llevar a cabo el reordenamiento del epóxido de β-pineno (**2**) en mirtanal (**3**). Se eligieron los materiales MIL-47 y MIL-68, ambos con centros activos metálicos de vanadio.

El material **MIL-47** es similar a los IRMOF-3, ya que tienen también ligandos tereftalato unidos al centro de vanadio (III), 1,4-benzenodicarboxilatos (V-BDC), cuya fórmula química es $\text{V}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$. Este material se forma a partir de unidades octaédricas infinitas^{[38], [41]}.

El vanadocarboxilato **MIL-68**^[41] se sintetiza a partir de las mismas unidades inorgánicas que MIL-47. De nuevo, la geometría es octaédrica y casi regular alrededor de los átomos de vanadio lo que da lugar a vanadio en estado de oxidación +3 formando redes tridimensionales con la misma estequiometría. La conexión de estas cadenas octaédricas se realiza mediante uniones orgánicas de tereftalato formándose dos tipos de canales monodireccionales; un canal pequeño y un canal largo. Los canales más largos tienen un diámetro de 18.6 Å y las áreas superficiales BET medidas son de 603(22) m²g⁻¹.

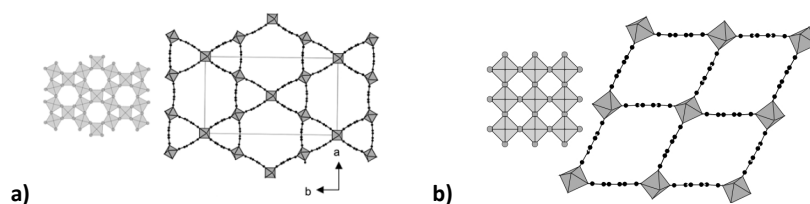
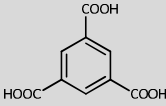
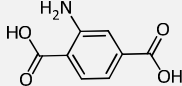
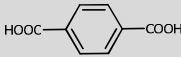
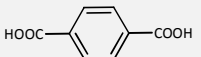


Figura 3.13. Proyecciones de los materiales MIL-68 y MIL-47, **a)** y **b)** respectivamente^[41].

En la Tabla 3.2 se resumen las principales características de los materiales MOF empleados en la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (**2**).

Tabla 3.2. Materiales MOF empleados en la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**).

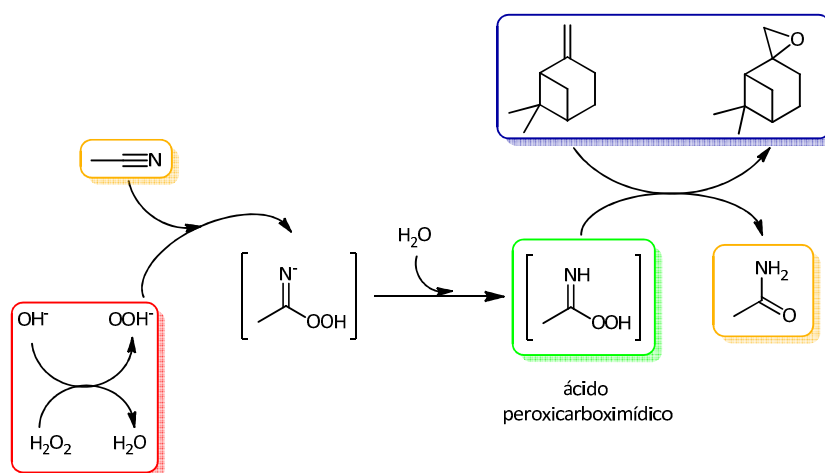
Nombre	Metal	Ligando	Tamaño de poro	Estado oxidación M
Cu-MOF	Cu		6	2
IR-MOF-3	Zn		10.2	2
MIL-47	V			3
MIL-68	V		18.6	3

3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.2.1 Preparación del epóxido de β -pineno (**2**) a partir de β -pineno (**1**)

El epóxido β -pineno (**2**) es el sustrato de la reacción de interés en esta memoria y es posible obtenerlo a partir del terpeno β -pineno (**1**) mediante una reacción clásica de epoxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En este proceso, el H_2O_2 reacciona con un nitrilo, concretamente con acetonitrilo, en una mezcla de metanol/agua en medio básico para formar *in situ* el agente epoxidante ácido peroxycarboximídico. Este método de epoxidación produce el epóxido **2** con un rendimiento del 67% y supone una alternativa eficaz a la oxidación con peroxoácidos (Esquema 3.11). Estos últimos tienen un precio más elevado que el peróxido de hidrógeno, además de necesitar cantidades

estequiométricas de reactivos y con una formación de subproductos mayor. Por otra parte, el ácido peroxicarboximídico reacciona más rápidamente con los alquenos que el correspondiente peroxiácido^[75-77].



Esquema 3.11. Obtención del epóxido de β -pineno a partir de β -pineno mediante una reacción de epoxidación con H_2O_2 .

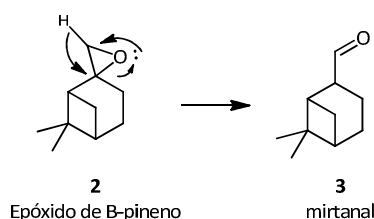
Como se observa en el Esquema 3.11, un producto de reacción es la acetamida. Tras finalizar la reacción ésta puede deshidratarse dando lugar a acetonitrilo, en medio ácido y a 453 °C, por ejemplo, en presencia de óxidos de zinc^[90]. De esta forma, se obtiene como único subproducto agua y el factor E del proceso global es muy bajo.

Después de purificar el producto por destilación se obtiene el epóxido de β -pineno (**2**) con un 96% de pureza (^1H RMN). El compuesto se identificó y caracterizó por espectroscopía de masas y RMN.

3.2.2 Transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en reactores de tanque agitado

3.2.2.1 Estudio de la actividad catalítica de diferentes materiales para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (2) y optimización de las condiciones de reacción

La transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) tiene lugar a través de un reordenamiento del grupo epóxido, sin ningún cambio en la estructura de carbono bicíclico (Esquema 3.12).



Esquema 3.12. Mecanismo de formación de mirtanal (3) a partir del epóxido de β -pineno (2).

Un buen material para la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) puede ser la zeolita Beta con centros de acidez de Lewis. Para un primer estudio de optimización de las condiciones de reacción se seleccionó esta zeolita con tres metales diferentes: Zr, Sn y Ti, todos ellos incorporados por sustitución isomórfica de átomos de silicio aislado, es decir, forman parte de la estructura cristalina. Por otra parte, se estudió el comportamiento de la reacción con el material Beta pura sílice sin ningún otro metal incorporado.

Para el estudio de la actividad catalítica de estas zeolitas se escogieron diferentes disolventes con distintas polaridades para poder estudiar así la influencia de la naturaleza del medio de reacción y optimizar la selectividad

hacia el producto deseado (Tabla 3.3). Se probaron todos los materiales en reactores de tanque agitado (*batch*) empleando 600 mg del epóxido **2** con 50 mg de catalizador a una temperatura de 80 °C. La mejor selectividad se observó con el catalizador Zr-Beta en acetonitrilo (Tabla 3.4, entrada 1). Tras 2 horas de reacción, el mirtanal (**3**) se obtuvo con una selectividad del 94% con una conversión prácticamente completa del epóxido de β -pineno (**2**). Cuando el catalizador es Sn-Beta, los resultados obtenidos son muy similares, alcanzándose una selectividad del compuesto carbonílico (**3**) próxima al 90% y conversión completa del epóxido de β -pineno (**2**) (Tabla 3.4, entrada 2). Al mismo tiempo de reacción, los valores de conversión y selectividad disminuyen cuando se trata del material Beta con Ti (Tabla 3.4, entrada 3). Los tiempos reflejados en la Tabla 3.4 hacen referencia a la máxima conversión observada por cromatografía de gases. Para determinarla, se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos, tal como se explica en los Procedimientos Experimentales (apartado 3.4).

Tabla 3.3. Polaridades de los disolventes empleados en la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno en mirtanal (**3**).

Disolvente	Polaridad
Tolueno	2.3
2-Propanol	4.3
Dioxano	4.8
Acetona	5.4
Nitrometano	6
Acetonitrilo	6.2
Metanol	6.6



P
O
L
A
R
I
D
A
D

Tabla 3.4. Reordenamiento del epóxido de β -pineno en diferentes disolventes empleando las zeolitas Zr-, Sn- y Ti-Beta como catalizadores.^[a]

Entrada	Catal.	Disolvente	t [h]	Conv. [%]	Select. productos				Rend. 3 [%]
					3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]	
1	Zr-Beta	Acetonitrilo	2	98	94	2	1	3	92
2	Sn-Beta	Acetonitrilo	2	98	89	2	2	7	87
3	Ti-Beta	Acetonitrilo	2	74	86	2	2	10	64
4	Zr-Beta	Acetona ^[b]	2	98	77	2	11	10	75
5	Sn-Beta	Acetona ^[b]	2	90	70	4	13	13	63
6	Ti-Beta	Acetona ^[b]	2	99	84	2	8	6	83
7	Zr-Beta	Tolueno	1	97	89	2	2	7	86
8	Sn-Beta	Tolueno	1	>98	80	4	5	11	80
9	Ti-Beta	Tolueno	1	87	89	2	2	7	77
10	Zr-Beta	Nitrometano	0.5	>98	87	2	3	8	87
11	Sn-Beta	Nitrometano	0.5	96	76	4	6	14	73
12	Ti-Beta	Nitrometano	0.5	>98	86	1	3	10	86
13	Zr-Beta	1,4-dioxano	0.5	>98	90	2	3	5	90
14	Sn-Beta	1,4-dioxano	0.5	97	82	2	6	10	80
15	Ti-Beta	1,4-dioxano	0.5	98	87	1	3	9	85

^[a] Condiciones de reacción: 600 mg epóxido de β -pineno, 3 g disolvente, 50 mg catalizador, temperatura = 80 °C.

^[b] Temperatura de reacción 56 °C.

Si se sustituye el acetonitrilo por 1,4-dioxano o nitrometano, también disolventes polares apróticos pero menos polares que el primero (Tabla 3.3), la conversión del epóxido de β -pineno (**2**) es también completa con el catalizador Zr-Beta pero ésta se alcanza en un tiempo de reacción cuatro veces menor. Son sólo necesarios 30 minutos para que el epóxido de β -pineno (**2**) se convierta en

mirtanal (**3**), frente a las 2 horas en el caso del acetonitrilo (Tabla 3.4, entradas 1, 10 y 13). Las curvas cinéticas están reflejadas en la Figura 3.14.

Como se observa en los resultados obtenidos, para el proceso de transposición la selectividad hacia el mirtanal (**3**) cuando se emplea nitrometano o dioxano es algo menor que en otros casos (Tabla 3.4, entradas 10–12 y 13–15). Esta disminución de la selectividad está acorde con el aumento de otros compuestos secundarios.

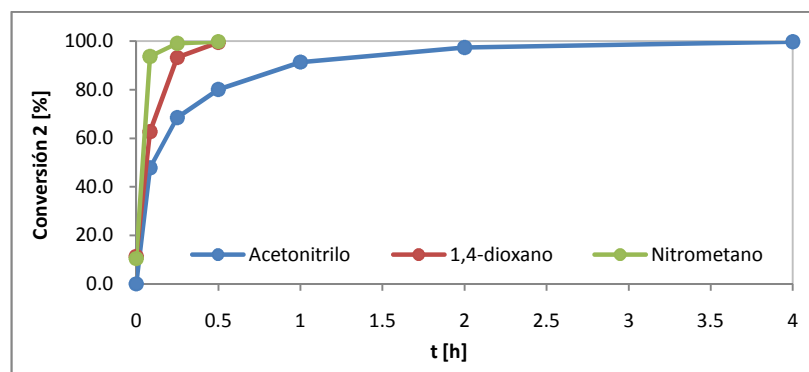


Figura 3.14. Conversión del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) empleando Zr-Beta como catalizador en diferentes disolventes a temperatura = 80 °C.

La selectividad de mirtanal (**3**) disminuye considerablemente respecto a la obtenida con los catalizadores Zr-Beta y Ti-Beta en la mayoría de los disolventes empleados cuando se emplea como catalizador Sn-Beta (Tabla 3.4, entradas 2, 5, 8, 11 y 14). De otros estudios experimentales anteriores y los cálculos teóricos correspondientes se sabe que la afinidad del centro de estaño hacia un grupo carbonilo es más alto que con Zr-Beta o Ti-Beta^{[21], [27]}. Se ha comprobado en reacciones Meerwein-Ponndorf-Verley, donde un grupo carbonilo está adsorbido como sustrato. En el caso del mirtanal (**3**), éste tiene un grupo carbonilo y puede ser una posible explicación de la disminución de la

selectividad al emplear el material de Sn. La mayor afinidad al grupo carbonilo produce una adsorción durante un tiempo más prolongado del producto **3** en el centro ácido de Lewis en este material por lo que la probabilidad para que se produzcan reordenamientos secundarios para formar isómeros estructurales del producto deseado puede ser mayor. Por otro lado, la coordinación del oxígeno del epóxido **2** es imprescindible para que exista actividad catalítica, lo que lleva a la hipótesis de que es necesaria una cierta afinidad del átomo de oxígeno para que exista actividad catalítica pero una afinidad demasiado fuerte no es adecuada ya que da lugar a rendimientos del producto deseado más bajos.

La comparación de selectividades en el caso de la zeolita Sn-Beta frente a los otros dos materiales Beta apoya esta hipótesis, pero otras observaciones evidencian este comportamiento. El catalizador al que menos fuertemente se adsorbe el grupo carbonilo es Ti-Beta, material con el que se observan conversiones significativamente menores que con los otros dos (Tabla 3.4, entradas 3 y 9). En el caso de acetona como disolvente, la baja conversión cuando se emplea Sn-Beta puede deberse a la atracción entre el grupo carbonilo y el centro metálico. En este caso el grupo carbonilo está incorporado en el disolvente por lo que el sustrato tiene que competir con un gran exceso de moléculas, retardando la velocidad de reacción. Por ello, el tiempo de reacción es mayor en este caso, por la interacción entre disolvente y centro activo.

Un efecto parecido al de la acetona se observa con acetonitrilo, disolvente con el que también es necesario un tiempo de reacción mayor para alcanzar conversión completa. Cabe esperar que esta base de Lewis se coordine al centro ácido y, por tanto, retrase la reacción. Experimentalmente se observa esta coordinación mediante la técnica de infrarrojo *in-situ*, aunque no

exactamente en las mismas condiciones. En cambio, el resto de disolventes (tolueno, dioxano y nitrometano) son menos nucleofílicos, es decir, no se coordinan con el centro activo y, entonces, no retardan la reacción. Por ello, el tiempo de reacción es más corto en estos casos, entre 30 y 60 minutos y no 120 minutos (Tabla 3.4).

Si se representa la selectividad de mirtanal (**2**) frente a la conversión del epóxido (**3**) se observa que en el caso de la zeolita Sn-Beta a conversiones bajas, la selectividad también es menor (Figura 3.15). Como ya se ha descrito, una afinidad fuerte entre el centro activo y el grupo carbonilo haría disminuir ambos factores. En el caso de la zeolita Ti-Beta la variación en la selectividad de **3** sólo se aprecia en un pequeño rango (Figura 3.15), por lo que no se puede determinar ninguna tendencia en estos valores. En el caso de la zeolita Zr-Beta (Figura 3.16) ocurre al contrario. Mientras la conversión es prácticamente completa en todos los puntos, la selectividad varía en un rango similar al de Sn-Beta (Figura 3.15). Sin embargo, no se puede establecer ninguna tendencia en lo que se refiere a la conversión con Zr-Beta, probablemente porque la actividad intrínseca es más alta y no están optimizados los tiempos de reacción para este caso concreto.

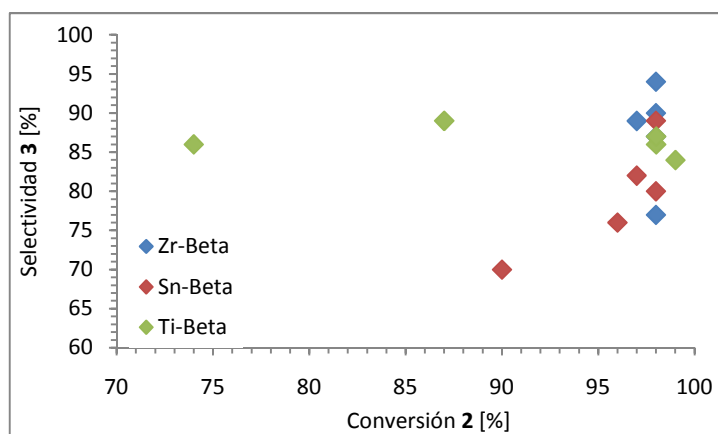


Figura 3.15. Evolución de la selectividad de mirtanal (**3**) frente a la conversión del epóxido de β -pineno (**2**) en presencia de los catalizadores Zr-Beta, Sn-Beta y Ti-Beta en acetonitrilo como disolvente.

La hipótesis de trabajo que se ha establecido permite explicar otro comportamiento en la selectividad, la subida que experimenta. Cuando se emplea acetonitrilo como disolvente, la selectividad aumenta desde el 87% en nitrometano o dioxano hasta el 94% cuando el catalizador es Zr-Beta (Tabla 3.4, entradas 1 y 2, Figura 3.16). De acuerdo con las explicaciones anteriores, el acetonitrilo compite positivamente con el grupo carbonilo de mirtanal (**3**), producto de la reacción, y acelera de esta forma la desorción de éste. Además, su particular geometría, es una molécula lineal, y la adsorción por su átomo de nitrógeno, facilita su aproximación al centro activo. La evolución de la concentración de reactivos en el medio de reacción en presencia de Zr-Beta y acetonitrilo es la que se muestra en las gráficas de la Figura 3.17.

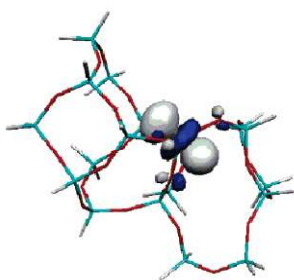


Figura 3.16. Centros activos el catalizador Zr-Beta^[27].

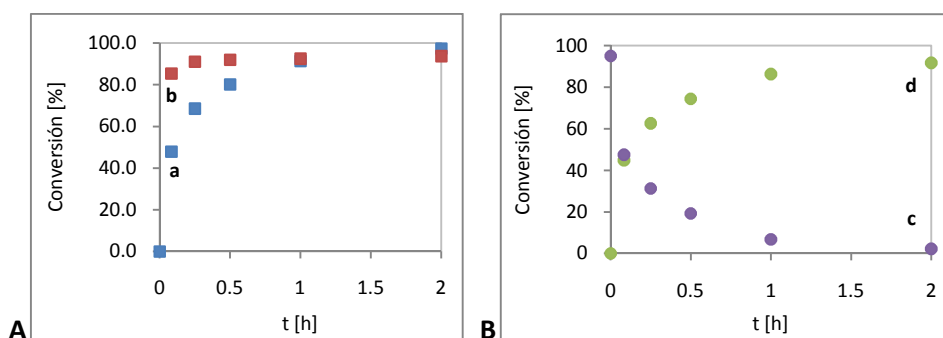
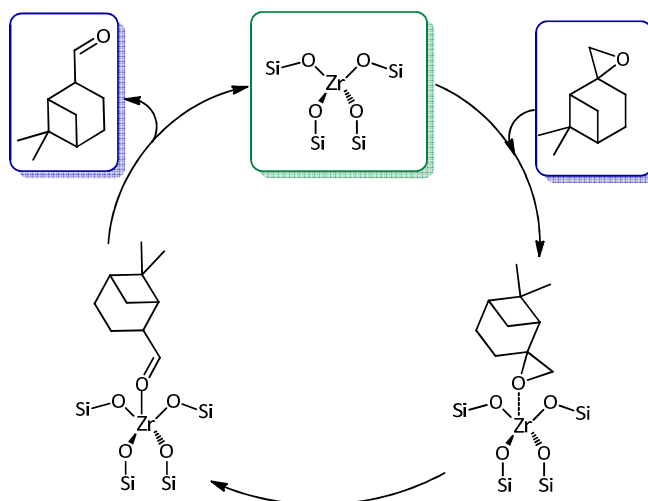


Figura 3.17. Evolución de **2** y **3** con el tiempo en presencia de Zr-Beta como catalizador y acetonitrilo como disolvente a T = 80 °C. **A)** Conversión del epóxido de β-pineno (**2**) con el tiempo (**a**) y selectividad de mirtanal (**3**) con el tiempo (**b**). **B)** [%] de epóxido de β-pineno (**2**) con el tiempo (**c**) y rendimiento de mirtanal (**3**) con el tiempo (**d**).

Como resumen, puede concluirse que para obtener un rendimiento óptimo de mirtanal (**3**) en la transformación del epóxido de β-pineno (**2**) debe emplearse un ácido Lewis con una fuerza intermedia respecto a la afinidad a un grupo carbonilo. Un catalizador más débil (Ti-Beta) puede dar bajas conversiones por falta de actividad catalítica aunque con una selectividad constante del 87%. Un catalizador con una afinidad muy alta proporciona también conversiones bajas porque el propio producto mirtanal (**3**) bloquea los centros activos. La zeolita Zr-Beta es un material cuyas características son intermedias entre los dos extremos, por lo que proporciona una alta conversión

y selectividad en la reacción de estudio. El resultado puede además ser optimizado con la elección del disolvente. Así, acetonitrilo facilita la desorción de mirtanal (**3**) evitando el bloqueo de los centros activos por este producto. En el Esquema 3.13 se describe el ciclo catalítico que sufre la zeolita Zr-Beta en la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (**2**).



Esquema 3.13. Ciclo catalítico para la transformación del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) empleando Zr-Beta como catalizador de la reacción.

Los disolventes polares apróticos acetonitrilo, nitrometano y 1,4-dioxano dieron un buen resultado en la transposición del epóxido de β -pineno (**2**) a mirtanal (**3**) en lo que se refiere a conversión y selectividad. Los disolventes polares próticos, nucleófilos, por el contrario, no son adecuados para llevar a cabo este reordenamiento. Cuando se utiliza metanol e isopropanol con cualquiera de los tres metales la conversión del epóxido **2** sigue siendo prácticamente completa pero las selectividades de mirtanal (**3**) disminuyen notablemente (Tabla 3.5, entradas 1–6). En este caso no es el compuesto carbonílico de interés la molécula que mayoritariamente se forma en el reordenamiento. En los dos casos, la selectividad del alcohol perilílico (**5**)

aumenta frente a otros disolventes, desde el 10% hasta el 23% (Tabla 3.5, entradas 1–6) y se forman otros compuestos de mayor peso molecular que los resultantes de la transposición del epóxido **2** (Esquema 3.14). Estos productos se han formado con una selectividad del 15% en el caso del isopropanol y del 45% cuando el disolvente es metanol. La cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas indica que se ha incorporado una molécula de disolvente durante la transposición mediante una adición.

Tabla 3.5. Reordenamiento del epóxido de β -pineno en diferentes disolventes empleando las zeolitas Zr-, Sn- y Ti-Beta como catalizadores en presencia de alcoholes como disolvente.^[a]

Entrada	Catal.	Disolvente	t [h]	Conv. [%]	Select. productos				Rend. 3 [%]
					3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]	
1	Zr-Beta	Metanol	4	>98	9	4	10	77	9
2	Sn-Beta	Metanol	4	98	9	3	10	78	9
3	Ti-Beta	Metanol	4	86	14	4	10	76	12
4	Zr-Beta	Isopropanol	4	>98	42	5	23	30	42
5	Sn-Beta	Isopropanol	4	97	33	6	21	40	32
6	Ti-Beta	Isopropanol	4	88	45	6	17	32	40

^[a] Condiciones de reacción: 600 mg epóxido de β -pineno (**2**), 3 g disolvente, 50 mg catalizador, temperatura = 80 °C.

3.2.2.2 Selección de catalizadores para la transformación del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) en reactores de tanque agitado

Una vez comprobado que el acetonitrilo es el medio de reacción en el que se obtienen los mejores rendimientos hacia el producto **3** y que los materiales con estructura BEA dan lugar, en general, a resultados favorables para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**), se definieron estas condiciones como las estándar y se probaron otros

catalizadores Beta con otros metales. En este caso se seleccionaron materiales con metales pentavalentes incorporados en la red de la zeolita Beta también mediante sustitución isomórfica, el Nb y el Ta, pues los dos metales en dicha estructura proporcionan al material acidez Lewis^[24], propiedad necesaria para llevar a cabo este reordenamiento.

Empleando cualquiera de los dos materiales Beta (Nb o Ta), la conversión del epóxido (**2**) en el compuesto carbonílico (**3**) es muy inferior a la observada para los materiales Sn-, Ti- o Zr-Beta (Tabla 3.6, entradas 1–5). Aunque no de forma tan acusada como la conversión, la selectividad de **3** también es inferior (Tabla 3.6, entradas 4 y 5). La diferencia en actividad se puede observar directamente en los distintos TON, alrededor de 600 para Sn-, Ti- o Zr-Beta y alrededor de 200 para Nb- o Ta-Beta. Por tanto, a la vista de los resultados de la Tabla 3.6, los materiales que contienen metales pentavalentes no son adecuados para la reacción de estudio.

Tabla 3.6. Comparación de zeolitas Beta sustituidas con diferentes metales como catalizadores ácidos de Lewis para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**)^[a].

Entrada	Catal.	Si/M [mol/mol]	Conv. [%]	Select. productos				Rend. 3 [%]	TON
				3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]		
1	Zr-Beta	130	98	94	0	1	5	92	643
2	Sn-Beta	130	98	89	2	2	7	87	615
3	Ti-Beta	132	74 (84) ^[b]	86	2	2	10	64	461
4	Nb-Beta	109	38 (41) ^[b]	70	7	7	16	27	207
5	Ta-Beta	78	36 (40) ^[b]	72	7	5	16	26	146

^[a] Condiciones de reacción: 600 mg epóxido β -pineno, 3 g acetonitrilo, 50 mg catalizador, temperatura = 80 °C y tiempo de reacción 2 horas.

^[b] Los valores entre paréntesis corresponden a los valores de conversión a las 4 horas de reacción. Las selectividades tras 4 h de reacción son muy próximas a las obtenidas a las 2 horas.

La acidez Lewis de las zeolitas Beta probadas se demostró por espectroscopía infrarroja por adsorción de ciclohexanona (Figura 3.18) para cada uno de los metales probados.

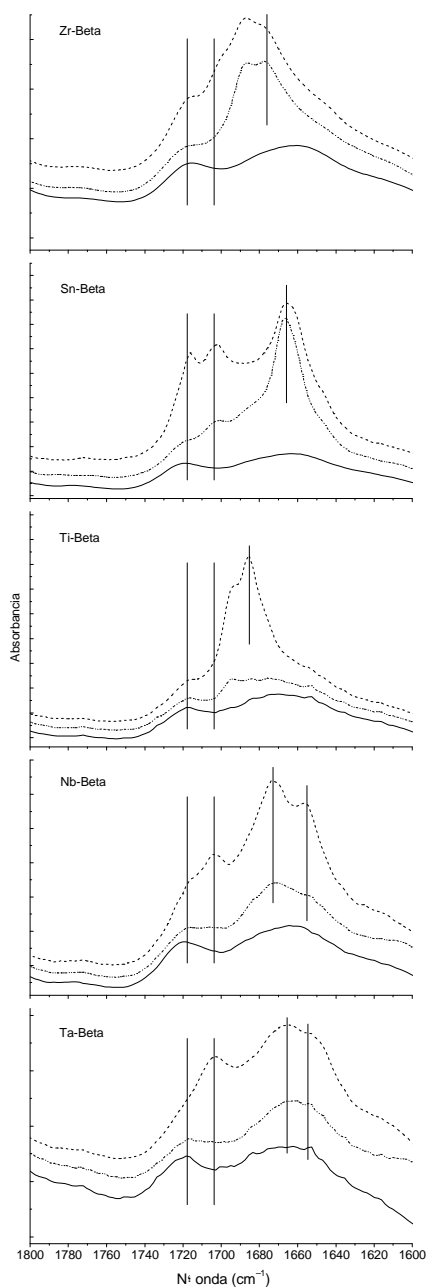


Figura 3.18. Espectroscopía infrarroja de ciclohexanona adsorbida en diferentes zeolitas Beta. En la figura se muestran diferentes espectros que corresponden a la zeolita después de la activación (línea continua) y tras la desorción a 100 °C y tras la desorción a 200 °C.

Según las referencias consultadas, los materiales heterogéneos que poseen acidez Brønsted no son los adecuados para llevar a cabo el reordenamiento del epóxido (**2**) en el compuesto (**3**) pues no son materiales selectivos hacia el compuesto carbonílico^[72]. No obstante, se comprobaron estos resultados empleando catalizadores con acidez Brønsted con estructura Beta. Se utilizaron los materiales Al-Beta y Ga-Beta^{[20], [29], [89]}, zeolitas obtenidas por sustitución isomórfica de los cationes tetravalentes Si⁴⁺ por los cationes trivalentes Al³⁺ y Ga³⁺.

En presencia de Al-Beta y Ga-Beta y acetonitrilo como disolvente, el rendimiento obtenido del aldehído **2** es del 34% y 23% respectivamente (Tabla 3.7, entradas 1 y 2). Por tanto, se confirma que los catalizadores que poseen acidez Brønsted no son los adecuados para llevar a cabo la transformación del epóxido β-pineno (**2**) en mirtanal (**3**), pues tanto la conversión del sustrato **2** como la selectividad del producto **3** son muy inferiores a las obtenidas con materiales con acidez Lewis.

Tabla 3.7. Comparación de zeolitas Beta intercambiadas con diferentes metales como catalizadores ácidos Brønsted para el reordenamiento del epóxido de β-pineno (**2**)^[a].

Entrada	Catal.	Si/M [mol/mol]	Conv. [%]	Select. productos				Rend. 3 [%]	TON
				3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]		
1	Al-Beta	103	46 (53) ^[b]	74	8	5	13	34	232
2	Ga-Beta	45	37 (42) ^[b]	63	9	6	22	23	87
3	Si-Beta	-	<5%	-	-	-	-	-	1

^[a] Condiciones de reacción: 600 mg epóxido β-pineno (**2**), 3 g acetonitrilo, 50 mg catalizador, temperatura = 80 °C y tiempo de reacción 2 horas.

^[b] Los valores entre paréntesis corresponden a los valores de conversión a las 4 h de reacción. Las selectividades tras 4 h de reacción son muy próximas a las obtenidas a las 2 h.

En la Figura 3.19 se muestran los espectros infrarrojos de la región donde aparece el grupo hidroxilo de las zeolitas Al-Beta y Ga-Beta, espectros que demuestran la presencia de dicha acidez en estos materiales.

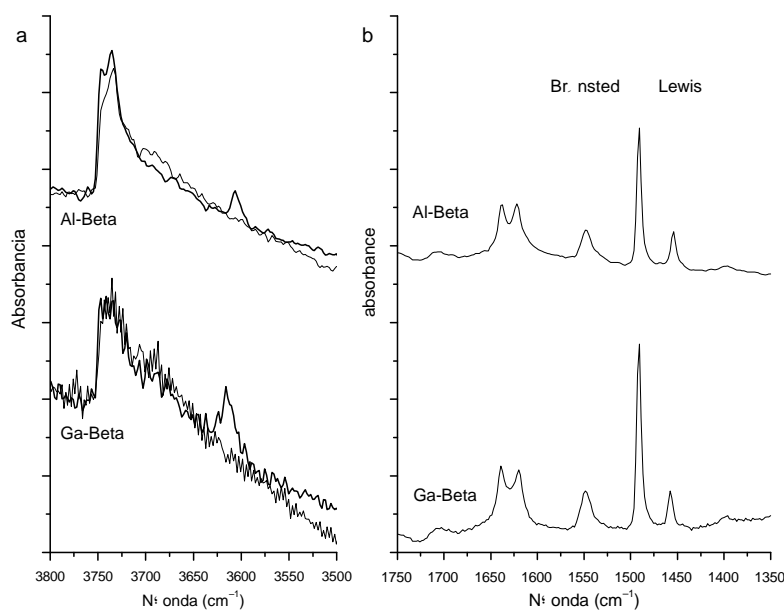


Figura 3.19. Espectros infrarrojo de la región del grupo hidroxilo de las zeolitas Al-Beta y Ga-Beta antes de la adsorción de piridina (a) y después de la adsorción de piridina (b), tras su desorción a 150 °C.

No obstante, sí es necesaria la presencia de acidez en el material para que la transposición pueda tener lugar bajo las condiciones de estudio, como demuestra el resultado obtenido cuando el material empleado es una zeolita Beta pura sílice (ausencia de cualquier tipo de acidez). En este caso, el epóxido de β -pineno (**2**) no sufre transformación alguna (Tabla 3.7, entrada 3). De nuevo, este resultado confirma que no sólo es necesario emplear un material ácido para llevar a cabo el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**), sino también, que la acidez sea tipo Lewis^[29].

De los resultados anteriores puede concluirse las zeolitas con centros aislados y bien definidos de ácidos Lewis incorporados en la estructura Beta son excelentes materiales para llevar a cabo la reacción de transposición del epóxido β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**). Estos catalizadores, sustituidos con diferentes metales, se caracterizan por poseer centros activos en poros de gran tamaño por donde las moléculas pueden difundir. Siguiendo este razonamiento se concluyó que los materiales MOF (Metal Organic Framework) pueden ser interesantes para la reacción de estudio por las características comentadas en el apartado 3.1.6.2 de este capítulo.

Se eligieron diferentes materiales MOF para llevar a cabo la reacción y las posibilidades de que sus propiedades de ácido Lewis fuesen aptas para el reordenamiento del epóxido β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) (apartado 3.1.6.2): Cu-MOF, Ni-MOF, Zn-IRMOF-3, V-MIL-47 y V-MIL-68. Los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla 3.8 y los tiempos de reacción corresponden al máximo rendimiento observado.

Tal como se observa en la Tabla 3.8, el rendimiento de mirtanal (**3**) obtenido con cualquiera de los materiales MOF probados en diferentes medios de reacción no supera el 22%, resultado obtenido cuando se emplea el catalizador IR-MOF-3 en tolueno, donde el centro activo metálico es Zn (Tabla 3.8, entrada 12). No obstante, debe mencionarse que no es un catalizador selectivo para el proceso, se obtiene una mezcla de productos donde el mirtanal (**3**) sólo supone el 30% del total de productos de esta mezcla. Esta baja selectividad puede ser debida a las propiedades ácido-base del material. Mientras el centro metálico actuaría como ácido Lewis, los ligandos orgánicos con grupos funcionales amina pueden actuar tanto como base Lewis cediendo su par electrónico libre situado sobre el nitrógeno, como base Brønsted, aceptando protones del medio. Para acentuar la basicidad Brønsted de este

material se trató el catalizador previamente con HNO_3 (Tabla 3.8, entrada 11 y Esquema 3.14). En este caso se trata de un catalizador con un complejo ácido-base de Brønsted y de la literatura se sabe que estos complejos favorecen la formación del alcohol perilílico (**5**)^[72]. En este caso, la selectividad a este alcohol **5** aumenta hasta un 36% mientras que la selectividad hacia el mirtanal (**3**) baja del 29% al 11% (Tabla 3.8, entrada 11).

Tabla 3.8. Reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en diferentes disolventes empleando materiales MOF como catalizadores^[a].

Entrada	Cat.	Disolvente	t [h]	Conv. [%]	Selectividad productos				Rend. 3 [%]
					3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]	
1	Cu-MOF	Acetonitrilo	0.5	22	75	9	5	11	17
2	Cu-MOF ^[b]	Acetonitrilo	0.5	23	74	9	6	11	17
3	Cu-MOF ^[b]	Tolueno	0.5	25	69	9	6	16	17
4	Cu-MOF ^[b]	Nitrometano	0.5	24	69	9	5	17	17
5	Ni-MOF	Acetonitrilo	0.5	21	71	9	6	14	15
6	Ni-MOF ^[b]	Acetonitrilo	0.5	22	72	9	6	13	16
7	Ni-MOF ^[b]	Tolueno	0.5	24	53	10	10	27	13
8	Ni-MOF ^[b]	Nitrometano	0.5	20	63	10	7	20	13
9	V-MOF ^[c]	Tolueno	0.5	21	60	10	8	22	13
10	Zn-IRMOF-3 ^{[d],[e]}	Nitrometano	0.5	73	29	22	5	44	21
11	Zn-IRMOF-3 ^{[e],[f]}	Nitrometano	5	84	11	7	36	46	9
12	Zn-IRMOF-3 ^[e]	Tolueno	24	62	36	12	22	30	22
13	Zn-IRMOF-3 ^[e]	Acetonitrilo	5	22	39	8	8	45	9
14	V-MIL-47	Nitrometano	10	68	23	24	17	36	16
15	V-MIL-68	Nitrometano	1	>98	10	10	28	52	10

^[a] Condiciones de reacción: 600 mg epóxido de β -pineno, 3 g disolvente, 25 mg catalizador, T = 80 °C.

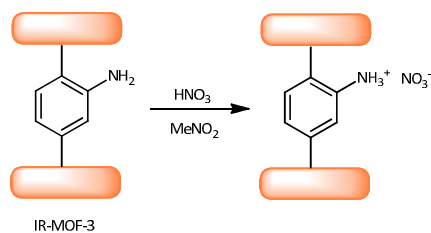
^[b] Se activaron los catalizadores previamente en la estufa a 100 °C durante una noche.

^[c] Se activó el catalizador previamente en la estufa a 60 °C durante una noche.

^[d] Se trató el catalizador con una solución acuosa de al 25% de ácido succínico.

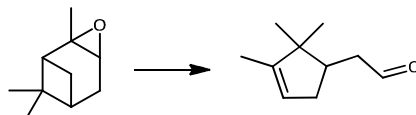
^[e] Se añadieron 100 mg de catalizador.

^[f] Se trató el catalizador previamente en una disolución de HNO₃ para protonar el 30% de los grupos amina del material y crear así centros ácidos.



Esquema 3.14. Tratamiento del catalizador IR-MOF-3 con HNO_3 en presencia de nitrometano como disolvente.

El material Cu-MOF ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$) también da malos resultados como catalizador para esta reacción (Tabla 3.8, entradas 1-4). En presencia de diferentes disolventes no se supera el 25% de conversión del epóxido **2** en ningún caso. Por otra parte, se consigue una cierta selectividad (del 69% al 75%) hacia mirtanal (**3**), pero es siempre más baja que la obtenida con las zeolitas Beta. Por tanto, si bien Cu-MOF es un catalizador idóneo para llevar a cabo la transposición del epóxido de α -pineno en aldehído canfolénico (Esquema 3.15)^{[36], [39]}, no lo es para el reordenamiento de su isómero estructural el epóxido de β -pineno (**2**) por falta de actividad catalítica. En este caso, probablemente los disolventes desactivan los centros ácidos del catalizador y son el origen de la baja selectividad.



Esquema 3.15. Reordenamiento del epóxido α -pineno en aldehído canfolénico.

Dado que Cu-MOF es un material sensible a la humedad, se secó en la estufa durante una noche a 100 °C para evitar que la presencia de humedad modificase su estructura y, por tanto, sus propiedades catalíticas. No obstante, no se observó mejora alguna en los resultados ni en acetonitrilo ni en tolueno,

pues el rendimiento de mirtanal (**3**) es siempre inferior al 20%. (Tabla 3.8, entradas 2 y 3).

Ni-MOF, de la misma forma que Cu-MOF, es un material sensible a la humedad y por ello se secó en la estufa previamente. Sin embargo, la conversión del epóxido (**2**) es también muy baja, nunca superior al 24% (Tabla 3.8 entradas 5–8). Tampoco se pudo mejorar el rendimiento hacia mirtanal (**3**) cambiando el disolvente de acetonitrilo a tolueno (Tabla 3.8, entrada 7) o nitrometano (Tabla 3.8, entrada 8), se mantiene alrededor del 15%. Los catalizadores MIL-47 y MIL-68 tampoco resultaron ser eficaces para llevar a cabo la transformación (Tabla 3.8, entradas 14 y 15 respectivamente) pues aunque la conversión del epóxido **2** es más elevada que en presencia de otros materiales MOF (68% y >98%, respectivamente), el rendimiento de mirtanal (**3**) es de únicamente el 16% cuando se emplea el material V-MIL-47 y del 10% en presencia de V-MIL-68.

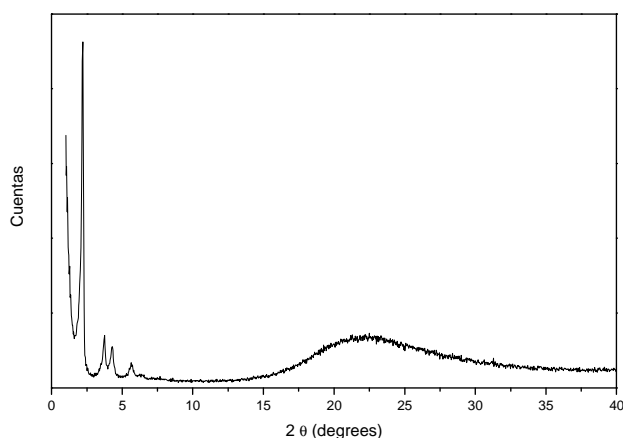
En la Tabla 3.9 puede observarse que es el efecto de los centros activos Zr en la estructura de la zeolita Beta el factor que favorece el reordenamiento del epóxido **2** a mirtanal (**3**) ya que el empleo de la zeolita Beta pura sílice no ejerce ninguna influencia sobre la reacción (Tabla 3.8, entrada 1). Por otra parte, la incorporación del Zr en otras estructuras no implica necesariamente un alto rendimiento de mirtanal (**3**) a partir de epóxido de β -pineno (**2**) (Tabla 3.9, entradas 2 y 3). El ensayo con el material Zr-MCM-41 confirma y reproduce los resultados de la literatura^[72].

Tabla 3.9. Reordenamiento del epóxido de β -pineno empleando materiales con diferente estructura como catalizadores.^[a]

Entrada	Catalizador	Tiempo [h]	Conv. [%]	Selectividad productos				Rend. 3 [%]
				3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]	
1	Beta Si/Al = ∞	0.5	0	-	-	-	-	0
2	Zr-MCM-41	0.5	18	33	12	7	48	6
3	meso Zr1	0.5	0	-	-	-	-	0

^[a]Condiciones de reacción: 600 mg epóxido β -pineno, 3 g acetonitrilo, 50 mg catalizador, temperatura = 80 °C.

En las Figuras 3.20 y 3.21 se observan las diferencias en los patrones de difracción de rayos X de los materiales Zr-MCM-41 y Zr-Beta. Los centros ácidos de cada material son muy diferentes tal como reflejan ambos espectros. El material mesoporoso no presenta cristalinidad (Figura 3.20) mientras que los centros ácidos de la zeolita Zr-Beta están situados en posiciones cristalinas (Figura 3.21).

**Figura 3.20.** Difracción de RX del material mesoporoso Zr-MCM-41

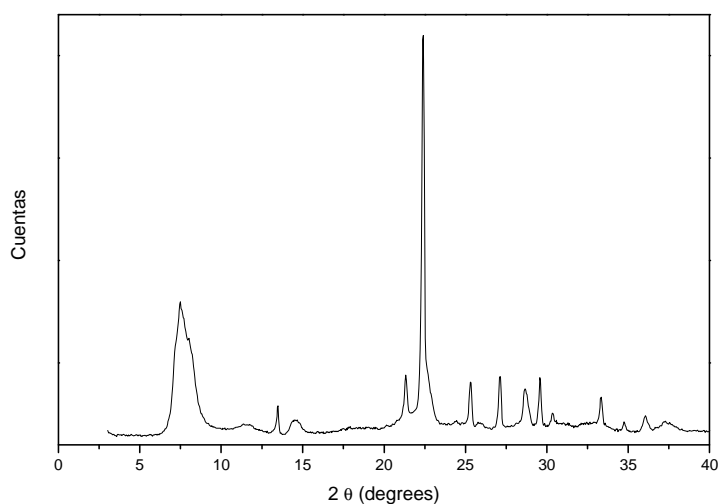


Figura 3.21. Difracción de RX del material cristalino Zr-Beta.

3.2.2.3 Estudio de la estabilidad y posibilidad de reúso de Zr-Beta en la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en reactores de tanque agitado

Según los resultados obtenidos en el apartado 3.2.2.1 de este capítulo, donde se estudiaron las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (**2**) en su correspondiente compuesto carbonílico mirtanal (**3**), el catalizador idóneo para llevar a cabo esta transformación es la zeolita Zr-Beta (apartado 3.2.2.2) y acetonitrilo como disolvente de la reacción.

Una de las principales ventajas que ofrecen los catalizadores heterogéneos frente a los homogéneos, y que debe tenerse en cuenta a la hora de desarrollar un proceso sostenible, es la posibilidad de ser separados fácilmente. Esto abre la posibilidad de ser reutilizados siempre y cuando no pierdan su actividad durante la reacción y existan métodos de recuperación.

Como se observa en la Figura 3.22, los resultados obtenidos cuando la cantidad de reactivos es 10 veces superior se mantienen sin apenas variación, si bien son algo inferiores en este último caso.

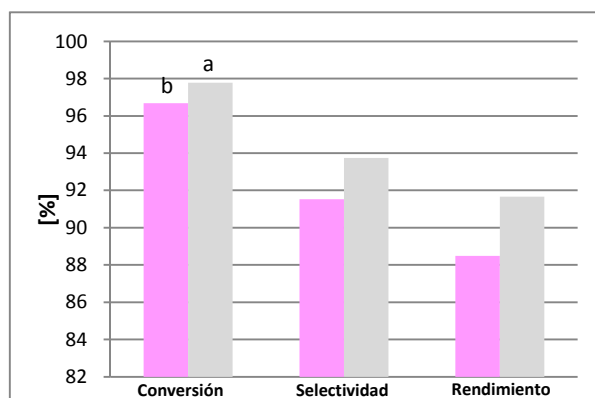


Figura 3.22. Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno (**2**) y la selectividad y el rendimiento de mirtanal (**3**) en la reacción en *batch* (**a**) y en la reacción en *batch* en una escala 10 veces superior (**b**) a las 2 horas de reacción.

Con el fin de explotar al máximo la actividad del Zr-Beta para conseguir la conversión catalítica máxima de epóxido (**2**) en peso por kilogramo de catalizador y aprovechando la ventaja de los catalizadores heterogéneos, se llevó a cabo la reacción en una escala 10 veces mayor, empleando este catalizador (500 mg) y acetonitrilo como disolvente. Los resultados catalíticos en esta escala son similares a los obtenidos en la escala inicial (Figura 3.22). El tiempo de reacción elegido, 2 horas, se mantiene respecto a los ensayos de optimización de las condiciones de reacción ya que corresponde al tiempo mínimo en el que se alcanza el máximo rendimiento del compuesto **3**. Después de la reacción se recuperó el catalizador y se reactivó por calcinación en aire a 580 °C durante 3 horas para ser reusado en ciclos posteriores. En los reusos el sustrato fue escalado a la cantidad de catalizador disponible para compensar

las pérdidas de material debidas al manejo para tener siempre la misma relación sustrato/catalizador.

De este modo se usó la zeolita Zr-Beta en nueve reacciones sucesivas. De los resultados de la Tabla 3.10 puede extraerse que la conversión y la selectividad hacia el mirtanal (**3**) quedan invariables y después de nueve reusos, la conversión del epóxido de β -pineno (**2**) sigue siendo completa después de 2 horas de reacción, permaneciendo la selectividad por encima del 90% en todos los casos. El rendimiento oscila entre el 90% y el 95% sin que haya una tendencia a disminuir (Figura 3.23).

Tabla 3.10. Reusos de la zeolita Zr-Beta como catalizador en el reordenamiento del epóxido de β -pineno en reactores *batch*.^[a]

Entrada	Ciclo	Conv. 2 [%]	Selectividad productos				Rendimiento 3 [%]
			3 [%]	4 [%]	5 [%]	Otros [%]	
1	0	97	92	2	1	5	89
2	1	>98	94	2	1	3	94
3	2	>98	93	1	1	5	93
4	3	98	91	2	1	6	89
5	4	>98	93	1	1	6	93
6	5	>98	94	1	1	4	94
7	6	>98	94	2	1	3	94
8	7	>98	93	2	1	4	93
9	8	>98	93	2	1	4	93

[a] Condiciones de reacción: 6 g epóxido β -pineno (**2**), 30 g acetonitrilo, 500 mg catalizador, T = 80 °C. El catalizador se filtró después de cada ciclo de 2 horas y reactivado por calcinación a 580 °C durante 3 horas. Las cantidades de sustrato y disolvente se escalaron en cada ciclo según la masa de catalizador recuperado.

Tras los nueve ciclos del catalizador, 37.2 g del epóxido **2** fueron transformados con 0.500 g de catalizador Zr-Beta, lo que corresponde a un número turnover (definido como mol de reactivo convertido por mol de metal)

de 3878. Tras 8 ciclos de reuso el 50% del catalizador se perdió debido a errores experimentales derivados de su manipulación después de cada reacción, una cantidad que supone una media del 6.25% de la masa del catalizador en cada ciclo.

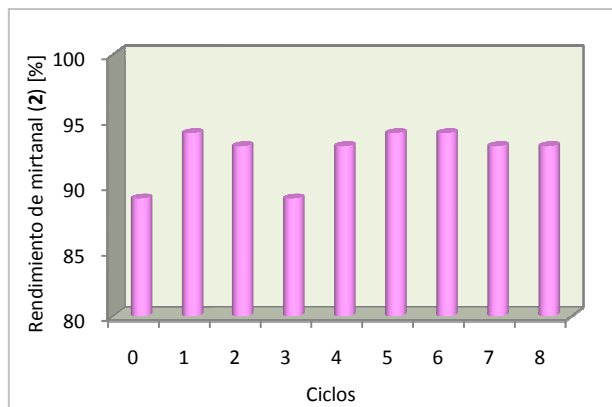


Figura 3.23. Rendimiento de mirtanal (3) obtenido en cada reuso del catalizador Zr-Beta en el reordenamiento del epóxido de β -pineno (2).

Después de estos nueve ciclos, el catalizador se recuperó por filtración y se calcinó como en los ciclos anteriores y se compararon sus propiedades texturales con las del catalizador fresco. El patrón de difracción de rayos X de la muestra reusada es idéntica al patrón de la muestra fresca como demuestra la Figura 3.23. Asimismo, los resultados de ICP de los que se obtiene la relación Si/Zr de la muestra de catalizador fresco y reusado confirman que no hay pérdida de zirconio durante los nueve ciclos en los que ha sido utilizado, si bien el contenido en silicio baja ligeramente (Tabla 3.11). Por otra parte, las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) también confirman que el catalizador mantiene su morfología antes y después de las reacciones catalíticas. En las fotografías se observa cómo tras los 9 ciclos catalíticos, las imágenes del material son muy similares y una degradación de los cristales de

la zeolita no es apreciable (Figuras 3.23, 1a y 1c catalizador fresco y 1b y 1d, catalizador calcinado).

Tabla 3.11. Análisis de los catalizadores Zr-Beta fresco y usado en las reacciones en reactores *batch*.

Entrada	Catalizador	TON ^[a] [mol/mol]	Cristalinidad ^[b] [%]	Si/Zr ^[c] [mol/mol]
1	Catalizador Zr-Beta fresco calcinado	-	100	131
2	Catalizador Zr-Beta usado en 9 ciclos en un reactor tipo <i>batch</i>	3878	100	129

^[a] Promedio de moles de sustrato convertido por mol de centro metálico.

^[b] Comparación con una muestra comercial de Al-Beta; error experimental ± 5 .

^[c] Determinado por ICP-OES.

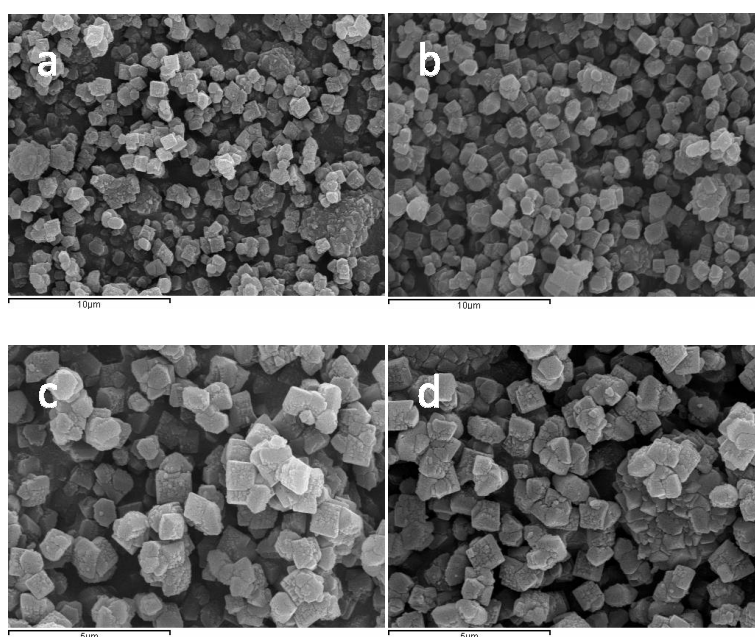


Figura 3.24. Imágenes SEM de los catalizadores Zr-Beta. (a) y (c) Catalizador Zr-Beta fresco calcinado, (b) y (d) catalizador Zr-Beta después de 9 ciclos en la reacción de transposición en *batch*.

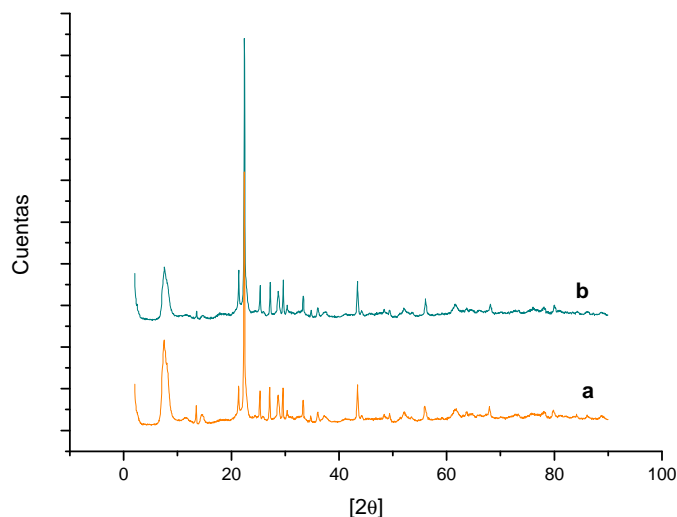


Figura 3.25. Patrones de difracción de rayos X del catalizador Zr-Beta. (a) Zr-Beta fresco calcinado y (b) Zr-Beta después de los 9 ciclos en el reordenamiento del epóxido de β -pieneno en el reactor en *batch*.

3.2.2.4 Transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en un reactor de lecho fijo con flujo continuo

Según los datos obtenidos en los apartados anteriores 3.2.2.1, 3.2.2.2 y 3.2.2.3 la zeolita Zr-Beta es un catalizador muy activo y selectivo para la reacción de reordenamiento del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) y puede ser reciclado por ser estable en las condiciones de reacción y mantener su actividad después de 9 reúsos en reacciones llevadas a cabo en reactores *batch*. Por tanto, también debe ser posible usar el catalizador Zr-Beta en un reactor de flujo continuo con lecho fijo.

Para ello se utilizó Zr-Beta-2, procedente de un *batch* de síntesis diferente que el catalizador Zr-Beta que fue empleado en las reacciones en reactores de tanque agitado. Para llevar a cabo la reacción en este modo se

colocaron 800 mg de Zr-Beta-2 pastillado con un tamaño de partícula entre 0.4 y 0.6 mm, en un tubo de acero inoxidable de 14 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno (Figura 3.26). Se mantuvo la temperatura de reacción a 80 °C, temperatura a la que se realizaron las reacciones en *batch*. La alimentación, compuesta por una mezcla de acetonitrilo y epóxido de β-pineno (**2**) en una proporción 5 : 1 en masa (igual que en modo *batch*), se hizo pasar a través del lecho de catalizador a una velocidad de 0.5 mL/min, lo que corresponde a un tiempo de contacto, W/F, (definido como cantidad de catalizador en g / velocidad de alimentación en g/min) de 1.6 min con respecto a la alimentación o de 9.6 min con respecto al epóxido. Al final de cada ciclo se disminuyó a 0.4 mL/min para aumentar el tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador.

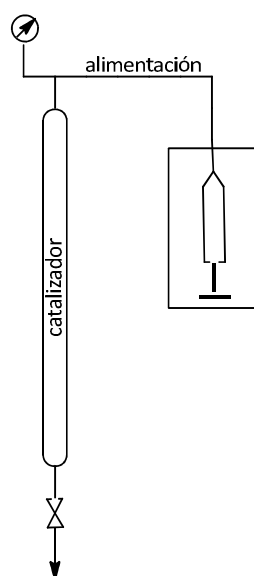


Figura 3.26. Esquema del reactor continuo de lecho fijo empleado en la transformación del epóxido de β-pineno (**2**) en mirtanal (**3**).

Se monitorizó la reacción durante 520 minutos (8.5 horas) y, tal como se observa en la Figura 3.26, la conversión del epóxido **2** es prácticamente completa durante los 80 minutos de reacción. El promedio del rendimiento de mirtanal (**3**) es del 95%.

Por tanto, se puede concluir que de nuevo se obtienen resultados excelentes de conversión y selectividad para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) empleando Zr-Beta como catalizador, también en un reactor de flujo continuo. Cuando se observa que la conversión del epóxido **2** disminuye se paró la reacción y se llevó a cabo una regeneración *in situ* del catalizador a 500 °C y con un flujo de aire de 30 mL/min durante 20 minutos. Tras esta activación se continuó la reacción. A partir del segundo ciclo, primero se aumentó el tiempo de contacto de 1.6 min a 2.0 min, disminuyendo para ello la velocidad de alimentación a 0.4 mL/min (Figura 3.26, a)). Realizando el proceso de reactivación periódicamente, el catalizador puede ser usado en varios ciclos alcanzando en todos los casos conversión completa del epóxido de β -pineno (**2**, Figura 3.26 parte b)) y un rendimiento de mirtanal (**3**) superior al 92% (los valores oscilan entre el 92% y el 96%, Figura 3.26, parte c)).

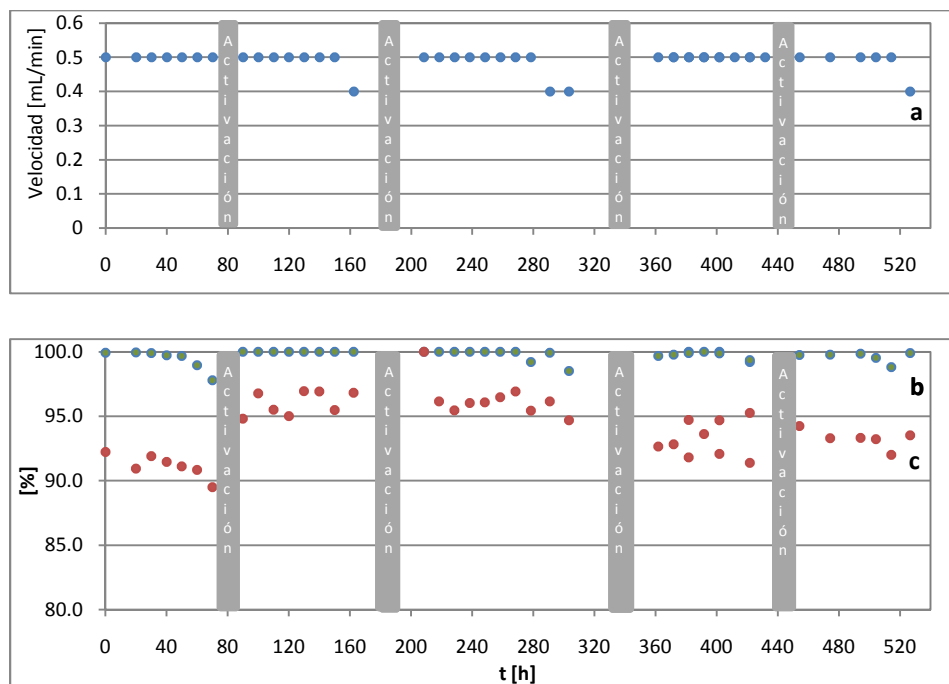


Figura 3.27. Evolución de la transformación del epóxido de β -pineno (**2**) con el tiempo en el reactor de flujo continuo de lecho fijo. **(a)** Velocidad de alimentación (mL/min) respecto al tiempo de reacción, **(b)** conversión (%) del epóxido de β -pineno (**2**) con el tiempo, **(c)** rendimiento (%) de mirtanal (**2**) con el tiempo.

Durante el ensayo con cuatro reactivaciones se pasaron 32.9 g de sustrato en acetonitrilo por el lecho de Zr-Beta (800 mg). La conversión completa de esta cantidad corresponde a un TON de 2130 mol/mol. Tal y como se aprecia en la gráfica, este valor podría ser superior si la reacción se hubiera continuado, ya que el catalizador aún no había perdido su actividad después de los cinco ciclos.

Los análisis del catalizador usado confirman de nuevo la alta estabilidad del material, pues no se aprecian diferencias significativas respecto al catalizador fresco calcinado antes de ser empleado en la reacción. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran también un

tamaño de cristal y una morfología muy similar en el catalizador fresco y calcinado y el catalizador reusado, también calcinado (Figura 3.28). El catalizador Zr-Beta-2 usado muestra el mismo patrón de difracción de rayos-X que el correspondiente catalizador fresco calcinado Zr-Beta-2 (Figura 3.29).

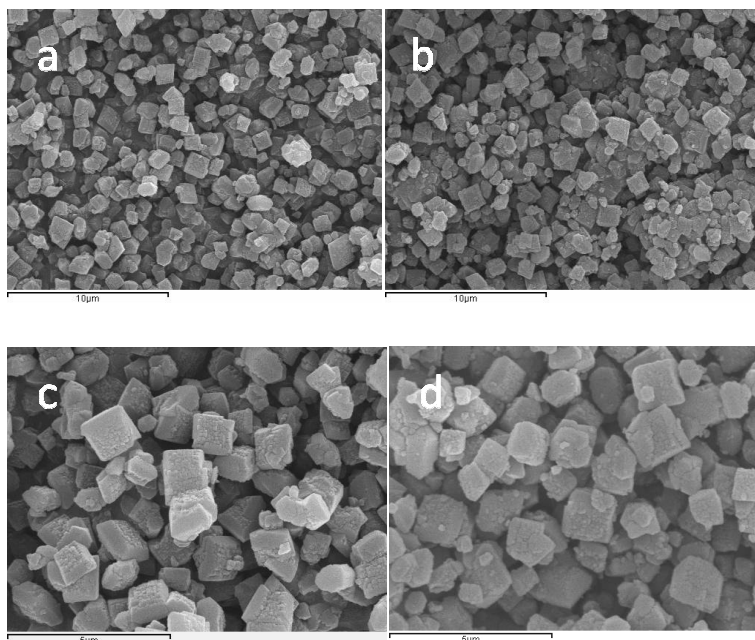


Figura 3.28. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del catalizador Zr-Beta-2. (a) y (c) Catalizador Zr-Beta-2 fresco calcinado, (b) y (d) catalizador Zr-Beta-2 después haber sido usado en el reactor continuo de lecho fijo y a continuación calcinado.

Tabla 3.12. Análisis del catalizador Zr-Beta-2 fresco y calcinado y usado en el reactor continuo de lecho fijo y calcinado.

Entrada	Catalizador	TON ^[a] [mol/mol]	Cristalinidad ^[b] [%]	Si/Zr ^[c] [mol/mol]
1	Catalizador Zr-Beta-2 fresco	-	98	116
2 ^[d]	Catalizador Zr-Beta-2 usado	2130	100	113

^[a] Media de moles de sustrato convertidos por mol de centro metálico.

^[b] Comparación con una muestra comercial de Al-Beta; error experimental ± 5 .

^[c] Determinado por ICP-OES.

^[d] Catalizador usado en cinco ciclos en el reactor continuo de lecho fijo.

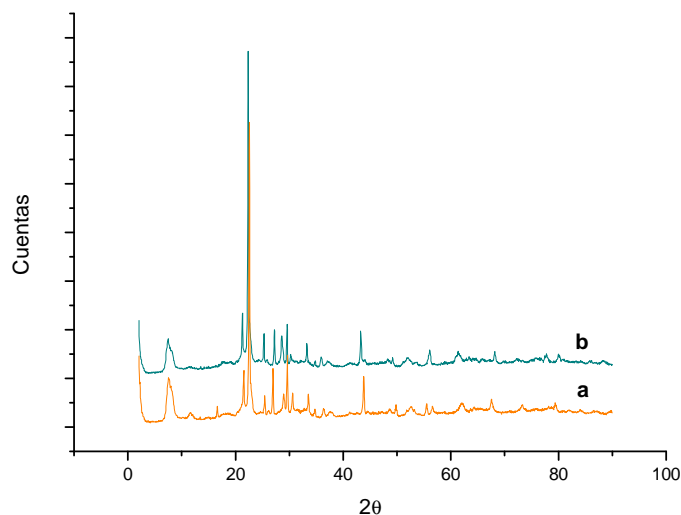


Figura 3.29. Patrones de difracción de rayos X del catalizador Zr-Beta-2. (a) Zr-Beta-2 fresco calcinado y (b) después ser usado en el reactor continuo de lecho fijo para el reordenamiento del epóxido de β -pineno.

Como resumen, se obtuvieron resultados excelentes de conversión y selectividad para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (**2**) en mirtanal (**3**) tras los cinco tratamientos de activación *in situ* del catalizador que se llevaron a cabo. La conversión se mantiene completa y la selectividad hacia el mirtanal (**2**) es del 92%.

A la vista de los resultados obtenidos en este apartado y teniendo en cuenta los datos del apartado 3.2.2, el material Zr-Beta es un excelente catalizador para llevar a cabo el reordenamiento de estudio, pues es reciclable tanto en procesos discontinuos como en procesos continuos.

3.2.2.5 Aislamiento y purificación por destilación del mirtanal (3) resultante de la reacción de transposición del epóxido de β -pineno (2)

Una vez finalizados los ciclos de reúsos del catalizador Zr-Beta en reactores *batch* y lecho fijo, se recuperaron todos los crudos de reacción para aislar el mirtanal obtenido en todos ellos. Se mezclaron por una parte las mezclas de reacción obtenidas de los 9 ensayos con el catalizador en reactores *batch* y, por otra, las obtenidas en el reactor de flujo continuo con lecho fijo. Se concentró y se purificó el producto mediante una destilación a vacío (106 °C, $50 \cdot 10^2$ Pa, 13.9 g, 0.1 mol, 41.7% rendimiento). Se obtuvieron 1.4 g de residuo en la destilación.

Sin embargo, el proceso de purificación de mirtanal (3) no se llevó a cabo inmediatamente después de haber sido obtenido. Se comprobó mediante cromatografía de gases que es un compuesto fácilmente oxidable, por lo que antes de comenzar la destilación había mezcla del aldehído **3** y su correspondiente ácido. La pérdida de rendimiento del aldehído **3** es debida a dicha oxidación. El mirtanal (3) se caracterizó por espectroscopía de masas y se caracterizó por ^{13}C RMN.

3.3 CONCLUSIONES

- En este capítulo se llevó a cabo la transposición del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) y se identificó la zeolita Zr-Beta como el mejor material para catalizar el proceso.
- De los resultados obtenidos en los apartados 3.2.2.1 y 3.2.2.2 de este capítulo puede concluirse que esta transposición se pudo conseguir con alta selectividad en presencia de acidez Lewis. La incorporación de zirconio

en la estructura zeolítica Beta proporcionó los centros ácidos Lewis idóneos para esta transformación. La actividad catalítica observada de este material confirmó que el epóxido **2** puede difundir sin dificultad a través del sistema de canales y dar lugar al reordenamiento de interés en esta memoria. Asimismo, las propiedades del disolvente también ejercen influencia sobre la actividad del catalizador y sobre la selectividad. En acetonitrilo como disolvente se consiguió una conversión del epóxido **2** completa y una selectividad del producto **3** del 94%.

- Las propiedades ácidas del material Zr-Beta y las características del acetonitrilo resultan ser la combinación más favorable para llevar a cabo la reacción ya que proporcionaron una alta actividad del material zeolítico y una desorción efectiva del producto. Cuando se empleó el catalizador Sn-Beta, la fuerte unión del mirtanal (**3**) a los centros metálicos de Sn, independientemente del disolvente empleado, probablemente favoreció reordenamientos secundarios y, como consecuencia, la disminución de la selectividad del producto deseado **3**. Cuando se emplea acetonitrilo como disolvente, la adsorción competitiva en el centro activo promueve una desorción más eficiente del producto, impidiendo reordenamientos secundarios. Por tanto, en el reordenamiento del epóxido **2**, la selección del disolvente es fundamental para equilibrar la adsorción competitiva del producto.
- El material Zr-Beta pudo ser usado hasta en nueve ciclos en un reactor *batch* sin que ello supusiera una pérdida de conversión del epóxido **2** o selectividad de mirtanal (**3**), siempre que el material hubiera sido activado por calcinación antes de cada ciclo. Además, los resultados obtenidos cuando la reacción se escaló para llevar a cabo el estudio de reciclabilidad del catalizador fueron reproducibles con los obtenidos con las cantidades

de reactivos originales. No se detectó pérdida de metal o degradación de la estructura cristalina de la zeolita después de ser usado varias veces. De estos resultados se puede esperar que la reacción sea fácil de escalar para una posible aplicación industrial.

- Se comprobó también la estabilidad del catalizador llevando a cabo la reacción en un reactor de flujo continuo de lecho fijo. En este caso se realizaron cuatro ciclos del catalizador con una duración total de 540 minutos, interrumpidos por cuatro tratamientos de activación. De nuevo, la actividad del catalizador se mantuvo tras estos ciclos.
- Según lo expuesto en el apartado 3.2.2.2, los materiales MOF, a pesar de cumplir varias de las características necesarias para poder ser utilizados en la reacción de transposición del epóxido **2** en el aldehído **3** y ser en un caso un excelente catalizador para llevar a cabo el reordenamiento del epóxido α -pineno a aldehído canfolénico, no fueron adecuados para llevar a cabo la isomerización del epóxido de β -pineno (**2**) al aldehído **3**. En ningún caso se obtuvo una selectividad elevada de un producto concreto, lo que indicó que los centros activos en estos materiales no fueron adecuados para catalizar esta reacción^[36].
- Según todo lo anterior, la zeolita Zr-Beta, es el mejor catalizador probado hasta ahora para llevar a cabo la reacción de transposición del epóxido de β -pineno (**2**). Se obtuvo un incremento en el rendimiento de un 14% respecto al material mesoporoso Sn-MCM-41, catalizador con el que se había obtenido mirtanal (**3**) con mejores resultados a partir del epóxido de β -pineno (**2**) según la literatura^[72].
- Como conclusión general se puede afirmar que se logró diseñar un proceso sostenible, eficiente y económicamente y medioambientalmente viable

para la producción de mirtanal (**3**), compuesto de interés en la industria de fragancias, empleando un catalizador sólido y reciclable.

3.4 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.4.1 Reactivos de partida y catalizadores empleados

Los reactivos, patrones o disolventes como por ejemplo dodecano, acetonitrilo, 1,4-dioxano, nitrometano, tolueno y acetona se compraron a proveedores químicos estándares tales como Sigma-Aldrich, Acros o Scharlab. Los catalizadores Zr-Beta, Sn-Beta, Ti-Beta, Al-Beta, Ga-Beta, Si-Beta, Zr/Ti-Beta, Zr/Sn-Beta, Ni-MOF, Cu-MOF, V-MIL-47, V-MIL-68 y Zn-IRMOF-3 se sintetizaron y caracterizaron de acuerdo a los procedimientos específicos de la literatura en el instituto.

El contenido en metal de las zeolitas Beta empleadas se determinó mediante Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) empleando un espectrómetro Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. Las muestras analizadas estaban en estado sólido por lo que se disgregaron previamente para su análisis. Para ello, se dispersaron en una mezcla compuesta por una solución acuosa al 35% de HCl, una solución acuosa al 60% de HNO₃ y una solución acuosa al 40% de HF en proporciones 3 : 1 : 1 en peso calentando a 60 °C durante 12 horas. Esta solución se diluyó con agua hasta un volumen final de 50 mL.

La cristalinidad de los materiales calcinados, así como la confirmación de que no existen fases diferentes a la correspondiente a la zeolita Beta tras la incorporación de los metales en posiciones de red, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo (XRD). Para ello se utilizó un

difractómetro CUBIX PANalytical equipado con un goniómetro PW3050 empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu. Los difractogramas se adquirieron en los valores comprendidos entre $2\theta = 20 - 80$ °, siendo el incremento por paso durante el barrido de 0.04 °.

Para obtener información de las propiedades texturales de los materiales, la superficie específica de cada catalizador, se empleó la técnica de adsorción de nitrógeno, que permite adquirir las isothermas de adsorción de los catalizadores calcinados empleados. El modelo matemático que se utilizó fue el modelo Brunauer-Emmet-Teller [BET]. A su vez, también es posible calcular el volumen de poro a partir del gráfico *t-plot* empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura. Como adsorbato se emplea nitrógeno. Las isothermas de adsorción-desorción del N_2 se registraron a -196 °C en un equipo Micrometrics ASAP 2000. Para el análisis, aproximadamente 200 mg de muestra con un tamaño de *pellet* de 0.25–0.8 mm se trataron a vacío durante 12 horas antes de cada medida de adsorción.

3.4.2 Técnicas de caracterización y análisis de los compuestos obtenidos

El seguimiento de la cinética de todas las reacciones y el análisis de los productos obtenidos en las reacciones de isomerización en la síntesis del epóxido de β -pineno (**2**) se llevaron a cabo por cromatografía de gases en un equipo Varian 3900 equipado con una columna Carbowax de 15 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.25 μ m de espesor de fase. Para determinar el tiempo cero de la reacción, cuando aún no existe actividad catalítica, se extrajo una alícuota inicial después de homogeneizar la muestra y antes de añadir el catalizador. Todas las muestras se analizaron diluidas en un disolvente adecuado, generalmente isopropanol.

Todas las sustancias obtenidas en cada uno de los experimentos se identificaron, además de por cromatografía de gases, por cromatografía de gases acoplada con un detector de espectroscopía de masas (GC-MS) y resonancia magnética nuclear (RMN). Los análisis de GC-MS se llevaron a cabo en un cromatógrafo de Agilent Technologies 6890N acoplado con un Detector Selectivo de Masas Agilent 5973 Network. Los espectros ^1H RMN se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance-300 a una frecuencia de 300 MHz y los espectros de ^{13}C RMN y DEPT con el mismo espectrómetro pero a una frecuencia de 75 MHz. Para cada una de las medidas se disolvió el compuesto puro en CDCl_3 .

3.4.3 Preparación del epóxido de β -pineno

Procedimiento general para la preparación del epóxido de β -pineno (2) a partir de β -pineno (1)

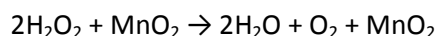
El epóxido de β -pineno (**2**) se preparó a partir del terpeno β -pineno (**1**) siguiendo un procedimiento estándar de epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en medio básico obteniéndose el epóxido **2** con un 96% de pureza (^1H RMN) tras aislarlo por destilación^[77].

En un matraz de dos bocas de 250 mL se añadieron 30.0 g (220.3 mmol) de β -pineno (**1**), 62.0 g (1.7 mmol) de MeCN y 130 mL (3.2 mol) de MeOH. Sobre la disolución formada se adicionaron 20.0 g (200.0 mmol) de KHCO_3 y la mezcla resultante se agitó hasta que la base estuvo perfectamente disuelta. Se introdujo el matraz en un baño de silicona a 50 °C y bajo agitación constante se añadieron gota a gota 86.7 g de una solución acuosa al 35% H_2O_2 (893.0 mmol) durante 15 minutos. Una vez se adicionó todo el H_2O_2 se dejó la mezcla a la temperatura indicada y manteniendo la agitación durante 3 h, obteniéndose el epóxido de β -pineno (**2**) con un 66% de rendimiento, determinado por

cromatografía gaseosa. La cinética de la reacción se siguió por cromatografía de gases mientras que la disminución de la concentración de H_2O_2 se siguió mediante una valoración redox con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

La mezcla de reacción debe ser alcalina durante todo el proceso, siendo el pH de la disolución de 9.

Una vez finalizada la reacción, es necesario eliminar por completo el exceso H_2O_2 de la disolución. Para ello, se añadió dióxido de manganeso (MnO_2) con el fin de descomponer el peróxido, según la reacción:

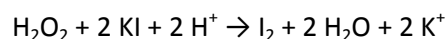


Se considera que el H_2O_2 se ha descompuesto completamente cuando ya no se observa burbujeo alguno en la mezcla de reacción. El MnO_2 adicionado se eliminó por filtración. El exceso de MeOH se destiló a vacío, obteniéndose un aceite marrón pardo. Éste se volvió a filtrar para eliminar el exceso de base adicionada y que no había sido eliminada en la primera filtración.

En un embudo de decantación se adicionan sobre el aceite obtenido 50 mL de tolueno, obteniéndose dos fases. En la fase acuosa se recoge la amida formada durante la reacción de epoxidación; en la fase orgánica el epóxido de β -pineno (**2**). Tras separar las fases, la fase acuosa se lava con 2*10 mL de tolueno y la fase orgánica recuperada se adiciona a la fase orgánica obtenida de la reacción. Esta mezcla de fases orgánicas se lavan con 10 mL de H_2O , 10 mL de NaHCO_3 y 10 mL de NaCl , hasta alcanzar pH = 7 (neutro). Finalmente, se seca sobre MgSO_4 y se filtra.

Para comprobar la ausencia de H_2O_2 antes de la destilación se adicionó una gota del aceite final obtenido sobre un papel de KI (indicador de presencia

de H₂O₂), no observándose el color oscuro característico debido a la presencia de H₂O₂.

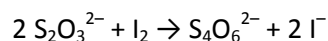
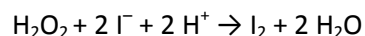


La mezcla final se destiló con bomba de vacío de membrana, obteniéndose el epóxido **2** con un 96% de pureza (59 °C, P = 10 HPa).

Procedimiento general para la valoración de H₂O₂ con Na₂S₂O₃.

La determinación de la concentración de H₂O₂ presente en la mezcla de reacción en cada instante se basa en una valoración redox, concretamente en una iodometría.

En un erlenmeyer de 100 mL se mezclaron entre 0.1 y 0.2 g de muestra, 10 mL de H₂SO₄ 4 N y 1 g de KI. La mezcla resultante se valora con una disolución preparada previamente de Na₂S₂O₃ 0.01 N. Se considera que la valoración ha llegado a su punto final cuando la disolución vira de amarillo pálido a incoloro.



Procedimiento general para la preparación de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) 0.01 N y su valoración.

Se calentó hasta su punto de ebullición 1 L de H₂O destilada. Una vez fría, se añadieron 2.5 g de Na₂S₂O₃*H₂O y se agitó la mezcla hasta que la sal quedó completamente disuelta. Sobre la mezcla resultante se agregaron 0.01 g de Na₂CO₃ y se agitó de nuevo hasta su completa disolución.

En un erlenmeyer de 100 mL se adicionaron 0.14–0.15 g de KIO_3 puro disueltos previamente en 25 mL de H_2O destilada. Sobre esta disolución se añadieron 2 g de yoduro potásico (KI) libre de cobaltos y 10 mL de H_2SO_4 4 N. Esta mezcla se valora bajo agitación constante con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ preparada previamente. Se considera que la valoración ha alcanzado su punto final cuando la disolución vira de amarillo pálido a incoloro.

3.4.4 Reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (2) para obtener mirtanal (3)

Procedimiento general para el estudio de la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en un reactor batch

En un matraz de vidrio de 10 mL de dos bocas y fondo redondo, 600 mg del epóxido de β -pineno (2) se mezclaron con 3.00 g del disolvente correspondiente y se sacó una alícuota correspondiente al tiempo inicial de la reacción. Sobre esta disolución se añadió el catalizador elegido y el matraz se sumergió en un baño de aceite silicona a 80 °C bajo agitación magnética y con velocidad constante. Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción.

Procedimiento general para el estudio de la posibilidad de reusar el catalizador en la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en un reactor tipo batch

En un matraz de vidrio de 100 mL de dos bocas y fondo redondo, 6.00 g del epóxido de β -pineno (2) se mezclaron con 30.0 g de acetonitrilo. Sobre esta disolución se añadieron 500 mg del catalizador Zr-Beta y el matraz se sumergió en un baño de aceite de silicona a 80 °C bajo agitación magnética y con velocidad constante durante 2h.

Una vez finalizada la reacción, se filtró la mezcla y el catalizador sólido recuperado se re-activó por calcinación a 580 °C durante 3 horas en una mufla. En los ciclos posteriores que se llevaron a cabo con el catalizador reactivado, las cantidades de acetonitrilo y epóxido de β-pineno (**2**) se ajustaron a la masa de Zr-Beta obtenida tras la calcinación.

Los crudos de reacción obtenidos en cada uno de los reusos se mezclaron y se secaron sobre MgSO₄ y se determinó su pureza mediante cromatografía de gases.

Procedimiento general para la activación de los catalizadores MOF

Los metales de los catalizadores Cu-MOF y Ni-MOF tienden a hidratarse en contacto con el aire. Por ello, antes de emplear los materiales en la reacción deben activarse en la estufa a 100 °C durante toda una noche.

Cuando se trata del material V-MOF, se activó el catalizador dejándolo en la estufa durante una noche a 60 °C. Este metal no tiende a hidratarse tan fácilmente en contacto con el aire.

El catalizador IRMOF-3 tiene grupos funcionales amida. Para una reacción se protonaron el 30% de los átomos de nitrógeno previamente. Para ello, 100 mg de catalizador se disolvieron en 3.0 g de nitrometano y 10 mg de HNO₃ y se dejó agitar esta disolución durante 30 minutos. Después, se adicionaron 600 mg de epóxido de β-pineno (**2**).

El contenido del catalizador IRMOF-3 en nitrógeno es de 4.86 mg de nitrógeno/100 mg de catalizador.

$$\text{mmoles de N que se quieren protonar} = (0.3 \cdot 4.86) / 14 = 0.104 \text{ mmoles}$$

$$\text{mg de HNO}_3 \text{ (65\%)} \text{ añadidos} = (0.10463) / 0.65 = 10.08 \text{ mg}$$

Procedimiento general para la activación del catalizador Zr-MCM-41

Antes de emplear el catalizador Zr-MCM-41 éste debe activarse en horno de calcinación. Se activó siguiendo el procedimiento estándar de activación de materiales MCM-41, según la rampa que se indica en la Figura 3.29.

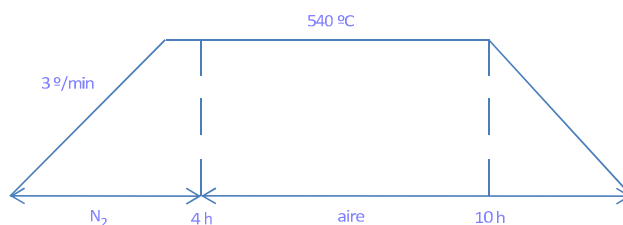


Figura 3.30. Programa de calentamiento para la activación de los catalizadores MCM-41.

Procedimiento general para la activación del catalizador meso Zr1

El material meso Zr1, catalizador de ZrO₂ amorfo, se calcinó en mufla a 500 °C durante 3 horas, con una rampa de calentamiento de 5 °/min. De esta forma se activa el catalizador (Figura 3.30).

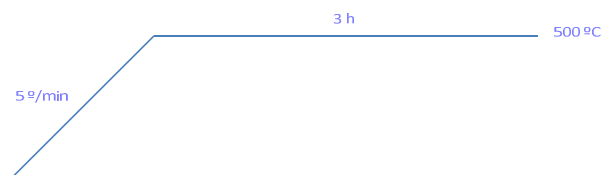


Figura 3.31. Programa de calentamiento para la activación del catalizador meso Zr1.

Procedimiento general para el estudio de la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) en un reactor continuo de lecho fijo.

800 mg de la zeolita Zr-Beta peletizados a una presión de 2 Kg y tamizados a un tamaño de partícula comprendido entre 0.4 y 0.6 mm se introdujeron en un tubo de acero inoxidable de 14 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno. El reactor se calentó a 80 °C y la alimentación, compuesta por un 17% en peso de epóxido de β -pineno (2) en acetonitrilo, se hizo pasar a través de éste con una bomba perfusora a una velocidad de 0.5 mL/min, obteniéndose así una velocidad espacial por unidad de tiempo (WHSV) de 30 h⁻¹ y un tiempo de contacto de 1.6 minutos. La velocidad de adición se disminuyó hasta 0.4 mL/min cuando la conversión del epóxido fue menor para aumentar el tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador. El producto se recogió a la salida del reactor a temperatura ambiente y se analizó *off-line* extrayendo alícuotas cada 5 mL de producto recogido.

Cuando la conversión comenzó a disminuir se paró la alimentación y se reactivó el catalizador *in-situ* calentando el reactor a 500 °C pasando un flujo de aire a una velocidad de 30 mL/min durante 20 minutos. Transcurrido el tiempo se dejó enfriar el reactor a la temperatura de reacción (80 °C) y se inició de nuevo la reacción. Se realizaron cuatro activaciones.

Procedimiento general para la destilación de los productos crudos de reacción epóxido de β -pineno (2) y mirtanal (3)

Los crudos de reacción se purificaron por destilación a vacío en un equipo de destilación con columna de Vigreux y una bomba de vacío de membrana alcanzándose una presión de 5 HPa. El producto puro se recogió en el matraz de recogida a temperatura ambiente.

Se eliminó el disolvente del crudo antes de comenzar la destilación a vacío. En el caso de mirtanal (**3**), obtenido por isomerización del epóxido de β -pineno (**2**) debe eliminarse previamente el acetonitrilo (medio de reacción) por destilación a vacío en el rotavapor. La misma operación se llevó a cabo con el tolueno empleado en la extracción del epóxido de β -pineno (**2**). Mirtanal (**3**) se aisló con un 70% de pureza (106 °C, $50 \cdot 10^2$ Pa, 13.9 g, 0.1 mol, 41.7% rendimiento). Se obtuvieron 1.4 g de residuo en la destilación.

MS m/z (%): 152(2) [M^+], 29(47), 39(58), 41(100), 67(91), 69(80), 81(70), 82(63), 83(37), 123(54).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 204.0, 49.0, 40.5, 40.2, 39.4, 26.2, 23.5, 20.4, 12.9.

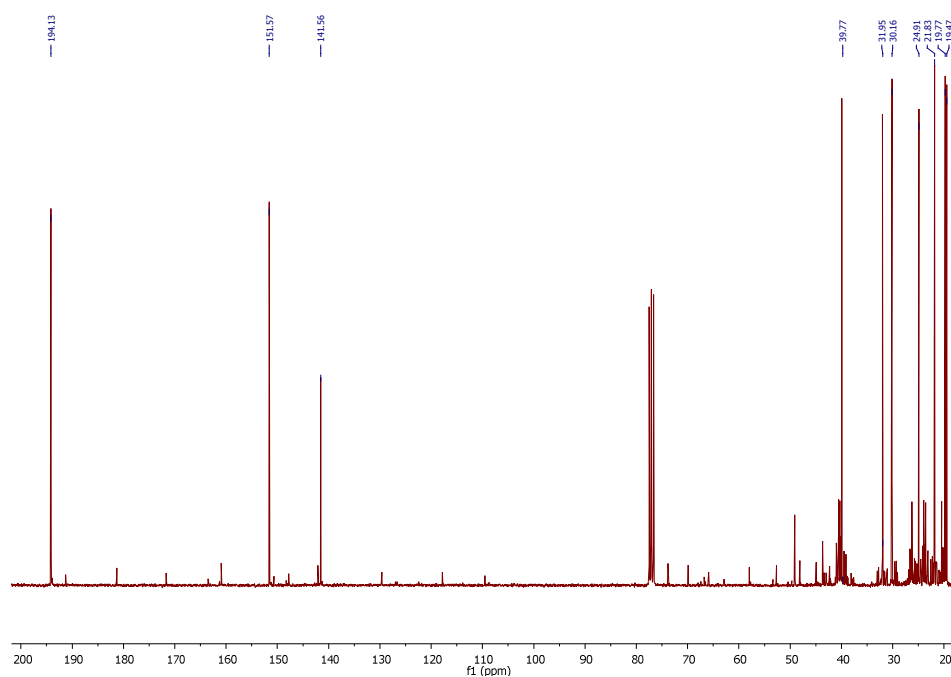


Figura 3.32. Espectro de ^{13}C RMN de mirtanal (**3**)



Capítulo 4

/BIOCOMBUSTIBLES/

4.1 INTRODUCCIÓN

4.1.1 Combustibles fósiles

Según el Instituto Español de la Energía se define carburante como aquel combustible que es utilizado para la automoción y el transporte por carretera. Los carburantes representan en España un 33% del consumo de la energía final mientras que en la Unión Europea un 22% de las emisiones de CO₂ se producen en el transporte por carretera. Estas cifras revelan la importancia que los carburantes representan en la sociedad actual y, al mismo tiempo, de la fuerte dependencia que tenemos sobre el petróleo, una fuente de energía no renovable. Así, la fabricación de muchos disolventes, tintes o fibras sintéticas que a principios del siglo 20 estaban hechas a partir de madera y cultivos agrícolas han pasado a fabricarse a partir de derivados del petróleo a comienzos de los años 70. Ropa, embalaje, material electrónico, material de construcción o transporte son otros ejemplos de la dependencia que la sociedad actual tiene sobre el aceite crudo^[55].

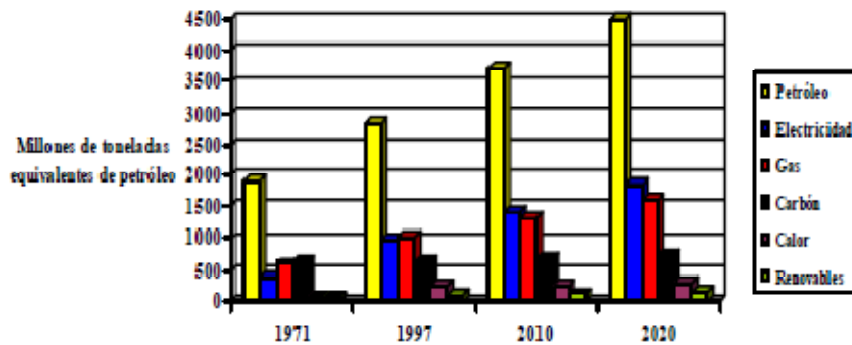


Figura 4.1. Histórico del consumo energético y mundial y tendencia estimada en el año 2020^[94].

Esta necesidad de mayor consumo energético implica que la demanda global de crudo líquido se triplicará en los próximos años, según algunos estudios. De hecho, la demanda se cree que crecerá en más de un 50% en 2025^[55]. Pero además, los carburantes tienen un efecto directo sobre las emisiones de gases de efecto invernadero, aspecto que está afectando negativamente al clima terrestre, ya que favorece el calentamiento global del planeta^[92]. En la Figura 4.2 se muestra el incremento esperado en el consumo del petróleo hasta el año 2020.

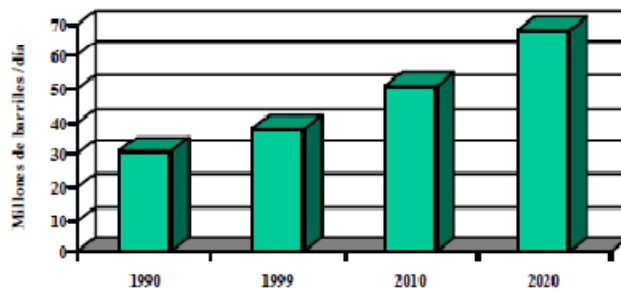


Figura 4.2 Histórico del consumo del petróleo en el sector transporte y tendencia estimada en el año 2020^[55].

Los recursos procedentes de combustible fósil, además, tardan millones de años en ser formados y actualmente se están consumiendo a una velocidad con un orden de magnitud mucho mayor que su ciclo natural de regeneración haciendo de ellas una fuente de energía no renovable. Por ejemplo, en 2008 los combustibles fósiles abastecieron el 85% de la energía total consumida en Estados Unidos y casi el 80% de la energía producida en la Unión Europea^[93]. La mayoría de la energía del sector transporte (96%) deriva del petróleo y este sector consume aproximadamente el 20% de la energía global producida hoy en día^[57].

El uso actual de los combustibles fósiles se divide según se muestra en la Figura 4.3. Tres cuartas partes se emplean para la generación de calor y energía, aproximadamente un cuarto para combustible para el transporte y un porcentaje pequeño de los combustibles fósiles para la fabricación de compuestos químicos y materiales^[50].

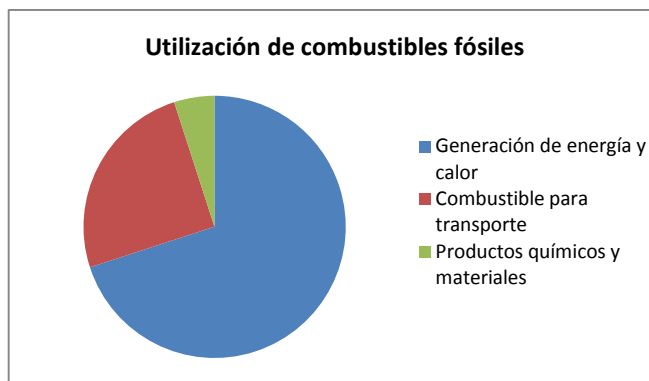


Figura 4.3. Distribución del uso de los combustibles fósiles en la actualidad^[50].

En lo que se refiere a combustibles para transporte, éstos están basados en mezclas de los principales hidrocarburos líquidos derivados del aceite crudo, que abarcan un rango comprendido entre hidrocarburos de bajo y alto punto de ebullición^[51]. Por tanto, estos combustibles para transporte tienen diferentes pesos moleculares ($C_5 - C_{12}$ para gasolina, $C_9 - C_{16}$ para queroseno y $C_{10} - C_{20}$ para aplicaciones diesel) y diferentes estructuras químicas (ramificadas para gasolina, lineales para diesel)^[93].

La **gasolina** no es un producto directo del refinado del petróleo, sino una mezcla de parafinas (alcanos acíclicos lineales y ramificados), olefinas (alquenos), naftenos (alcanos cíclicos) y aromáticos en el rango de los $C_5 - C_{10}$ y con un punto de ebullición superior a los 220 °C. Su estructura está formada

por unidades $[-CH-]_n$ y $[-CH_2-]$, y el número de octano total debe ser un valor próximo a 95. Los componentes que tienen un alto octanaje son los ramificados y los componentes aromáticos. Como referencia se establece que 2,2,4-trimetilpentano o *iso*-octano tiene un número de octano igual a 100 mientras que *n*-heptano tiene un número de octano de 0. Combustibles alternativos en el rango de la gasolina son el etanol y los éteres, como ETBE (etil-*terc*-butiléter). La cantidad de etanol que puede ser usado en mezclas está limitada por las especificaciones de *flash point*, definido como la menor temperatura a la que puede vaporizar el combustible para formar una mezcla inflamable en aire. Esta limitación se debe a que el *flash point* del etanol es inferior al de la gasolina, por debajo de la temperatura ambiente, por lo que es un combustible muy inflamable^[51].

La calidad de los combustibles **diesel** se mide a partir del índice de cetano. Éste representa el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión, que será de calidad cuando es rápida y se quema totalmente el carburante. El índice de cetano del combustible diesel debe ser al menos de 45. Este índice de cetano es una medida de la calidad de ignición. El punto de ebullición de un combustible diesel debe estar comprendido entre 200 y 360 °C, que corresponde a hidrocarburos en el rango $C_{12} - C_{20}$. No obstante, son admisibles pequeñas cantidades de compuestos C_9 y C_{10} en el combustible diesel. Combustibles alternativos no procedentes de materias primas no renovables en el rango del diesel son los FAMES (Fatty Acid Methyl Ester, ésteres metílicos de ácidos grasos) y los productos GTL (Gas to Liquid). Los productos GTL son los producidos a partir de gas de síntesis en el proceso Fischer Tropsch.

La optimización de la tecnología de refino para una producción económica de combustibles líquidos ha sido un factor clave en los últimos años.

Los combustibles líquidos convencionales se producen en una refinería a partir de un primer fraccionamiento del crudo en diferentes cortes por punto de ebullición, incluyendo compuestos ligeros, gasolina, nafta, destilados medios y residuos. Las fracciones son luego almacenadas y valorizadas mediante procesos catalíticos como hidrotratamiento, formación de olefinas, condensación y alquilación de hidrocarburos ligeros para formar otros más pesados y reformado de hidrocarburos de bajo octanaje a hidrógeno, aromáticos e hidrocarburos ramificados. Los productos resultantes de estas corrientes son normalmente mezclados para generar una mezcla de hidrocarburos apropiados para gasolina, queroseno de aviación o combustible diesel (Figura 4.4)^[94].

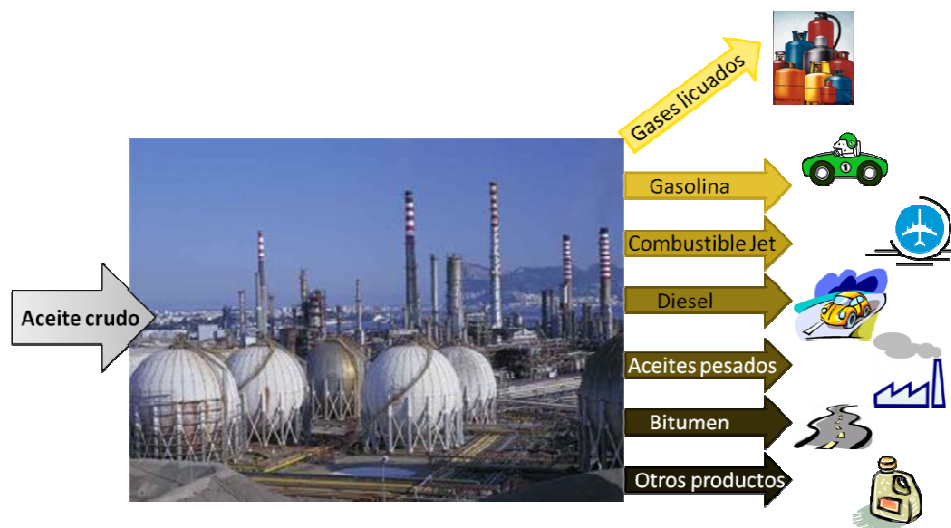


Figura 4.4. Producción de combustible y otros productos petroquímicos en una refinería a partir de aceite crudo.

Sin embargo, los recursos fósiles no están uniformemente distribuidos en el planeta, por lo que el petróleo no es accesible de forma equitativa por todos los países. Así, los países de Oriente medio controlan el 60% de las

reservas de crudo y el 41% de los recursos de gas natural y sólo tres países (Estados Unidos, China y Rusia) cuentan con el 60% de las reservas mundiales de carbón. Según la procedencia del crudo, además, éstos tienen una composición diferente y las propiedades de cada uno de ellos son, por tanto, también distintas (Tabla 4.1)^[93].

Tabla 4.1. Características de diferentes crudos de petróleo según su procedencia.

País	Irak	Arabia	China	Argelia	EEUU	Mexico
Crudo	Kirkuk	Arabian Light	Daqing	Hassi	W. Texas	Maya
API^[a]	36	33	33	45	39	21.9
% Residuo	44	49	72	28	38	65
% Azufre	1.9	1.78	0.09	0.12	0.27	3.11
Pour Point (°C)^[b]	-33	-57	33	-51	-36	-33
V + Ni (ppm)	39	19	3	2	4	328

^[a] API (*American Petroleum Institut*) = $(141.5/\text{Gravedad Específica (60 F)}) - 131.5$; Rango API = 11 – 50. Es una medida de la densidad del crudo e indica lo liviano o pesado que es el petróleo.

^[b] Temperatura de descongelación, es decir, temperatura mínima a la que un líquido puede fluir.

Como se ha comentado, el empleo de petróleo para satisfacer nuestras necesidades energéticas así como para la fabricación de múltiples productos está limitado, pues el abastecimiento de crudo es finito. Por ello, existe una demanda creciente por parte de los gobiernos de todo el mundo para sustituir estos combustibles procedentes de petróleo crudo por otros combustibles sostenibles obtenidos a partir de materias primas renovables, especialmente en el campo del mercado de transporte. La utilización de biomasa para generar combustibles líquidos debe producir combustibles químicamente similares a aquellos usados hoy en día a partir de aceite crudo. De esta forma se podrán seguir utilizando los motores actuales y la misma cadena e infraestructura de distribución de los carburantes^[51].

4.1.2 Biocombustibles

Los combustibles fósiles son un recurso limitado y por ello debe asegurarse el abastecimiento energético mundial en los próximos años. Esta es la principal razón por la que los gobiernos de todo el mundo impulsan el empleo de combustibles procedentes de materias primas renovables. Sin embargo, existen otros argumentos para introducir los biocombustibles. En los últimos años se ha contemplado un preocupante aumento de los gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global del planeta. De este problema surge el Protocolo de Kyoto en el año 1997, un acuerdo internacional cuyo objetivo es reducir las emisiones de algunos de estos gases. Por otra parte, tanto Estados Unidos como la Unión Europea se ven obligados a evitar la cada vez mayor dependencia de importar crudo procedente de un número de países limitado y, además, con diversos conflictos políticos que podrían poner en peligro el abastecimiento energético. Otro argumento es la subida del precio del petróleo, que ha aumentado significativamente en los últimos años^[49]. El empleo de fuentes renovables aseguraría el acceso a la energía y a la obtención de biocombustibles. Aunque no es aún viable a medio ni a largo plazo la sustitución total de los carburantes convencionales, la utilización de combustibles alternativos que complementen a las gasolinas y gasóleos y la introducción gradual de biocarburantes (puros o en mezcla con los carburantes convencionales) son una forma de mejorar la seguridad de suministro, disminuir la dependencia del petróleo y reducir las emisiones de CO₂^[50].

Estos biocarburantes se definen, según la Directiva Europea 2003/30, como combustibles líquidos o gaseosos para el transporte producidos a partir de biomasa. Al igual que los combustibles procedentes del petróleo pueden ser líquidos (etanol, butanol, alcoholes, ésteres de ácidos grasos, biodiesel, diesel

procedente de algas, alcanos, metanol), gaseosos (hidrógeno, metano) o sólidos (madera, serrín, hierba, residuos agrícolas) o eléctricos^[57]. En la Figura 4.5 se muestra el aumento que sufrió la producción de biocombustibles desde el año 1991 hasta el año 2010.

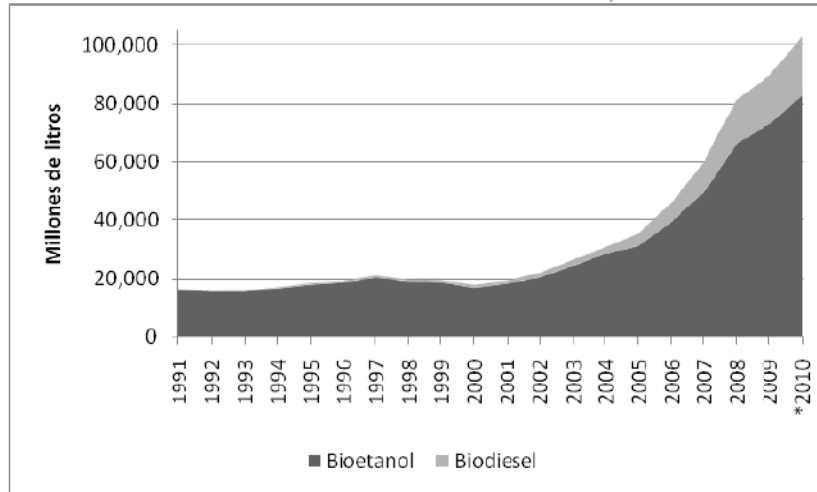


Figura 4.5. Incremento de la producción de los biocombustibles bioetanol y biodiesel hasta el año 2010^[49].

Bioetanol y biodiesel son los dos biocombustibles más empleados en la actualidad (Figura 4.5) y se consideran la **primera generación de biocombustibles**, producidos a partir de azúcares o almidón y aceites vegetales^[49]. Entre estos últimos destacan los aceites procedentes de cultivos con alto contenido oleaginoso, como los de palma, colza, soja, girasol o coco y los cultivos marginales como la *Jatropha* o el aceite de Camelina (Figura 4.6). Estos biocombustibles no se emplean puros en los motores de los vehículos, sino que generalmente se mezclan con la gasolina y el diesel convencionales. No obstante, la mezcla final debe cumplir las especificaciones existentes para los combustibles fósiles^{[50], [51], [92]}.



Figura 4.6. Semillas de *Jatropha* (izquierda) y colza (derecha).

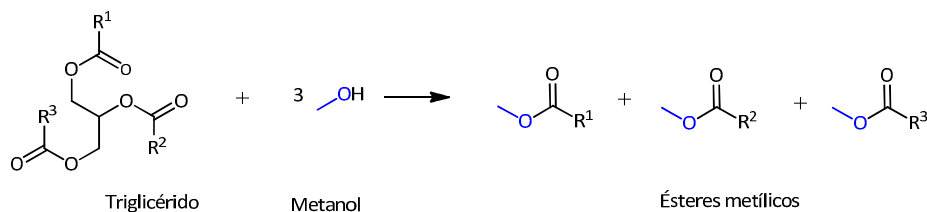
La principal diferencia existente entre los combustibles fósiles y los biocombustibles es el alto contenido en oxígeno de los últimos, en ocasiones demasiado elevado para poder ser empleado en la tecnología actual. Por otra parte, los compuestos obtenidos a partir de azúcares o aceites vegetales pueden no adaptarse a las especificaciones del diesel debido a la longitud de la cadena de las moléculas formadas, por lo que deben ajustarse al rango de dicho combustible mediante procesos posteriores^[51].

El **biodiesel**, empleado en los motores diesel, es una mezcla de ácidos grasos de ésteres metílicos y son normalmente obtenidos a partir de una reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol en presencia de un catalizador alcalino (NaOH, KOH o alcóxidos similares)^[51]. La reacción tiene lugar en tres etapas sucesivas formando progresivamente diglicéridos, monoglicéridos y finalmente el éster metílico con el subproducto glicerol, éste último con un rendimiento del 10% en peso^[96] (Esquema 4.1). La producción de biodiesel ha aumentado significativamente en la última década, siendo la producción mundial de 16 Mt en 2009^[51].

Las materias primas empleadas para la producción de biodiesel a partir de esta reacción de transesterificación están compuestas por una mezcla de

ácidos grasos lineales con un número medio de 18 átomos de carbono y con al menos un doble enlace en la cadena principal^[96].

Tras la reacción de transesterificación disminuye el peso molecular y la viscosidad de los aceites ya que los triglicéridos de ácidos grasos se convierten en los ésteres metílicos y glicerol del Esquema 4.1. Además, debido al contenido en oxígeno de los FAMEs, su densidad es usualmente mayor que la de los correspondientes alcanos^[96].



Esquema 4.1. Reacción de transesterificación de los triglicéridos, componentes mayoritarios de los aceites vegetales.

Esta reacción de transesterificación presenta muchos inconvenientes. El proceso requiere que los aceites empleados como materia prima estén muy refinados, es decir, que no contengan ácidos grasos libres ya que formarían emulsiones al entrar en contacto con el catalizador, además de presentar problemas de corrosión. Otra desventaja es la imposibilidad de reusar el catalizador en ciclos posteriores y ser necesaria su neutralización. Por otra parte, el mercado está saturado de glicerol, que es el subproducto de la reacción^[49].

Además de los costes de producción y los problemas ya comentados que conlleva la reacción de transesterificación, algunos de estos aceites como el aceite de girasol o el aceite de coco se usan de forma habitual para la alimentación humana y animal. Existe por tanto una competencia entre la

producción de aceites para comida y/o para energía. Esta competición debe relacionarse también con el uso de la tierra para cultivo ya que su disponibilidad está limitada por la cantidad de suelo fértil y el rendimiento que se obtiene por hectárea^{[51], [96]}. Por todas las razones y por la no sostenibilidad de estos biocombustibles de primera generación, no son una solución a largo plazo. Son los aceites menos costosos que no suponen un peligro para la alimentación los que deben ser considerados como las posibles materias primas en un futuro. En particular, los residuos de aceites ya citados *Jatropha Curcas*, que crece con una alta productividad en aceite en tierras secas residuales, o el aceite de Camelina^{[50], [49], [97]}.

El biodiesel, como combustible, es seguro, renovable, no tóxico, biodegradable y menos contaminante para el medio ambiente que el diesel convencional. Además, representa una fuente estratégica de energía, especialmente para los países que no tienen campos de crudo. Por estas razones, aunque el coste del biodiesel es mayor que el del diesel procedente del petróleo, muchos gobiernos mantienen su producción considerando la previsión de un fuerte aumento del consumo del combustible fósil debido a la mayor demanda de los países subdesarrollados y, como consecuencia, una subida del precio del mismo.

El **bioetanol**, usado en los motores de gasolina de los vehículos, se fabrica a partir de cereales, remolacha de azúcar o a partir de la caña de azúcar. De nuevo, todas las materias primas compiten con la alimentación humana y animal por lo que se están estudiando nuevas vías de obtención de este biocombustible. El bioetanol podría producirse, por ejemplo, a partir de la celulosa de materiales lignocelulósicos como la paja o residuos forestales.

El bioetanol es el combustible derivado de biomasa más utilizado en la actualidad y tiene como ventaja que su producción se lleva a cabo con una tecnología bien establecida ya que es parcialmente compatible con la infraestructura de transporte actual. Esta es la razón por la que domina el mercado de los biocombustibles. Sin embargo, tiene también limitaciones muy importantes como combustible, entre las que destacan su baja densidad energética y la alta solubilidad en agua. El etanol supone un 90% de la producción de biocombustible mundial^[93] (Figura 4.7).

Debido a todos los problemas que surgen cuando se emplea biodiesel y bioetanol y debido a la procedencia de la materia prima, ha surgido la necesidad de producir lo que se denominan **biocombustibles de segunda generación**. Éstos son manufacturados a partir de residuos agrícolas y residuos forestales lignocelulósicos que proceden de cultivos no comestibles. Esta segunda generación de biocombustibles se espera que sea superior a la primera generación en términos de balance energético, reducción de gases de efecto invernadero, competición por el suelo, comida y agua y compatibilidad con los carburantes convencionales^[51].

La mejor fuente alternativa para los biocombustibles es la lignocelulosa, como ya se ha comentado en el Capítulo 1, apartado 1.1.3, ya que esta materia prima es la más abundante forma de biomasa del planeta. Además, hay muchas fuentes diferentes de lignocelulosa disponible, tales como residuos de biomasa, madera o cultivos de rotación como pueden ser el álamo o los pastos^[98].

Sin embargo, para poder emplear la biomasa como biocombustible es necesario disminuir su contenido en oxígeno. La desoxigenación se lleva a cabo mediante diferentes rutas químicas^{[50], [92], [93]} (Figura 4.7).

1. Mediante un proceso de **pirólisis** se somete la biomasa lignocelulósica seca a alta temperatura en ausencia de oxígeno para obtener una fracción líquida conocida como bio-oil. Éste es una mezcla compleja de más de 400 compuestos muchos de ellos altamente oxigenados, que incluyen ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas especies aromáticas y algunos carbohidratos poliméricos. Éstos pueden ser posteriormente valorizados para obtener hidrocarburos líquidos a través de procesos catalíticos y ser empleados como combustibles líquidos en calderas especiales. Bajo estas condiciones, la biomasa líquida sufre una serie de procesos que incluyen la despolimerización, deshidratación y rotura de enlaces C–C que dan lugar a compuestos gaseosos. Dependiendo de las condiciones de operación la pirólisis puede dividirse en tres categorías: convencional (baja velocidad de calentamiento y largos tiempos de residencia), rápida (alta velocidad de calentamiento y tiempo de contacto entre 0.5 y 10 segundos) y *flash* (alta velocidad de calentamiento y tiempo de residencia inferior a 0.5 segundos).

El proceso de hidrodesoxigenación es probablemente el método más común para eliminar el oxígeno de los *bio-oil*. Con esta tecnología se hidrogena por completo la molécula y se elimina el oxígeno en forma de agua, que aparece como una fase diferente a la de los hidrocarburos.

Metales preciosos como Pt y Ru muestran una alta capacidad de hidrogenación para llevar a cabo esta reacción.

2. En el proceso de **gasificación** se calienta la biomasa sólida a alta temperatura (827 – 1 227 °C) en presencia de oxígeno para obtener gas de síntesis, $H_2 + CO$. Éste puede ser convertido posteriormente en

hidrocarburos líquidos mediante el proceso de Fischer Tropsch. Esta ruta se conoce como BTL (biomasa hacia líquidos).

El proceso de gasificación puede considerarse como la versión renovable de las tecnologías convencionales para transformar carbón en hidrocarburos líquidos (CTL) y gases en líquidos (GTL).

3. En la **licuefacción** se somete a la biomasa a presión y temperatura para obtener directamente hidrocarburos líquidos.
4. La **hidrólisis** de los polímeros de la biomasa lignocelulósica dan lugar a la formación de azúcares que sirven como intermedios para obtener otros productos a partir de rutas químicas o fermentación. Esta etapa de hidrólisis requiere un pretratamiento previo para obtener los azúcares disueltos en fase líquida como una mezcla de azúcares C₅–C₆ derivados de lignocelulosa.

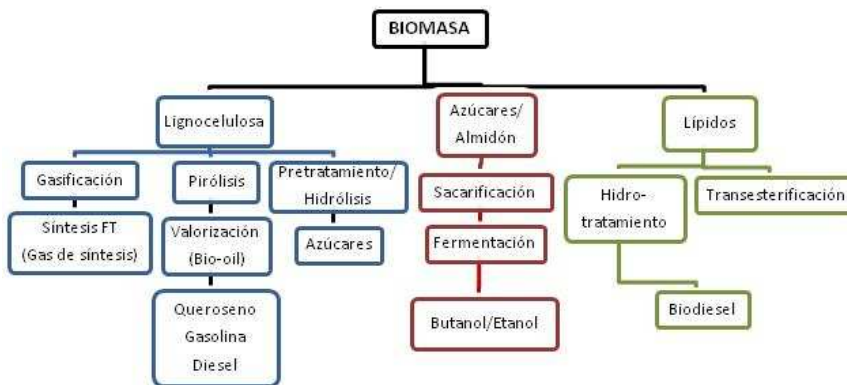


Figura 4.7. Componentes de la biomasa y procesos de transformación para obtener biocombustibles de segunda generación.

Para llevar a cabo el último proceso de hidrólisis de biomasa es necesario separarla previamente en los tres polímeros que la constituyen - celulosa, hemicelulosa y lignina - y éste es un paso crucial. La biomasa lignocelulósica es un material muy recalcitrante, lo que hace que este proceso de separación se encarezca. Una vez obtenidos los tres biopolímeros deben descomponerse en sus unidades monoméricas, que ya sí pueden ser transformadas mediante procesos químicos y enzimáticos en moléculas de interés. Mientras el proceso de gasificación y pirólisis son rutas térmicas en las que la lignocelulosa es descompuesta con temperatura bajo atmósfera controlada, este último proceso en estado líquido incluye una serie de rutas catalíticas para convertir selectivamente los azúcares en moléculas importantes como plataforma para transformarlas posteriormente en hidrocarburos líquidos con pesos moleculares y estructuras adecuadas para ser empleadas como gasolina, diesel y queroseno. Entre estos compuestos intermedios de interés destacan los derivados furánicos de 5 y 6 átomos de carbono, como se comentará en los párrafos siguientes^[98].

Las disoluciones acuosas de azúcares derivadas de la fracción de carbohidratos de celulosa pueden ser usadas para producir una gran variedad de derivados mediante procesos químicos o biológicos. La principal ventaja de esta ruta, comparada con el proceso BTL y pirólisis, deriva de las condiciones suaves en que se produce, controlando mejor la conversión y la selectividad. Sin embargo, el proceso de pretratamiento e hidrólisis es costoso pero son requeridos para hidrolizar la lignocelulosa sólida en azúcares solubles^[93].

Los azúcares son moléculas con un alto grado de funcionalidad (grupos -OH, -C=O) y un número máximo de átomos de carbono de seis (derivados de monómeros de glucosa y otras hexosas). Por otra parte, los hidrocarburos empleados para combustibles tienen cadenas más largas (mayores de C₁₀ para

aplicaciones diesel) y no presentan ninguna función. Por ello, las reacciones necesarias para obtener un combustible a partir de azúcares deben incluir la eliminación de oxígeno (por deshidratación, hidrogenación o hidrogenólisis) y reacciones de alargamiento de cadena por formación de enlaces C–C (por condensación aldólica, cetonización y alquilación)^[93].

Entre los compuestos que pueden obtenerse a partir de la vía de deshidratación de los azúcares extraídos de la biomasa lignocelulósica destacan los compuestos furánicos, pues encuentran aplicaciones como compuestos químicos intermedios en la producción de disolventes industriales, polímeros y combustibles. Dos de las moléculas más importantes son el furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Esquema 4.24). Ambas moléculas, dadas sus características, podrían ser usadas como plataforma para la producción de hidrocarburos lineales con un peso molecular apropiado en el rango diesel o del queroseno. Para ello deben diseñarse rutas para convertirlas en los alcanos correspondientes^[51].

Las microalgas constituyen la **tercera generación de biocombustibles**. Éstas son organismos acuáticos de los cuales hay cientos de miles de especies. Se caracterizan por reproducirse a través del proceso de fotosíntesis convirtiendo la energía del sol en energía química. Las microalgas completan un ciclo de crecimiento cada pocos días, lo que supone una gran ventaja frente a las materias primas antes comentadas empleadas en la primera y segunda generación de biocombustibles. Además, pueden crecer tanto en el agua de mar como en agua industrial o doméstica y sólo requieren la luz solar, CO₂ y otros nutrientes simples como nitrógeno o fósforo. Si se comparan con la masa forestal o los cultivos agrícolas, las microalgas tienen unas velocidades de crecimiento mucho mayores y una producción muy superior. Estas algas son

capaces de almacenar lípidos en el interior de sus células y una vez extraídos son adecuados para la producción de biodiesel.

La producción de biodiesel a partir de microalgas es un proceso que incluye las etapas de producción de biomasa rica en lípidos, recuperación o cosecha de la biomasa, extracción de lípidos y transesterificación (Figura 4.8).

Este biodiesel obtenido a partir de microalgas puede ser mezclado fácilmente con corrientes de una refinería convencional, al igual que los biocombustibles de primera y segunda generación, ya que el combustible sintético tiene una composición química similar y unas propiedades físico-químicas parecidas al diesel procedente de petróleo.

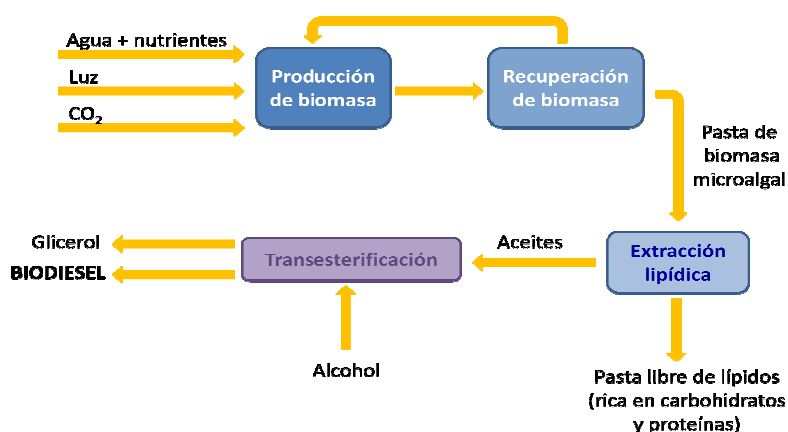


Figura 4.8. Esquema de las etapas implicadas en la producción de biodiesel a partir de microalgas.

Al igual que los combustibles convencionales, los biocombustibles producen una gran cantidad de emisiones de CO₂ en su combustión. Sin embargo, el ciclo completo de un biocombustible comienza en la fase de cultivo vegetal y termina con su combustión. Entre ambas etapas está el proceso de producción. Respecto al ciclo de un combustible fósil puede producirse una

reducción en las emisiones de CO₂ de hasta el 80% según la materia prima y el proceso de fabricación utilizados en los biocombustibles, así como el uso dado al terreno donde se cultivan las materias primas. Esta disminución tan significativa se debe a que el CO₂ emitido durante la etapa inicial de cultivo agrícola, el producido en la fase de transporte y en la distribución del combustible y por último en el consumo, es el mismo que el captado inicialmente en la etapa de fotosíntesis, por lo que puede considerarse un balance neutro de emisiones de CO₂. Cualquier CO₂ producido durante la combustión es consumido durante el crecimiento de la biomasa^[53] (Figura 4.9).

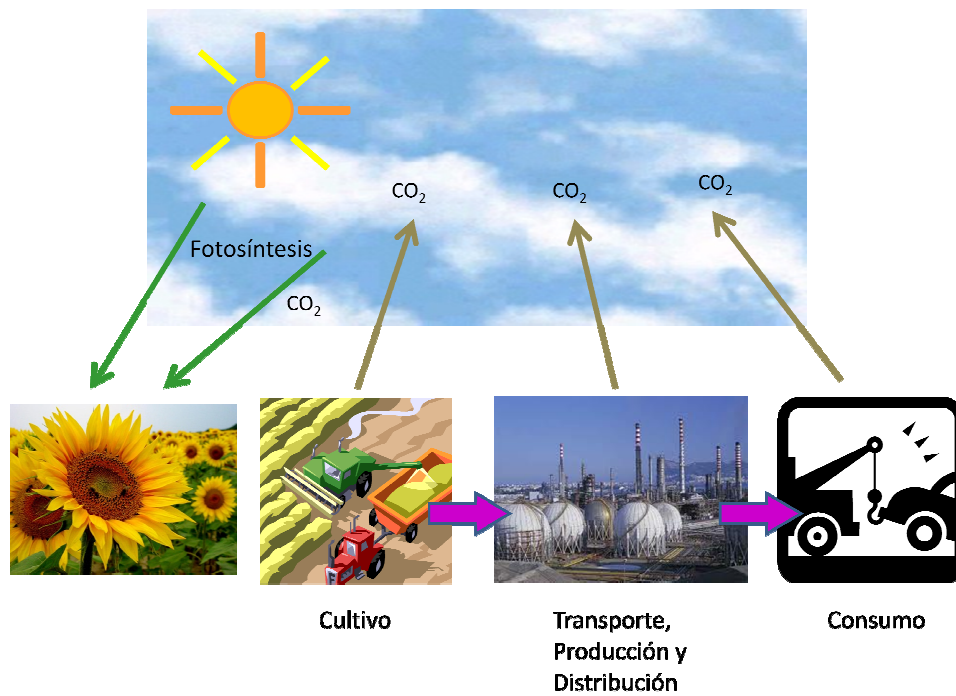


Figura 4.9. Ciclo de vida de un biocombustible, desde la fase de cultivo vegetal hasta su consumo.

The Road Map for Biomass Technologies, representado por 26 expertos procedentes de la industria, investigación y gobierno, han predicho una disminución gradual de una economía basada en el petróleo a otra basada en

los carbohidratos, de forma que para el año 2030 el 20% de los combustibles de transporte y el 25% de los productos químicos serán producidos a partir de biomasa^[53].

No obstante, para realizar una introducción rápida de los biocarburantes en el mercado hay que tener en cuenta su compatibilidad con los carburantes convencionales (puros o en mezcla) y el parque de vehículos ya que pueden no ser compatibles con la tecnología actual. La mayor parte de los vehículos actuales existentes sólo admiten mezclas de hasta un 10% de bioetanol o un 7% de biodiesel con el carburante convencional, si bien ya empiezan a aparecer vehículos que admiten mezclas de hasta el 85% de bioetanol y hasta el 30% de biodiesel^{[55], [99]}.

La incorporación de biocombustibles en el mercado europeo está regulada por una serie de directivas^[100] (Tabla 4.2).

- La Directiva 2009/30, relativa a la calidad de carburantes, establece las especificaciones de los biocombustibles y permite un contenido máximo del 10% en volumen de bioetanol en gasolinas y un 7% en volumen de biodiesel en gasóleos. Establece además que deben rebajarse las emisiones de gases de efecto invernadero de los carburantes un 10% entre 2001 y 2020.
- La Directiva 2009/28, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, establece que en el año 2020 el 20% de la energía empleada debe proceder de fuentes renovables. En el sector transporte debe alcanzar el 10%. Especifica también unos criterios mínimos de sostenibilidad para biocarburantes y otros biolíquidos:

- Deben reducirse las emisiones de gases de efecto invernadero en un 50% en 2017.
- Las materias primas utilizadas no pueden proceder de nuevos cultivos en determinadas zonas que deben protegerse por su biodiversidad. Incentiva además la inversión en biocarburantes de segunda generación, obtenidos a partir de desechos, residuos, materias celulósicas no alimentarias y material lignocelulósico.

La legislación española sobre biocarburantes se adapta a la normativa europea pero incluye algunas modificaciones. Así, el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) contempla una evolución hasta 2020, en el cual el 10% del combustible debe proceder de biocaburantes, en cumplimiento de los objetivos de la UE (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Resumen de las directivas europeas y españolas para la introducción de biocombustibles en el mercado del sector del transporte.

		2009	2010	2020
Europea	Directiva 2003/30		5.75% biocarburantes	
	Directiva 2009/28			10% biocarburantes
Española	Ley 12/2007	3.4% biocarburantes	5.83% biocarburantes	
	Orden ITC 2887/2008	2.5% biocarburantes	3.9% biocarburantes	

(Diario oficial de la unión Europea Directiva 2009/28/CE del Parlamento europeo y del Consejo)

Todas estas estrategias se engloban dentro de un plan global para sustituir el 20% de los combustibles convencionales por combustibles alternativos en el año 2020. Estas directivas surgen como consecuencia de la necesidad de asegurar la seguridad energética de Europa, la sostenibilidad medioambiental y el cumplimiento de los objetivos del Protocolo de Kyoto.

El cambio de hidrocarburos procedentes del petróleo a materias primas procedentes de biomasa con un alto grado de grupos funcionales oxigenados creará un gran número de oportunidades para la industria química. Por ejemplo, el uso de carbohidratos como compuestos químicos de partida eliminará la necesidad de llevar a cabo costosos procesos de oxidación empleados en la industria del petróleo. Los carbohidratos procedentes de biomasa proporcionarán una ruta viable para producir alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres. Estos productos naturales son también estereo- y regioquímicamente puros, por lo que la introducción de materias primas procedentes de biomasa reducirá la actual dependencia de los catalizadores quirales, que son caros y requieren síntesis complejas para insertar funcionalidades químicas a los compuestos petroquímicos^{[55], [99]}.

4.1.3 Procesos de obtención de biocombustible líquido a partir de biomasa

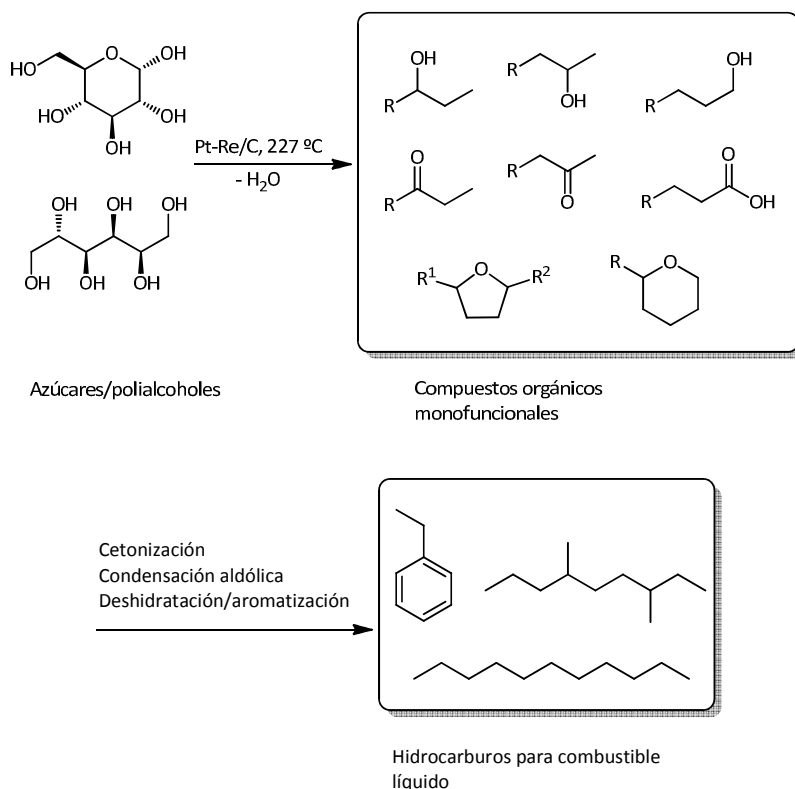
La utilización de biomasa como materia prima renovable junto con el empleo de catalizadores permiten diseñar procesos químicamente sostenibles y cuyo impacto sobre el entorno es mínimo. Ya se ha comentado que hay diversas formas de transformar biomasa en combustible líquido. En la actualidad, existen importantes investigaciones centradas en transformar esta biomasa o los azúcares que se almacenan en sus polímeros en biocombustibles y otros productos químicos.

4.1.3.1 *Obtención de combustible líquido a partir de disoluciones acuosas de azúcares y alcoholes*

La transformación catalítica de azúcares en combustible líquido es un proceso complejo. Idealmente debe combinar un proceso de eliminación de oxígeno y posterior ajustamiento del peso molecular del compuesto final,

utilizando para ello el menor número de reactores y, a su vez, con una utilización mínima de combustibles fósiles para producir el hidrógeno necesario en el proceso. Este propósito puede conseguirse usando catalizadores multifuncionales. Éstos son capaces de catalizar diferentes procesos en un mismo reactor y utilizando una fracción de azúcares como fuente de hidrógeno. Éste se produce *in situ* a través de reacciones de reformado en fase acuosa^[93].

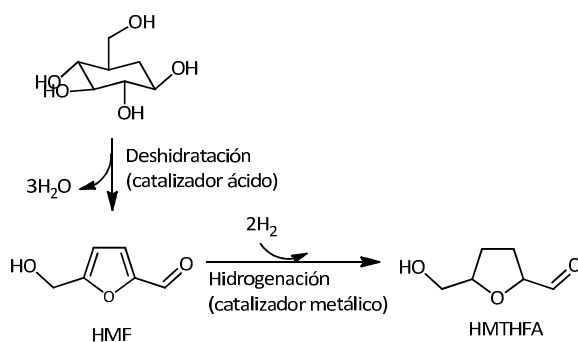
Estas dos aproximaciones son combinadas por Kunkes et al. en un proceso que transforma disoluciones acuosas de azúcares y polioles en combustible líquido a través de una secuencia de dos etapas en cascada que da lugar a los hidrocarburos deseados (Esquema 4.2). En primer lugar, los azúcares en fase acuosa y los polioles (generalmente glucosa y sorbitol) son convertidos en una mezcla de compuestos monoméricos monofuncionales (ácidos, alcoholes, cetonas y heterociclos) en el rango de C₄–C₆, que forman una fase orgánica que se separa espontáneamente del agua. Esta etapa se lleva a cabo a temperaturas próximas a 227 °C sobre un catalizador de Pt-Re soportado sobre C que alcanza un alto grado de desoxigenación (por encima del 80% del oxígeno presente en la materia prima se elimina) mediante hidrogenólisis de los enlaces C–O. El hidrógeno requerido para llevar a cabo la rotura del enlace C–O es suministrada por reacciones de reformado en fase acuosa (incluyendo roturas de enlaces C–C y reacciones *Water Gas Shift*, WGS) de la fracción de la alimentación. El catalizador Pt-Re sobre carbono permite, además, la producción de hidrógeno y eliminación de oxígeno en forma de agua en un mismo reactor. Al contrario que los *bio-oils* producidos a partir del proceso de pirólisis, la corriente de compuestos monofuncionales producida en este caso no contiene agua^{[93], [101]}.

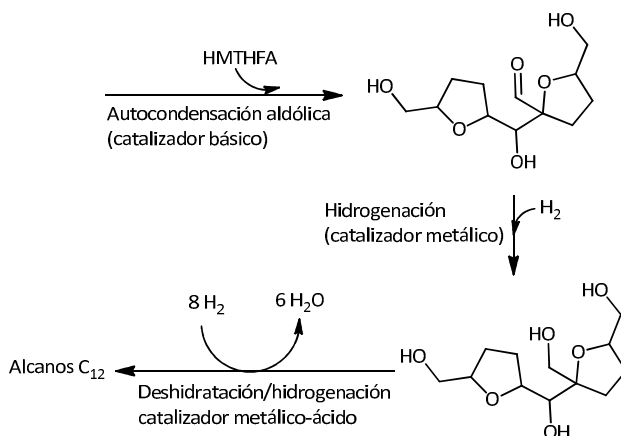


Esquema 4.2. Conversión catalítica de azúcares y polioles en hidrocarburos líquidos. Los azúcares sufren en primer lugar un proceso de reformado/reducción sobre Pt-Re/C y generan intermedios hidrofóbicos monofuncionales. Estos intermedios pueden ser valorizados a través de reacciones de acoplamiento C-C^[93].

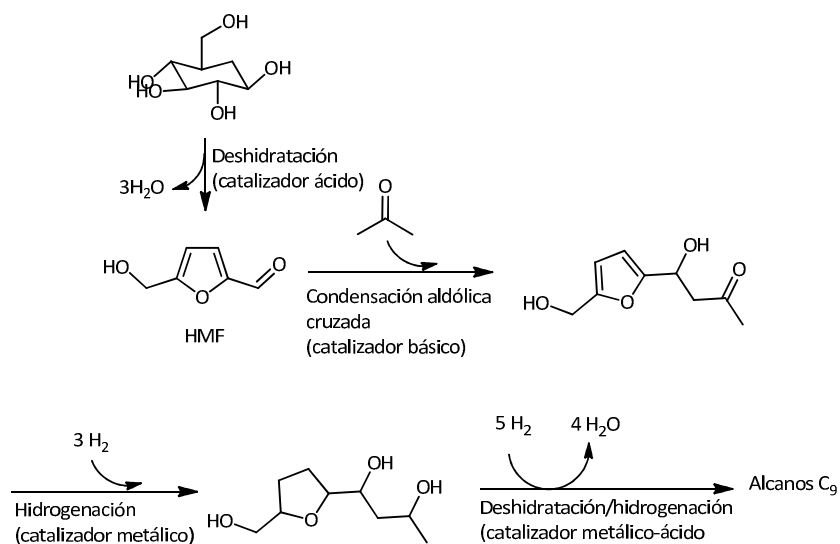
La producción de biocombustibles puede llevarse a cabo también obteniendo primero los intermedios HMF y furfural a partir de la deshidratación de glucosa y xilosa, respectivamente, usando un ácido mineral o un catalizador sólido ácido. Tanto HMF como furfural contienen un grupo aldehído que puede condensar con otros aldehídos o cetonas con protones en posición α con un número determinado de átomos de carbono para formar así compuestos adecuados para ser empleados como combustible líquido. Esta condensación aldólica puede ser combinada con procesos de

deshidratación/hidrogenación para convertir los carbohidratos en alcanos de cadena más larga según ha descrito Huber et al (Esquemas 4.3, 4.4 y 4.5). En una primera etapa, los carbohidratos son transformados a glucosa y xilosa y éstos convertidos a HMF y furfural. Si los enlaces C=C de HMF y furfural son selectivamente hidrogenados dejando intactos los enlaces C=O, tarea que no se ha conseguido aún, entonces HMF y furfural son convertidos en 5-hidroximetiltetrahidrofurfural y tetrahidrofuran-2-carboxialdehído. La autocondensación aldólica e hidrogenación completa de estas dos últimas moléculas produce alcanos con 10 y 12 átomos de carbono (Esquema 4.3). La condensación aldólica de HMF y furfural con acetona da lugar a compuestos con un número de carbonos entre 8 y 15. En la etapa final de deshidratación/hidrogenación estas moléculas son convertidas en cadenas de alcanos que van desde C₇ a C₁₅^{[53], [56]} (Esquemas 4.4 y 4.5).

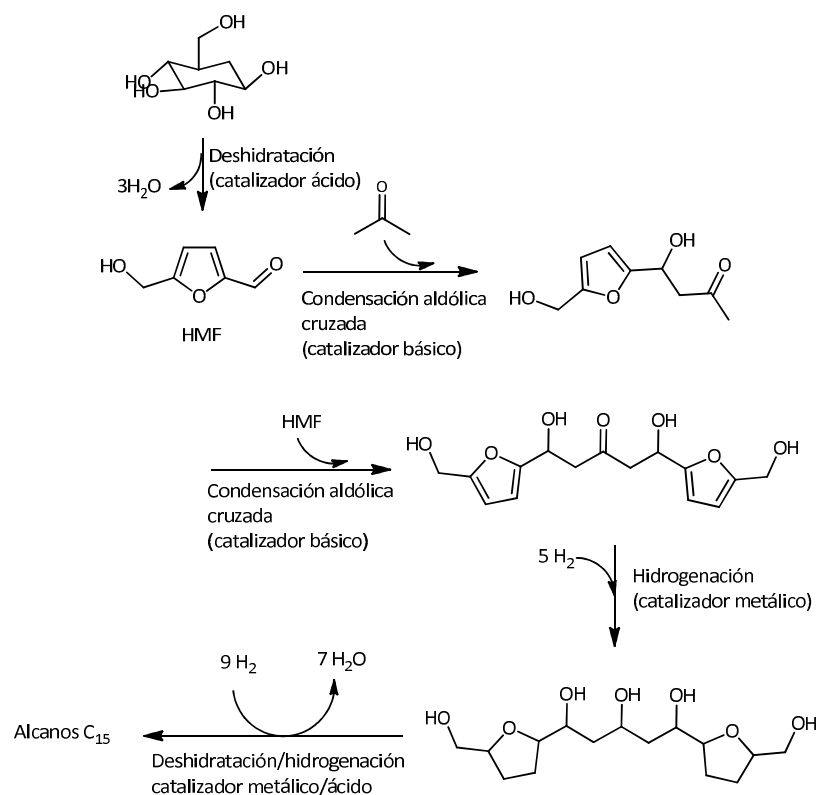




Esquema 4.3. Producción de alcanos C_{12} a partir de la autocondensación aldólica del producto hidrogenado de 5-hidroximetilfurfural y posterior deshidratación e hidrogenación^[93].



Esquema 4.4. Producción de alcanos C_9 a partir de la condensación aldólica cruzada de una molécula de 5-hidroximetilfurfural y una molécula de acetona y posterior deshidratación e hidrogenación^[93].



Esquema 4.5. Producción de compuestos C₈-C₁₅ a partir de la condensación aldólica cruzada de dos moléculas de 5-hidroxi-metilfurfural y una molécula de acetona y posterior deshidratación e hidrogenación^[93].

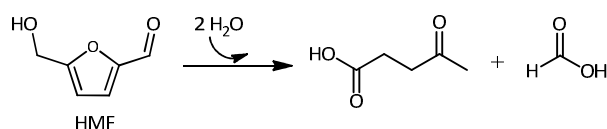
Estas condensaciones aldólicas se llevan a cabo en un reactor *batch* a temperatura ambiente empleando catalizadores básicos de óxidos de Mg-Al. Las mezclas de reacción se hidrogenan posteriormente usando un catalizador de Pd/Al₂O₃ al 5% y convertidas en un tercer paso en alcanos por deshidratación/hidrogenación sobre un catalizador bifuncional de Pt/SiO₂-Al₂O₃ al 4% en peso, es decir, que contiene centros ácidos y metálicos. El 60% del carbono inicial de las moléculas de azúcar es recuperado en la fase líquida

después de la hidrogenación sobre los centros metálicos (Esquemas 4.3, 4.4 y 4.5).

Para obtener los productos hidrogenados de los compuestos resultantes de la condensación HMF y acetona (Esquemas 4.4 y 4.5) es necesario una presión de H₂ de 55 bar a 100 °C. El rendimiento de los alcanos C₉ procedentes de la condensación de acetona y HMF es del 51%, mientras que los C₁₅ procedentes de la condensación de HMF y acetona (Esquema 4.5) es del 39%. Por tanto, el rendimiento total de alcanos obtenidos a partir de HMF es del 90%^[102].

4.1.3.2 Obtención de combustible líquido a partir de ácido levulínico: Ruta C₉

Otra ruta para obtener combustible líquido a partir de biomasa parte del intermedio ácido levulínico. El **ácido levulínico** (ácido 4-oxopentanoico) es también un derivado de biomasa muy importante que puede ser obtenido por hidrólisis ácida de residuos lignocelulósicos, tales como los sedimentos de la industria del papel, residuos urbanos de papel o residuos agrícolas. Es un intermedio funcional clave para la conversión de celulosa en combustibles líquidos formados por hidrocarburos^[56]. Es posible obtener ácido levulínico a partir de la rehidratación de 5-hidroximetilfurfural, un producto que procede de la despolimerización de celulosa, es decir, deshidratación de glucosa u otras hexosas. También, a partir de alcohol furfurílico con un catalizador ácido fuerte, poroso y heterogéneo^[47].



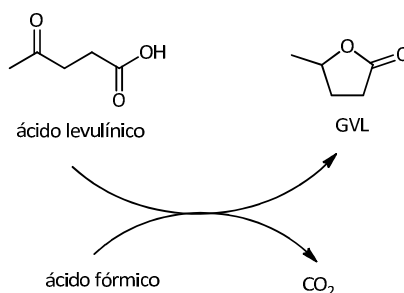
Esquema 4.6. Hidratación de 5-hidroximetilfurfural para obtener ácido levulínico y ácido fórmico.

Este proceso ha sido desarrollado por James A. Dumesic y Juan Carlos Serrano Ruiz y se basa en la transformación de disoluciones acuosas de ácido levulínico en diferentes clases de combustible líquido para el transporte. Las rutas catalíticas incluyen la eliminación de oxígeno mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación (en forma de agua) y descarboxilación (en forma de CO₂), combinadas con procesos de acoplamiento C–C tales como cetonización, isomerización y oligomerización, que son requeridas para aumentar el peso molecular y ajustar la estructura al hidrocarburo final^[103].

El proceso consiste, por tanto, en una secuencia de etapas catalíticas que se inicia con la reducción catalítica de dicho ácido levulínico en γ -valerolactona (GVL, Esquema 4.7). GVL puede ser descarboxilada posteriormente a isómeros de buteno y estos alquenos pueden sufrir oligomerizaciones (Esquema 4.8).

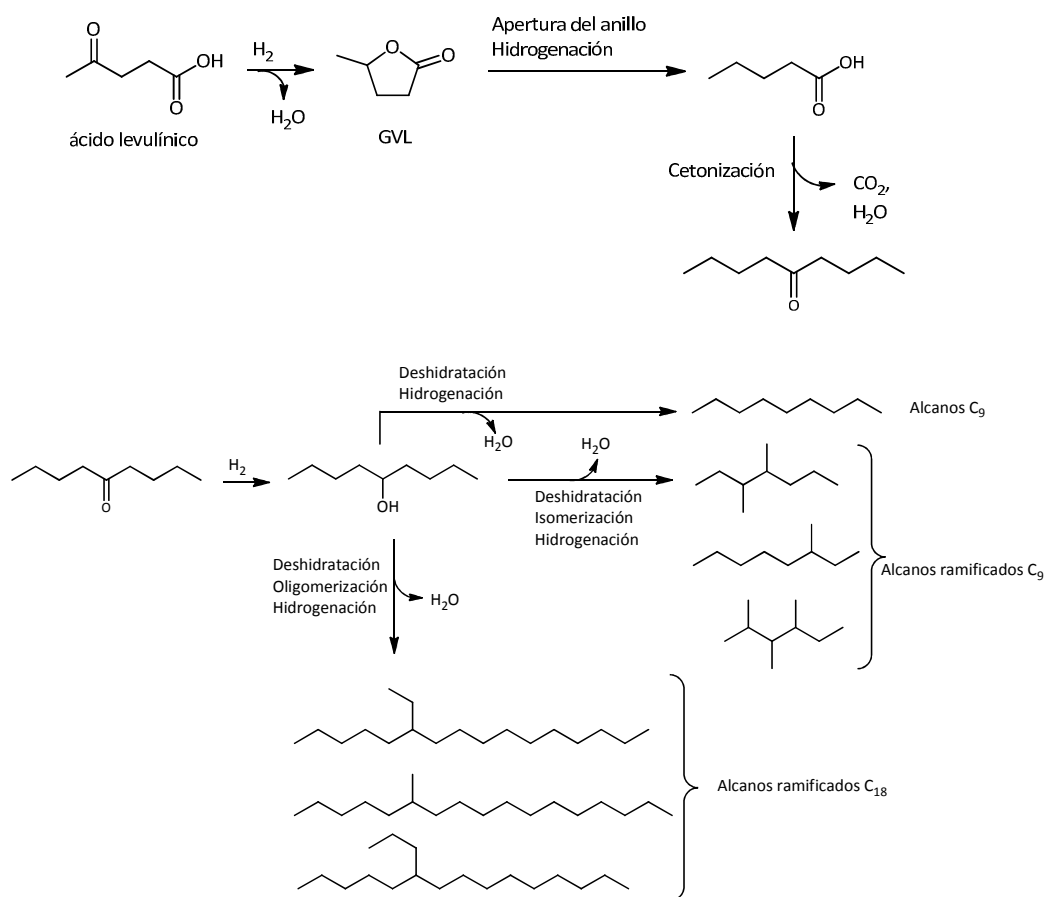
La descomposición de ácido fórmico en H₂ y CO₂ y la reducción de ácido levulínico para producir GVL (Esquema 4.7) puede llevarse a cabo simultáneamente en presencia de catalizadores de Ru soportado sobre carbono (Ru/C). En presencia de Ru (5%) soportado sobre C como catalizador, 150 °C y 35 bar de presión y una alimentación mínima de H₂ para asegurar que el catalizador permanece reducido, se observa una selectividad superior al 98% de GVL, siendo la conversión del ácido fórmico superior al 98%. Si se emplea un catalizador bimetalico de RuRe al 15% en peso (3 : 4) soportado sobre carbón

se obtiene una selectividad de GVL superior al 95% pero la conversión de ácido levulínico es siempre inferior al 40%.



Esquema 4.7. Descomposición de ácido fórmico a H₂ y CO₂ y reducción simultánea de ácido levulínico para producir γ -valerolactona (GVL).

Las disoluciones acuosas de GVL pueden ser valorizadas a combustible líquido (formado por hidrocarburos) siguiendo un proceso denominado *ruta C₉* (Esquema 4.8). En este proceso, GVL es primero transformado en ácido pentanoico, hidrofóbico, por la apertura del anillo en los centros ácidos del catalizador multifuncional Pd/Nb₂O₅ y mediante reacciones de hidrogenación en los centros metálicos a temperaturas y presiones moderadas. El ácido pentanoico puede ser transformado a 5-nonanona con un 90% de rendimiento en una descarboxilación cetónica, obteniéndose un rendimiento máximo de carbono del 70%. 5-Nonanona puede ser transformado al correspondiente alcohol (5-nonanol) que puede ser deshidratado e isomerizado en una sola etapa sobre una zeolita USY para dar lugar a una mezcla de alcanos C₉. Éstos pueden ser posteriormente oligomerizados para formar C₁₈ que puedan ser empleados como diesel.

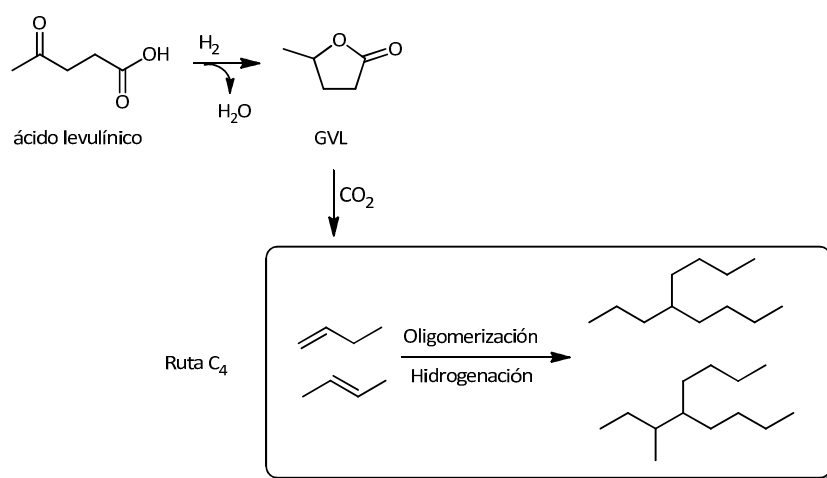


Esquema 4.8. Ruta C_9 para la revalorización de γ -valerolactona (GVL) para producir una mezcla de hidrocarburos líquidos útiles para transporte^[93].

4.1.3.3 Obtención de queroseno a partir de ácido levulínico vía γ -valerolactona (GVL): Ruta C_4

Siguiendo la idea del proceso anterior, apartado 4.1.3.2, es posible valorizar disoluciones de GVL en queroseno a través de la formación de alquenos C_4 , isómeros de butenos, según ha propuesto J. Q. Bond et al (Esquema 4.9). Este proceso se lleva a cabo en dos reactores conectados en serie^[104]. En el primer reactor catalítico la alimentación de GVL se descarboxila

a altas presiones (36 bar) sobre un catalizador de silica alúmina a 375 y 36 bar, produciendo un gas compuesto por isómeros de buteno y CO₂. En un segundo reactor conectado en serie, la corriente gaseosa de buteno, empobrecido en CO₂, se pasa a través de un catalizador ácido (H-ZSM-5 o Amberlyst-70) para conseguir la oligomerización de los monómeros de buteno, dando lugar a una distribución de alcanos mayoritariamente C₈ – C₁₆. El 99% de GVL producido a partir de ácido levulínico es convertido a oligómeros de alqueno (longitud de la cadena de carbono (C₈-C₂₄)), siendo el rendimiento de los alcanos C₈₊ superior al 80% cuando se emplea silica/alúmina y Amberlyst 70^[103].

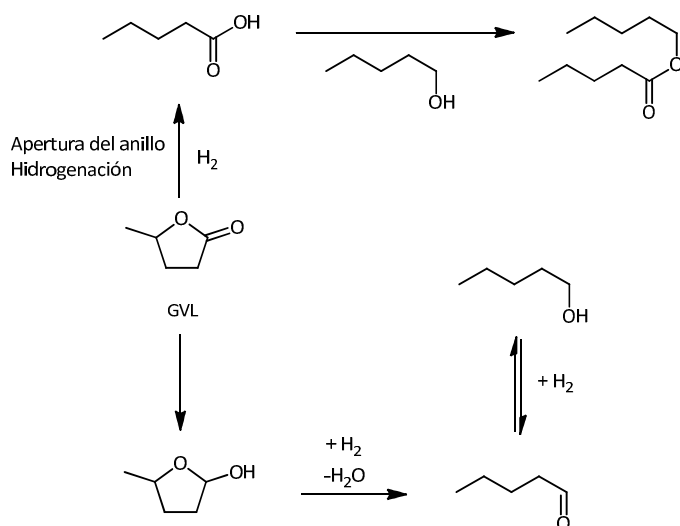


Esquema 4.9. Ruta C₄ para la revalorización de γ -valerolactona (GVL). Producción de oligómeros de buteno a partir de ácido levulínico.

Como GVL puede ser potencialmente producido a partir de ácido levulínico sin necesidad de un aporte externo de hidrógeno, esta tecnología permite la producción de alcanos líquidos que pueden ser empleados como hidrocarburos a partir de lignocelulosa con la mínima utilización de hidrógeno, utilizándose éste último únicamente en la etapa final de la hidrogenación del alqueno.

4.1.3.4 Obtención de combustible líquido tipo éster a partir de ácido valérico

Ácido pentanoico, obtenido a partir de GVL según el Esquema 4.8, puede también sufrir reacciones de esterificación y dar lugar a los ésteres correspondientes de ácido pentanoico (Esquema 4.10). Este proceso está catalizado por materiales bifuncionales que combinan centros activos metálicos, hidrogenantes, y centros ácidos^[190].



Esquema 4.10. Formación de ésteres de ácido pentanoico a partir de γ -valerolactona GVL^[105].

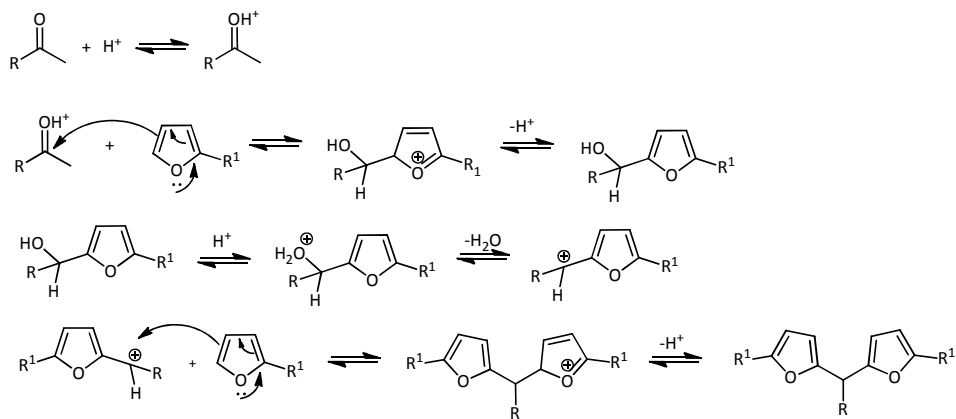
El mecanismo de formación de los ésteres de ácido pentanoico tiene lugar a partir de la apertura de GVL mediante catálisis ácida y posterior hidrogenación de ácido pentanoico sobre la función metálica a ácido pentanoico. Para obtener este último se requiere un balance entre la función ácida y la función metálica del material ya que el equilibrio puede desplazarse hacia la hidrogenación completa del compuesto carbonílico de GVL según sea la formulación del catalizador. Además, los ésteres pueden ser formados con

mono-alcoholes, dioles o polioles, es decir, pueden combinarse dos o más moléculas de ácido pentanoico.

4.1.3.5 Síntesis de polifurilalcanos

La formación de polifurilalcanos a partir de reacciones de condensación de compuestos furánicos y compuestos carbonílicos y su posterior desoxigenación constituye otra ruta interesante para obtener combustible líquido a partir de biomasa. Esta última etapa permite obtener el alcano correspondiente que puede ser empleado como combustible líquido, pues la mezcla obtenida cumple con las especificaciones de los combustibles actuales^[106].

Los anillos furánicos son más reactivos que los compuestos aromáticos y, por ello, son adecuados para ser empleados como materiales de partida en muchas síntesis orgánicas. La síntesis de polifurilalcanos (Esquema 4.11) por hidroxialquilación/alquilación con aldehídos o cetonas con furanos bajo condiciones de catálisis ácida es el método más común y general para preparar compuestos de esta clase. La principal barrera en la ruta para la síntesis de polifurilalcanos usando catalizadores ácidos es su baja estabilidad bajo dichas condiciones.



Esquema 4.11. Síntesis de difurilalcanos a partir de la alquilación de dos moléculas de 2-metilfurano y un compuesto carbonílico.

Brown et al. han obtenido difurilalcanos con un 17–20% de rendimiento a partir de la condensación de furano y acetona o 3-pentanona en etanol como disolvente y en presencia de HCl al 37% como catalizador^[106]. Sin embargo, al mismo tiempo, tienen lugar reacciones de oligocondensación para dar lugar a trímeros y tetrámeros cíclicos como los mostrados en la Figura 4.10, compuestos muy comunes cuando se trabaja con furanos en medio ácido. En ausencia de disolvente es posible aumentar el rendimiento hasta el 73%^[107].

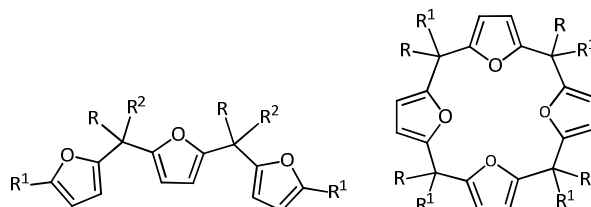


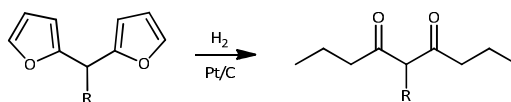
Figura 4.10. Oligómeros lineales y cíclicos formados a partir de sustituciones electrofílicas de compuestos furánicos. R, R¹ y R² = H, grupo alquilo, etc.

Si se elige como molécula furánica 2-metilfurano y se trabaja en ausencia de disolvente, es posible aumentar el rendimiento del difurilalcano

obtenido al evitarse la formación de oligómeros y polímeros. Tal como se detallará en el apartado 4.2.1 de este mismo capítulo, la presencia de un grupo metilo en posición 2, bloquea esta posición y como consecuencia la posición 5 es la única reactiva del anillo. Por otra parte, en presencia de aldehídos el rendimiento del difurilalcano es, en general, superior al rendimiento obtenido en presencia de cetonas. Así, en presencia de aldehídos, el rendimiento del difurilalcano final obtenido con 2-metilfurano varía entre el 34% cuando se emplea formaldehído hasta el 73% cuando es butanal. El alcohol intermedio no puede ser aislado en la mayoría de las reacciones^{[106], [107]} (Esquema 4.11).

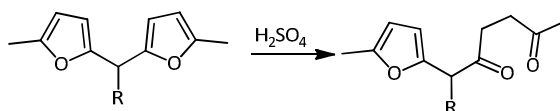
Posteriores reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis, apertura de anillos permiten transformar estos difurilalcanos en otros compuestos más útiles.

La hidrogenación de difurilalcanos sobre Pd/C o Ru/C da lugar a los correspondientes tetrahidrofurilalcanos además de producirse hidrogenólisis. La hidrogenólisis sobre Pt/C al 10% a temperaturas comprendidas entre 180-280 °C da lugar a la rotura selectiva de los enlaces C–O dando lugar a dicetonas^[106] (Esquema 4.12).



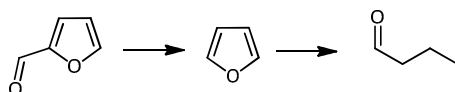
Esquema 4.12. Hidrogenólisis de difurilalcanos sobre catalizadores de Pt/C.

Los difurilalcanos también pueden sufrir la apertura de sus anillos (Esquema 4.13). En presencia de H₂SO₄ se forman compuestos 1,4-dicarbonílicos con rendimientos superiores al 75%^[106].



Esquema 4.13. Apertura de los anillos furánicos de difurilalcanos en presencia de H_2SO_4 .

La obtención de difurilalcanos a partir de compuestos furánicos y aldehídos o cetonas podría constituir una ruta sostenible para obtener biocombustibles ya que ambos sustratos proceden de biomasa. Así, *n*-butanol es el principal producto de la fermentación anaeróbica de azúcares por la bacteria *Clostridia* y la deshidrogenación de *n*-butanol da lugar a la formación de *n*-butanal en presencia de hidrógeno. A 300 °C se obtiene butanal con un 25% de rendimiento. Acetona y etanol son coproductos en esta fermentación^[108]. También es posible obtener *n*-butanal (**6a**) a partir de furfural, tal como se muestra en el Esquema 4.14.

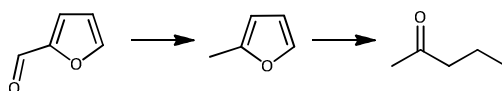


Esquema 4.14. Obtención de butanal (**6a**) a partir de furfural.

Por otra parte, es posible obtener grandes cantidades de etanol por fermentación de celulosa y el etanol producido puede ser oxidado selectivamente a acetaldehído^[109]. Además, formaldehído y acetaldehído son parte de la mezcla de productos de bio-oils resultantes del proceso de pirólisis de biomasa^[110]. También se obtienen como productos secundarios en la síntesis de Fischer-Tropsch^[111].

2-Pentanona (**7a**) también puede ser obtenido de biomasa ya que se forma por hidrogenación de 2-metilfurano (**8**) a 200 °C sobre un catalizador de

Cu-Cr^[108]. 2-Metilfurano (**8**) se sintetiza a partir de furfural tal como se muestra en el Esquema 4.15.



Esquema 4.15. Obtención de 2-pentanona (**7a**) a partir de furfural.

En resumen, se demuestra en este apartado que es posible obtener difuranos exclusivamente a partir de biomasa. Por un lado, se puede emplear 2-metilurano (**8**) como materia prima procedente de furfural y pentosas. Por otro, es posible elegir como componente alquilante varios compuestos carbonílicos que se producen de diferentes maneras a partir de biomasa.

4.1.4 Furfural como molécula plataforma para obtener biocombustibles a partir de biomasa

Todos los procesos descritos en el apartado anterior se basan en la obtención de un intermedio obtenido a partir de los azúcares que conforman la biomasa. El intermedio clave de esta tesis doctoral es furfural, y en este capítulo se describirá su producción. En la actualidad existen muchos métodos basados en la conversión de carbohidratos a derivados de furfural (Figura 4.11)^[112].

Furfural es un aldehído furánico muy interesante para ser empleado como molécula plataforma en muchos procesos, especialmente para obtener biocombustibles, aditivos para diesel o gasolina convencionales o para obtener derivados que pueden ser potenciales componentes de biocombustibles por su naturaleza renovable. También se emplea en la actualidad como disolvente en

la industria^[92]. Físicamente es un líquido incoloro con un olor característico similar al de benzaldehído^[113].

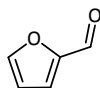
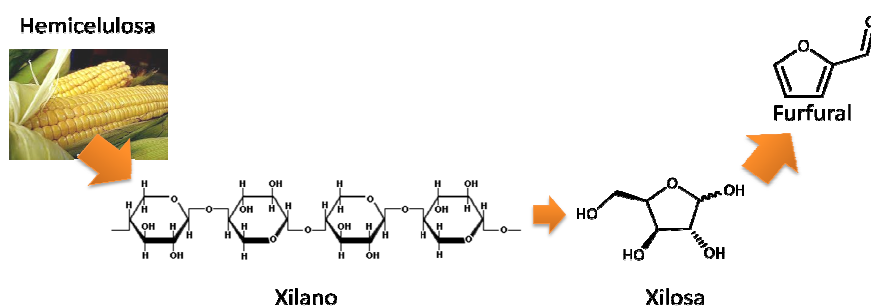


Figura 4.11. Molécula de furfural.

Es posible obtener furfural a partir de azúcares C₅, concretamente a partir de la hidrólisis y deshidratación de pentosas como el xilano (Figura 4.16). Éste es el componente mayoritario de algunas hemicelulosas, uno de los tres biopolímeros que conforman la biomasa lignocelulósica, material de partida prometedora ya que es abundante, barata y renovable (Capítulo 1, apartado 1.1.3). Xilano es un polisacárido constituido por una cadena lineal de unidades de xilosa y es el más abundante en la naturaleza después de la celulosa^[113].



Esquema 4.16. Obtención de furfural a partir de la fracción hemicelulosa de la biomasa.

La xilosa es una pentosa que forma un heterociclo de fórmula molecular C₅H₁₀O₅. En disolución puede encontrarse en forma de piranosa (Figura 4.12, a y b), es decir, con un anillo de 6 miembros con fórmula C₅O, o como furanosa (Figura 4.12 b), con un anillo de 5 miembros con fórmula C₄O.

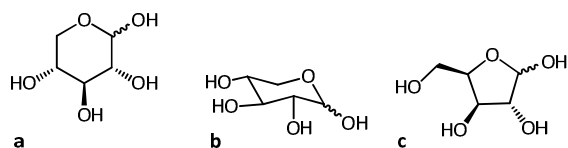


Figura 4.12. Diferentes estructuras en las que puede encontrarse la xilosa en disolución: **a** y **b** como piranosa y **c** como furanosa.

Está presente principalmente en forma de glucuronoxilano (Figura 4.13) y xiloglucano en maderas *hardwood* - madera procedente de árboles angiospermas, con flores y frutos - y en forma de glucuronoarabinolxilano (GAX) en pastos y hierba. GAX es además el componente minoritario de las maderas *softwood* - árboles gimnospermas, sin frutos -.

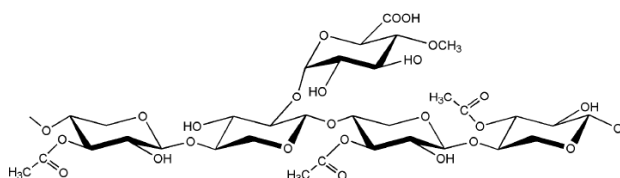


Figura 4.13. Estructura principal del glucuronoxilano.

El contenido de xilano varía en función del tipo de madera. Así, la fracción de xilano es superior al 10% en peso en maderas tipo *softwood*, alcanza el 20% en peso en las de tipo *hardwood* (Tabla 4.3, **a**) y es de un 28% en peso en pastos (Tabla 4.3, **b**).

Tabla 4.3. Contenido de xilano en diferentes materiales lignocelulósicos (izquierda) y contenido en xilano en diferentes partes de plantas (derecha), respectivamente^[92].

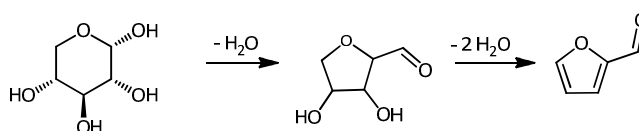
a	% en peso de xilano		
	alto	bajo	medio
Madera blanda	3	9	5
Madera noble	10	21	15
Hierba	14	25	20

b	% en peso de xilano
Hojas y nódulos de granos de maíz, trigo, avena	16
Cáscaras maíz, trigo o avena	22
Mazorca de maíz	28
Caña de azúcar	27

El contenido en xilano varía también según la parte de la planta. Así, las hojas y nódulos de granos de maíz, trigo o avena contienen un 16% en peso de xilano mientras que las cáscaras contienen un 22% en peso. Un contenido mayor de xilano se encuentra en las mazorcas de maíz, 28-31% en peso. El contenido en xilano en la vaina de avena es similar a las mazorcas de maíz y en la caña de azúcar se encuentra en una cantidad superior, al 27% en peso^[92].

El interés del furfural como molécula precursora de otros muchos procesos no es reciente. Este aldehído se fabrica industrialmente desde hace varias décadas por la facilidad con la que puede ser preparado y de una forma económicamente viable a partir de una gran variedad de desechos agrícolas (sobre todo la caña de azúcar y las mazorcas de maíz) y forestales y a partir de las cáscaras y hojas de muchos alimentos, es decir, a partir de biomasa lignocelulósica. Estos residuos deben contener una cantidad de pentosas suficientes como para justificar su explotación comercial a partir de los materiales ya citados: caña de azúcar, mazorcas de maíz, cereales, avena, cáscara de arroz, semillas de algodón, huesos de aceitunas o astillas de madera entre otros muchos^[92].

Es posible obtener furfural, como ya se ha dicho, a partir de la deshidratación de xilosa en agua a una temperatura comprendida entre 150 y 220 °C con un rendimiento de furfural superior al 60–70%. La velocidad de reacción es menor en medio neutros, aumenta bajo autocatalísis con ácido acético, hidrolizado y extraído a partir de biomasa, y es acelerado bajo condiciones catalíticas ácidas, especialmente ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico en concentraciones del 2.5% en peso o superiores. La deshidratación de la xilosa para obtener furfural transcurre a través de un mecanismo complejo que aún no se conoce en detalle (Esquema 4.17). No obstante, sí se ha comprobado que ocurren reacciones paralelas no deseadas, incluyendo fragmentaciones retroaldólicas de xilosa a aldehídos y cetonas, además de condensaciones de furfural^[114].



Esquema 4.17. Síntesis de furfural a partir de xilosa.

Actualmente, la producción de furfural a nivel industrial es de aproximadamente 400 000 toneladas al año y la mayor parte del aldehído producido es convertido a alcohol furfúrico para la producción consecutiva de resinas furánicas. Gran parte de los procesos de fabricación del furfural operan con procedimientos basados en el primer proceso comercial que fue desarrollado por *Quaker Oats* en 1921, que usó cáscara de avena como alimentación. En este proceso se emplea ácido sulfúrico como catalizador para la hidrólisis y la deshidratación de pentosas para obtener furfural. Se produce normalmente ácido acético, acetona y metanol como subproductos en esta etapa, siendo el rendimiento aproximado obtenido del 10% en peso de furfural.

Debido al bajo rendimiento de furfural y alto requerimiento energético obtenido mediante el método convencional, no es posible obtener furfural a un coste competitivo para producir biocombustible^[114].

Varios procesos han intentado mejorar estos bajos rendimientos y la fuerte demanda energética. Por ejemplo, el proceso *SupraYield* mejora los rendimientos de furfural (> 90%) reduciendo el tiempo de residencia del furfural a las condiciones de reacción. Esto se consigue empezando el proceso *batch* a temperaturas iniciales de reacción altas y reduciendo gradualmente la presión durante la reacción. El gran inconveniente de este proceso es el consumo energético^{[92], [114]}.

El proceso en continuo para la producción de furfural *Westpro modified Chinese Huaxia Furfural Technology* utiliza un reactor de lecho fijo y produce un rendimiento de furfural mayor que el proceso en *batch*, incluyendo subproductos, a bajos costes de producción. Se llevan a cabo etapas de pretratamiento, hidrólisis, purificación y recuperación de subproductos durante la producción del aldehído. El tamaño típico de las plantas usadas es de 500-6000 toneladas métricas de furfural al año.

A partir de furfural se obtienen varios productos de interés industrial. Entre ellos destacan el alcohol furfurílico, el alcohol tetrahidrofurfurílico, acetilfurano, ácido furoico, 2-metilfurano (**8**) y tetrahidrofurano. El alcohol furfurílico es, entre todos ellos, el más importante ya que es el material de partida más usado en la producción de resinas furánicas. También se utiliza ampliamente en la industria como disolvente de refinera.

En la actualidad existen muchas investigaciones encaminadas a la obtención de furfural empleando catalizadores sólidos y se basan en que la

deshidratación de xilosa en furfural puede tener lugar en presencia de centros ácidos Brønsted o centros ácidos Lewis.

Moreau et al. convierten xilosa en furfural empleando las zeolitas HY y HMOR a 170 °C en un sistema bifásico formado por agua/tolueno o agua/metilisobutilcetona^[92].

Los óxidos mixtos de zirconio y wolframio también han demostrado actividad para la conversión de xilosa en furfural en diferentes disolventes a temperaturas comprendidas entre 140 y 170 °C. Los resultados catalíticos para la reacción de xilosa en presencia de estos óxidos de zirconio y wolframio a las 6 horas de reacción a 170 °C son de una selectividad de furfural del 53%, siendo la conversión de la xilosa del 61%^[115]. Nafion 117 ha sido probado como catalizador heterogéneo en esta reacción en dimetilsulfóxido produciendo un rendimiento del 60% de furfural en 2 horas a 150 °C con un 81% de conversión de xilosa. MCM funcionalizados con ácidos sulfónicos dan un 91% de conversión de xilosa y un 82% de selectividad del furfural, pero necesitan 24 horas de reacción y disminuye mucho la actividad catalítica en ciclos consecutivos^[116].

Obtención de 2-metilfurano (8) a partir de furfural

Como se ha visto, 2-metilfurano (**8**) es un producto derivado del furfural de especial interés para la introducción de biocombustibles ya que es un compuesto útil para gasolina. Sin embargo, también puede sufrir reacciones de alargamiento de cadena y formar derivados en el rango del diesel.

Es posible convertir selectivamente furfural a 2-metilfurano (**8**) (con una conversión del 95%) en fase gas empleando catalizadores basados en cobre (Raney-Cu, Cu/Al₂O₃ o Cu/Al₂O₃) a altas temperaturas (200 – 300 °C) y bajas

presiones (0.1 MPa) con una velocidad espacial de líquido (LHSV, *liquid hourly space velocity*) entre 0.15 y 0.3 horas y una relación molar de H₂/furfural comprendida entre 5 y 8. Como se observa en el Esquema 4.21 del apartado 4.1.6, la reacción tiene como intermedio alcohol furfúrico. Los catalizadores se desactivan rápidamente en este proceso, pero pueden ser regenerados quemando el coque a 400 °C. Esta desactivación es producida precisamente por polimerizaciones térmicas y coque procedente del alcohol furfúrico en el lecho catalítico^[92].

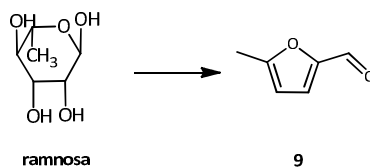
La hidrogenólisis de furfural en fase líquida también permite obtener 2-metilfurano (**8**) bajo condiciones suaves. Así, catalizadores de paladio soportado en carbón (Pd/C) a temperatura ambiente y 0.2 MPa de H₂ producen el compuesto deseado^[92].

Otro tipo de catalizadores interesantes para la obtención de 2-metilfurano (**8**) a partir de furfural son los basados en Cu/Zn/Al/Ca/Na en proporciones 59 : 33 : 6 : 1 : 1. Empleando este catalizador se obtiene un rendimiento de 2-metilfurano (**8**) del 87% a una temperatura de 250 °C. Un catalizador de composición Cu/Cr/Ni/Zn/Fe en proporciones 43 : 45 : 8 : 3 : 1 da lugar a un rendimiento de 2-metilfurano (**8**) del 67% a una temperatura de 200 °C^[108].

4.1.5 Obtención de 5-metilfurfural (9) como molécula plataforma a partir de biomasa

El aldehído 5-metilfurfural (**9**), de 6 átomos de carbono, es otro compuesto furánico interesante que puede obtenerse a partir de carbohidratos (ramnosa o metilpentosa) derivados de biomasa (Esquema 4.18). Se obtiene a partir de ramnosa como impureza en el furfural, entre un 0.32% y un 0.95% debido a la abundancia de este azúcar^[117].

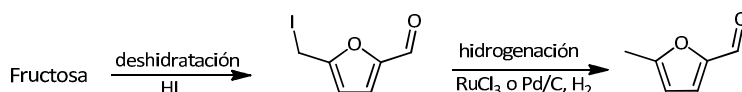
Es un intermedio importante tanto para la producción de compuestos químicos, farmacéuticos, perfumes o como aditivos para combustibles líquidos^[118]. Dadas sus múltiples funciones y la posibilidad de ser obtenida a partir de azúcares contenidos en la biomasa, su obtención es objeto de estudio en la actualidad.



Esquema 4.18. Obtención de 5-metilfurfural (9) a partir de ramosa.

5-Metilfurfural (9) puede obtenerse a partir de carbohidratos del mismo número de carbonos, como puede ser la glucosa procedente de la celulosa. Así, este aldehído puede ser sintetizado en dos etapas a partir de este biopolímero o granos de maíz, trigo o avena. En una primera etapa se obtiene el intermedio 5-clorometilfurfural o 5-bromometilfurfural con un rendimiento superior al 80%, empleando como catalizador HCl-LiCl en fase acuosa o HBr-LiBr^[112]. Una hidrogenación catalítica simple con paladio bajo atmósfera de hidrógeno da lugar a 5-metilfurfural (9) con un 95% de rendimiento siendo sólo necesarios 2 g de H₂ para la síntesis de 110 g de 5-metilfurfural (9)^[118-120].

Existen además nuevas rutas para obtener 5-metilfurfural (9) en una sola etapa a partir de hexosas y biopolímeros de hexosas directamente. Ayusman Sen ha publicado recientemente un método para convertir fructosa directamente a 5-metilfurfural (9) con un 67% de rendimiento usando un sistema bifásico en presencia de HI y a 75 °C^[118] (Esquema 4.19). La reacción se debe llevar a cabo en presencia de agua y un disolvente orgánico (por ejemplo tolueno) y se emplea un catalizador de RuCl₃·xH₂O a 20 bar de H₂^[121].



Esquema 4.19. Obtención de 5-metilfurfural (9) a partir de fructosa.

Empleando una disolución acuosa de HCl al 32% es posible también obtener 5-metilfurfural (9) a partir de fructosa o sucrosa, con un rendimiento en este caso del 80% y del 60%, respectivamente, empleando un reactor de flujo continuo a 100 °C^[122].

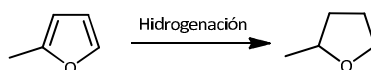
Como se ha comentado al inicio de este apartado, 5-metilfurfural (9) es una molécula que por sus propiedades (número de átomos de carbono, presencia de átomos de oxígeno) puede ser empleada como aditivo en combustibles líquidos. No obstante, debido a la presencia de su función aldehído, puede sufrir condensaciones en esa posición, transformaciones químicas que abren un abanico de posibilidades para llevar a cabo nuevos enlaces C-C y obtener moléculas aptas para ser empleadas directamente como combustible líquido. Sin embargo, su obtención a partir de fructosa es algo limitada debido a que esta última no es un azúcar muy abundante, por ello, deben desarrollarse métodos de obtención del aldehído a partir de glucosa.

4.1.6 Uso y adaptación de compuestos furánicos para obtener biocombustibles

Para poder emplear furfural y sus derivados como combustible es necesario llevar a cabo un proceso de valorización con el fin de eliminar la polaridad del grupo aldehído y reducir la volatilidad de estos compuestos. De esta forma es posible mezclarlo con los hidrocarburos procedentes de combustibles fósiles^{[92], [125]}.

La desoxigenación es uno de los procesos claves para llevar a cabo esta adaptación de los compuestos furánicos ya que permite aumentar la densidad energética de estos compuestos. Tras esta etapa ya es posible mezclar los biocombustibles obtenidos con los combustibles convencionales ya que la polaridad se asemeja a estos últimos apolares. Además, dado que los azúcares tienen como máximo 6 átomos de carbono, es necesario el alargamiento de la cadena para producir componentes con un número de átomos de carbono dentro del rango del diesel de alto punto de ebullición^[56].

La mejora de la calidad de los biocombustibles obtenidos mediante rutas químicas implica también reacciones de hidrogenación, reordenamientos o acoplamientos. Entre todas ellas, la reacción de hidrogenación es la más versátil para mejorar los componentes furánicos y poder ser empleados como biocombustibles ya que es posible hidrogenar los enlaces -CH=O a $\text{-CH}_2\text{OH}$ o CH_3 presentes en los productos finales, hidrogenar los anillos furánicos o forzar su apertura mediante hidrogenólisis para formar pentanoles, pentanodiolos y alcanos. Estas hidrogenaciones y desoxigenaciones se llevan a cabo en presencia de catalizadores metálicos de Pd, Pt, Ni o Ru a temperaturas moderadas (100-150 °C) y presiones moderadas (10-30 bar) para hidrogenar los enlaces C=C, C=O y C–O–C de los compuestos furánicos (Esquema 4.20).

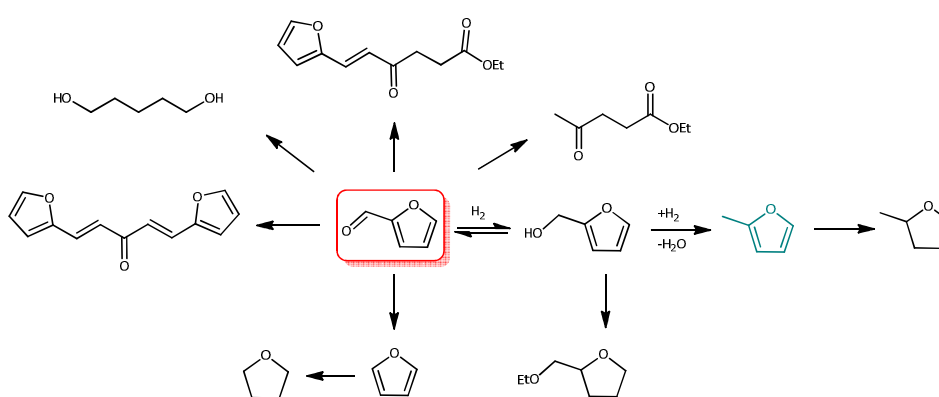


Esquema 4.20. Hidrogenación del anillo de 2-metilfurano (**8**) para formar 2-metiltetrahidrofurano.

La selectividad hacia un producto concreto en cada uno de los procesos está dictada por la formulación del catalizador y las condiciones de reacción. Si

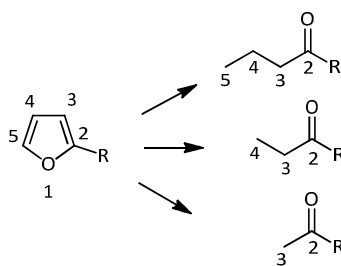
se emplea un catalizador de Ni/CaF₂ al 0.5% a 100 °C para hidrogenar 2-metilfurano se obtiene 2-metiltetrahidrofurano exclusivamente (Esquema 4.20). Variando las condiciones de operación y el soporte del catalizador aparecen otros productos secundarios, además del producto saturado, por rotura del anillo^[124].

Así, a partir de todas estas reacciones es posible formar potenciales componentes de gasolina como pueden ser 2-metilfurano (**8**) y 2-metiltetrahidrofurano. En el Esquema 4.21 se muestran algunos de los principales compuestos que es posible obtener a partir de furfural mediante una hidrogenación inicial y posterior reacciones químicas.



Esquema 4.21. Principales compuestos obtenidos a partir de furfural^[92].

La hidrogenólisis de los enlaces C–X en presencia de H₂ de los enlaces furánicos produce la rotura de los enlaces C–X con H₂ para dar lugar a los correspondientes enlaces saturados C–H y H–X y es otra de las reacciones más importantes para revalorizar los compuestos furánicos^[125]. Esta apertura del anillo furánico por hidrogenólisis puede producirse en tres direcciones, en los enlaces 1–5, 1–5 y 4–5 y 1–5 y 3–4, tal como se muestra en el Esquema 4.22, en presencia de catalizadores de Ni–Al^[125].



Esquema 4.22. Mecanismos de apertura por hidrogenólisis del anillo de los compuestos furánicos.

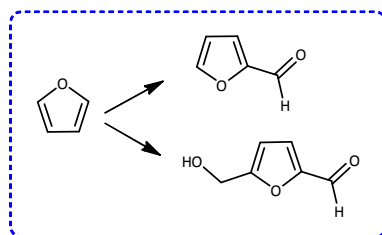
La hidrogenólisis selectiva de los enlaces C–C y C–O tiene lugar en presencia de hidrógeno (14–300 bar) a temperaturas entre 125 y 225 °C, normalmente bajo condiciones básicas y con un soporte de metal que incluye Ru, Pd, Pt, Ni y Cu. Según la literatura, los metales Pt y Pd son más selectivos para la rotura de los enlaces C–C en los hidrocarburos oxigenados, mientras que los metales Ni y Ru son activos para la rotura de los enlaces C–O, dando lugar a altos niveles de alcanos en la mezcla de producto gaseoso^[56].

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1 Diseño y descripción del “Proceso Sylan”

El objetivo de este capítulo es la conversión de biomasa en combustible líquido tipo diesel para evitar así la actual dependencia de los combustibles fósiles. Las moléculas de interés en este caso serán, por tanto, compuestos derivados de biomasa que puedan ser convertidos mediante transformaciones químicas en moléculas útiles para ser empleadas como dicho combustible. Una familia de moléculas que cumple con estos requisitos es la familia de los furanos. Entre todos ellos, existen diversas moléculas de bajo peso molecular que pueden servir como material de partida de reacciones químicas. Son este

grupo de compuestos los que pueden ser de interés en el proceso que se desea desarrollar para obtener combustible líquido diesel. Estas moléculas furánicas iniciales pueden obtenerse a partir de fuentes de sacáridos y constituyen lo que se denomina la *primera generación* de derivados del furano (Esquema 4.23). La importancia de estas moléculas reside, precisamente, en la naturaleza renovable de los sacáridos de los cuales proceden, siendo las dos moléculas principales furfural y 5-hidroximetilfurfural^[117].



Esquema 4.23. Furano y primera generación de moléculas furánicas; furfural y 5-hidroximetilfurfural.

La obtención de diesel a partir de estos compuestos furánicos procedentes de materias primas renovables constaría de diversas etapas consecutivas y todas ellas forman el “Proceso Sylvan”. Las cuatro etapas de las que está formado este proceso son las que se muestran en la Figura 4.14.

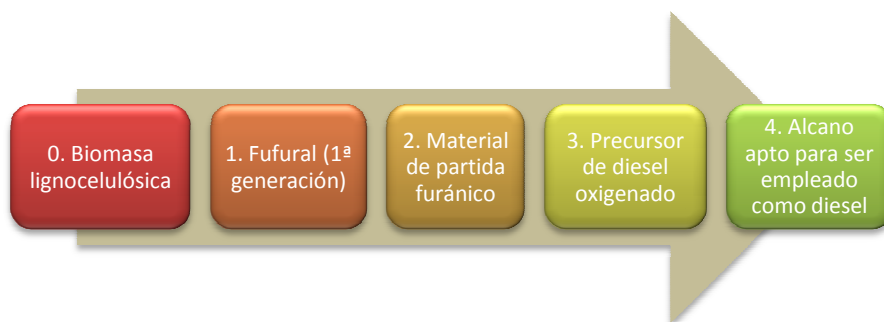


Figura 4.14. Etapas que constituyen el “Proceso Sylvan” para la obtención de alcanos que pueden ser empleados como diesel a partir de biomasa lignocelulósica.

La primera etapa del proceso completo incluye la separación de los tres componentes que forman el material lignocelulósico: celulosa, hemicelulosa y lignina. Sin embargo, deben descomponerse también estos biopolímeros para obtener la denominada *primera generación* de moléculas furánicas, pues son los compuestos necesarios para diseñar rutas sintéticas y obtener otras moléculas de interés industrial (Figura 4.14).

En esta tesis doctoral se ha estudiado el proceso de obtención de alcanos que puedan ser empleados como combustible diesel a partir de 2-metilfurano (**8**), es decir, las dos últimas etapas del “Proceso Sylvan”. Las dos primeras etapas, esto es, la descomposición de biomasa en sus correspondiente biopolímeros y la siguiente transformación de éstos en moléculas furánicas, ya existen a nivel industrial, por lo que el estudio se centra a partir del tercer paso. Las dos últimas rutas sintéticas se han diseñado, a su vez, con vistas a una posible aplicación industrial. En el tercer paso del proceso (Figura 4.14) se obtiene un precursor de diesel oxigenado furánico con un determinado número de átomos de carbono. Éste será posteriormente hidroxigenado para obtener un alcano final que puede ser empleado como combustible diesel y con el mismo número de átomos de carbono que su precursor.

La Figura 4.15 representa un proceso global de obtención de diesel a partir de biomasa lignocelulósica incluyendo los productos obtenidos en el “Proceso Sylvan”.

Los residuos forestales y agrícolas pueden ser transformados en compuestos furánicos mediante procesos químicos y, a su vez, estos últimos pueden ser empleados como materiales de partida para obtener combustible líquido. Según lo comentado, el “Proceso Sylvan” que se desea estudiar engloba

como tercera etapa la obtención de un precursor de diesel oxigenado a partir de un material de partida furánico (paso 1 del esquema mostrado en la Figura 4.15) y la obtención de un alcano que cumple con las características del diesel (punto 4 de la Figura 4.15) a partir del precursor del paso 3. Los intermediarios necesarios para llevar a cabo este proceso son 2-metilfurano (**8**) y diferentes compuestos carbonílicos.

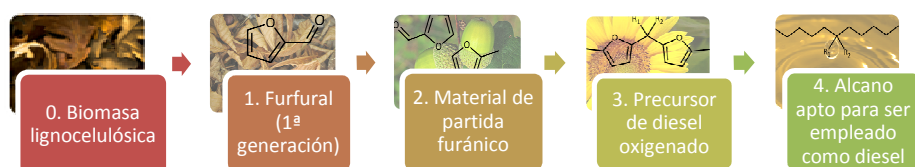
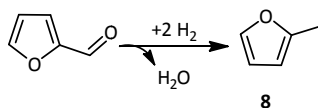


Figura 4.15. Etapas para la obtención de combustible líquido (diesel) a partir de biomasa lignocelulósica mediante el “Proceso Sylvan”.

Se eligió como material de partida 2-metilfurano (**8**) debido a las diversas ventajas que presenta frente a otros compuestos furánicos.

En primer lugar, 2-metilfurano (**8**) es fácilmente accesible a partir de la hidrogenación del grupo carbonilo a un grupo metilo del furfural (Esquema 4.24).



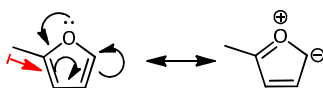
Esquema 4.24. Obtención de 2-metilfurano (**8**) a partir de furfural.

La química de los furanos se basa principalmente en reacciones de sustitución electrofílica aromática, como pueden ser la hidroxialquilación o la alquilación preferentemente en las posiciones C2 y/o C5 del anillo furánico. En

la alquilación con una olefina (o un alcohol) se introduce un grupo alquilo en un anillo furánico. En una hidroxialquilación con un compuesto carbonílico se introduce un grupo hidroxialquil en un anillo furánico y el producto puede efectuar una alquilación adicional en otro anillo conectando dos de ellos. Dependiendo de la sustitución en estas dos posiciones α del anillo furánico se formarán diferentes compuestos que pueden llegar a ser largas cadenas poliméricas o ciclos con un número elevado de unidades furánicas unidas mediante grupos metilenos^[117] (Figura 4.12, apartado 4.1.3.5). Estos compuestos no son interesantes para la finalidad que se desea, ya que para poder ser empleadas como combustible deben tener un número de carbonos en un determinado rango. En concreto, los hidrocarburos comprendidos en el rango C_{10} - C_{20} pueden emplearse como combustible diesel (apartado 4.1.1). Por tanto, es imprescindible poder controlar el número de átomos de la molécula precursora, ya que éste se mantendrá en el alcano final que será empleado como combustible líquido. Los furanos sólo pueden ser alquilados en las posiciones 2 y 5 si no presentan un grupo alquilo. Por tanto, un grupo alquilo en una de estas posiciones evita la alquilación y la formación de cadenas metilfuránicas de manera incontrolada.

Por ello se decidió emplear 2-metilfurano (**8**) como sustrato inicial ya que, *a priori*, cumple con los dos requisitos imprescindibles que deben tenerse en cuenta para el proceso. Por un lado, es una molécula derivada de furano procedente de biomasa y, por otro, tiene bloqueada una de sus dos posiciones α del anillo. Si esta molécula constituye el inicio y el final de la molécula precursora del diesel podrá controlarse la longitud de la cadena, ya que su reactividad estará impedida por esta posición α del anillo sustituida por el grupo metilo y el precursor estará formado por las dos partes procedente de 2-metilfurano (**8**) y la molécula alquilante. Además, la posición 5 del 2-

metilfurano (**8**), no sustituida, es muy reactiva debido a la deslocalización de los electrones (Esquema 4.25).



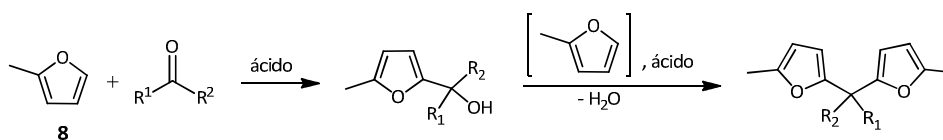
Esquema 4.25. Estructuras resonantes del 2-metilfurano (**8**) y efecto inductivo del grupo metilo en posición α .

Por todas las razones anteriores, el empleo de 2-metilfurano (**8**) para la síntesis de un precursor furánico, conllevará una alta selectividad en el proceso de hidroxialquilación/alquilación, objetivo buscado en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.

Otra característica que distingue al 2-metilfurano (**8**) de otras moléculas furánicas y que la hace muy interesante para el proceso que se desea estudiar es su naturaleza hidrofóbica. Esta propiedad permite su separación espontánea del agua a temperatura ambiente sin necesidad de llevar a cabo ningún proceso de destilación o extracción.

4.2.1.1 Etapa de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8**) con compuestos carbonílicos**

En la tercera etapa de la secuencia sintética del “Proceso Sylvan” se obtiene un precursor de diesel furánico. Este primer paso consiste en una reacción de hidroxialquilación/alquilación de dos moléculas de 2-metilfurano (**8**) con un aldehído o cetona, una reacción clásica de los compuestos furánicos^[117] y que se describe en el Esquema 4.26.

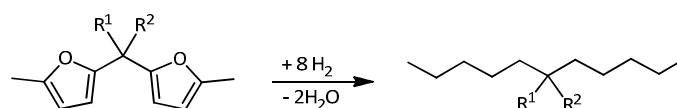


Esquema 4.26. Tercera etapa del “Proceso Sylvan”: hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y un compuesto carbonílico en medio ácido para obtener un precursor furánico.

Según el Esquema 4.26 es posible seleccionar el número de átomos de carbono del precursor furánico obtenido en esta primera etapa del “Proceso Sylvan”. Este número dependerá del compuesto carbonílico elegido y se mantendrá en el alcano final obtenido en la cuarta etapa.

4.2.1.2 Etapa de hidrodeshidrogenación del precursor difuránico

La hidrodeshidrogenación completa del difurano obtenido en la primera etapa del “Proceso Sylvan” da lugar a un alcano con una o dos ramificaciones dependiendo del compuesto carbonílico empleado (aldehído o cetona) con la estructura mostrada en el Esquema 4.27. Este alcano, como se estudiará en los apartados 4.2.3.1 y 4.2.3.5, posee unas propiedades óptimas para ser empleado como combustible diesel y conserva el número de átomos de carbono del difurano obtenido en la primera etapa. El mecanismo de formación de este alcano se discutirá en el apartado 4.2.3.4.



Esquema 4.27. Cuarta etapa del “Proceso Sylvan”: hidrodeshidrogenación del precursor furánico obtenido en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.

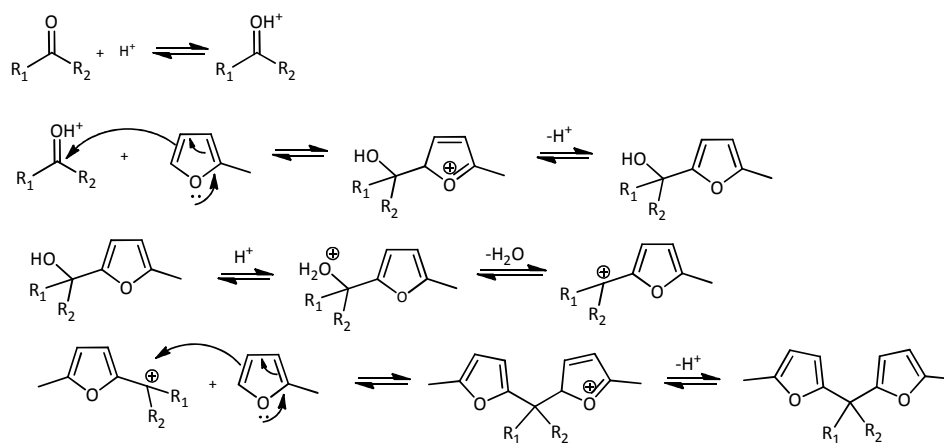
Un aspecto importante y que debe destacarse del “Proceso Sylvan” es la posibilidad de evitar etapas de separación energéticamente costosas (como la destilación) para obtener el precursor furánico, pues únicamente es necesario un paso de decantación sin necesidad de ser purificado. El precursor oxigenado puede ser empleado en el proceso de hidroximetilación final directamente. Con vistas a una posible aplicación industrial es un aspecto muy importante ya que la secuencia sintética del proceso se reduce y, con ello, se disminuye el coste total.

4.2.2 Síntesis del precursor furánico

Esta tercera etapa del “Proceso Sylvan” se lleva a cabo en un reactor *batch* a presión atmosférica.

Los aldehídos y cetonas que se han elegido para llevar a cabo esta reacción tienen un número de carbonos comprendido entre 2 y 5 de forma que el compuesto final, que se forma a partir de una molécula de aldehído y dos de 2-metilfurano (**8**), tendrá un número total de átomos de carbono comprendido entre 12 y 15. Este rango se adapta al de los hidrocarburos con propiedades óptimas para ser utilizados como diesel.

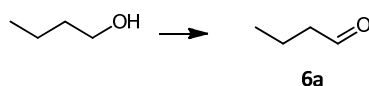
En primer lugar, en la reacción entre 2-metilfurano (**8**) y un aldehído (o cetona), ocurre una hidroximetilación donde una primera molécula de 2-metilfurano (**8**) se adiciona al grupo carbonilo de un aldehído (o cetona) en medio ácido. Este paso está muy favorecido debido a la deslocalización electrónica del anillo furánico. Una adición consecutiva de otra molécula de 2-metilfurano (**8**) al intermedio formado da lugar al precursor buscado. En el proceso global, se elimina una molécula de agua y se crean dos enlaces C–C (Esquema 4.28).



Esquema 4.28. Mecanismo de formación del precursor difuránico a partir de la alquilación de dos moléculas de 2-metilfurano (**8**) y un aldehído o cetona^[126].

4.2.2.1 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (**8**) con butanal (**6a**)

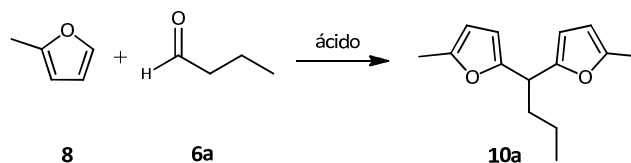
Para un primer estudio se eligió butanal (**6a**) como compuesto carbonílico test para llevar a cabo las etapas de hidroxialquilación/alquilación con dos moléculas de 2-metilfurano (**8**) por las diversas ventajas que este aldehído presenta. Por una parte, butanal (**6a**) es un aldehído de cuatro átomos de carbono que procede de biomasa; puede ser obtenido por oxidación selectiva de 1-butanol (Esquema 4.29), compuesto derivado a su vez de la fermentación de carbohidratos con enzimas^[127]



Esquema 4.29. Oxidación de 1-butanol para obtener butanal (**6a**).

Por otra parte, el producto de alquilación con 2 moléculas de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) contiene 14 átomos de carbono, número de

carbonos que se mantienen en la etapa de hidroxialquilación final (Esquema 4.30). Esta longitud de molécula se adapta, *a priori*, en el rango de puntos de ebullición del combustible diesel. La condensación entre dos moléculas de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) será, por tanto, la reacción test para evaluar las condiciones óptimas de todo el proceso de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y compuestos carbonílicos, entre las que se incluyen catalizador, proporciones entre sustratos y condiciones de reacción. Este producto, además, servirá para el posterior estudio de hidroxialquilación/alquilación.



Esquema 4.30. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) para obtener 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**).

Las reacciones de alquilación ocurren, por lo general, en medio ácido^[117]. Por ello, la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**) se llevará a cabo bajo las mismas condiciones. En concreto, es una condensación de tres moléculas en medio ácido, dos moléculas de 2-metilfurano (**8**) y una molécula de aldehído **6a**.

Para comenzar el estudio se seleccionaron una serie de ácidos fuertes, tanto solubles como heterogéneos, para comparar la reactividad de todos ellos. Los primeros resultados se obtuvieron con ácidos solubles.

El empleo de una disolución acuosa de H₂SO₄ con relaciones másicas de 25% de ácido y 75% de agua no permite obtener el compuesto 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) con alto rendimiento ya que, aunque la selectividad de este último es elevada, la conversión de butanal (**6a**) no supera el 70% (Tabla

4.4, entradas 2 y 3). Entre los subproductos incluidos en la columna “otros” se encuentra el producto de trimerización de 2-metilfurano (**8**), reacción que se describirá en detalle en el apartado 4.2.2.2. Por el contrario, si se utiliza ácido *para*-toluensulfónico como catalizador soluble de la reacción se obtiene el precursor de diesel **10a** con un 78% de rendimiento y con una selectividad, también, muy elevada, 92% (Tabla 4.4, entrada 1).

Tabla 4.4. Condiciones de reacción y resultados para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) en presencia de catalizadores solubles^[a].

Entrada	Catalizador	Cat. [g]	Relación molar 8 : 6a	Conv. [%]	Select. Prod.		Rend. 10a [%]
					10a [%]	Otros [%]	
1	<i>p</i> -TosOH	0.05	2:1	85	92	8	78
2	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ^[b]	2	2:1	70	99	1	69
3	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ^[b]	3	2:1	70	92	8	64

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), temperatura = 50 °C, 6 horas de reacción.

^[b] 25% en masa H₂SO₄ concentrado (98%), 75% en masa H₂O.

A la vista de los resultados de la Tabla 4.4, ácido *para*-toluensulfónico es un catalizador soluble más adecuado que una disolución acuosa de H₂SO₄ para obtener un alto rendimiento del precursor **10a**. Cabe mencionar una diferencia significativa en las cantidades de catalizador adicionadas. Mientras sólo son necesarios 50 mg de ácido *para*-toluensulfónico para alcanzar una conversión del 85% del aldehído (**6a**), esta cantidad se multiplica por 10 cuando se emplea ácido sulfúrico (500 mg de ácido, 2 gramos de la disolución acuosa) (Tabla 4.4, entradas 1 y 2).

Las bajas conversiones obtenidas con este último (Tabla 4.4, entradas 2 y 3) se deben probablemente al contacto limitado que existe entre el sustrato **8** y el compuesto carbonílico **6a** a altos valores de conversión. Durante la

reacción hay dos fases: una fase acuosa formada por la disolución del ácido y el agua y otra fase orgánica en la que se encuentra disuelto el producto de la reacción, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**), y el exceso de 2-metilfurano (**8**). Dado que sustrato y catalizador están en dos fases distintas el contacto no es el óptimo si se utiliza agitación magnética. En experimentos posteriores en los que se aumenta la escala de trabajo esta agitación se sustituye por agitación mecánica, más efectiva cuando se trabaja con grandes volúmenes.

Se estudió el comportamiento de la reacción en presencia de diferentes relaciones de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) con ácido *para*-toluensulfónico. Como ya se ha dicho, todos los procesos se han diseñado con vistas a una posible aplicación industrial y se pretende cumplir con los principios que establece la Química Sostenible. Un aspecto muy importante que se debe considerar a la hora de diseñar un proceso industrial es el consumo de reactivos. Los ensayos anteriores se han llevado a cabo empleando cantidades estequiométricas de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). Sin embargo, un exceso de 2-metilfurano (**8**) en el medio de reacción puede favorecer el contacto de ambos reactivos en el medio y la accesibilidad de 2-metilfurano (**8**) al carbono del grupo carbonilo, es decir, puede incrementar la conversión del aldehído. El exceso de 2-metilfurano (**8**) podría ser fácilmente recuperado dado su bajo punto de ebullición. En cualquier caso, no se llega a las cantidades empleadas que se añadirían si fuese un disolvente.

Una relación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) superior a la estequiométrica, por ejemplo, 3 y 3.5 del furano **8** frente al aldehído (**6a**) favorece, efectivamente, el rendimiento del producto (calculado respecto al aldehído), desde un 78% cuando la cantidad adicionada de 2-metilfurano (**8**) es la estequiométrica, hasta un 88% cuando se incrementa un 50% el volumen del medio de reacción (Tabla 4.5, entradas 1–3).

Tabla 4.5. Condiciones de reacción y resultados para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) en presencia de ácido *para*-toluensulfónico (*p*-TosOH) como catalizador soluble.^[a]

Entrada	Relación molar 8 : 6a	Incremento de volumen ^[b] [%]	Conv. 6a [%] ^[c]	Select. Productos		Rend. 10a ^[d] [%]
				10a ^[d] [%]	Otros ^[e] [%]	
1	2 : 1 ^[f]	0	85	92	8	78
2	3 : 1 ^[g]	33	90	93	7	84
3	3.5 : 1 ^[h]	50	93	95	5	88

^[a] Condiciones de reacción: Se agitó 2-metilfurano (**8**) a 50 °C junto con el catalizador ácido *para*-toluensulfónico (2.5% en masa respecto al reactivo limitante). Se adicionó butanal (**6a**) durante un periodo de tiempo de 1 a 2 horas y al finalizar la reacción se separó la fase acuosa y se destiló la fase orgánica a vacío.

^[b] Aumento aproximado de volumen debido al exceso de 2-metilfurano (**8**) en las entradas 2 y 3 respecto a la entrada 1.

^[c] Conversión respecto al reactivo limitante (butanal, **6a**)

^[d] Después de la destilación.

^[e] Residuo de la destilación.

^[f] 248.2 g de 2-metilfurano (**8**), 8 g de ácido *para*-toluensulfónico, 6 horas de reacción.

^[g] 600 g de 2-metilfurano (**8**), 13 g de ácido *para*-toluensulfónico, 8 horas de reacción.

^[h] 546 g de 2-metilfurano (**8**), 10.5 g de ácido *para*-toluensulfónico, 6 horas de reacción.

Para estudiar el efecto que un exceso del compuesto furánico **8** tiene en la reacción de alquilación, se han utilizado cantidades 10 veces superiores a las empleadas con los catalizadores solubles probados. Los resultados confirman que es posible llevar a cabo la reacción de hidroxialquilación/alquilación a gran escala en presencia de ácido *para*-toluensulfónico, ya que los datos obtenidos son reproducibles en ambos casos obteniendo un 85% de conversión y un 92% de selectividad (Tabla 4.4, entrada 1 y Tabla 4.5, entrada 1). Para aislar y poder caracterizar el difurilalcano **10a** de esta etapa de alquilación se destiló el producto una vez terminado el proceso.

En lo que se refiere a catalizadores heterogéneos, el abanico de posibilidades que ofrecen en cuanto a diferentes características que pueden variarse dentro del material es mucho más amplio que el de los catalizadores

solubles. Existen diversos y muy variados tipos de materiales sólidos con los requisitos buscados para llevar a cabo la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metifurano (**8**).

Los resultados previos obtenidos con los catalizadores solubles indican que se requieren centros con fuerte acidez para llevar a cabo la reacción de hidroxialquilación/alquilación. Por ello, los materiales sólidos seleccionados se escogieron de acuerdo a estas características y se probaron zeolitas con estructura Beta (BEA) y Faujasita (USY), la zeolita deslaminada ITQ-2, la zeolita laminar ZSM-5, materiales mesoporosos y resinas ácidas, ya que todas ellas se caracterizan por poseer centros ácidos fuertes.

La influencia de la acidez del catalizador sólido es determinante para alcanzar altos rendimientos del difurano **10a**. Así, es posible mejorar en un 50% el rendimiento del producto **10a** modificando la relación Si/Al de la red del material, desde un 4% cuando se emplean contenidos altos de aluminio hasta un 53% cuando la relación Si/Al es de 20 mol/mol (Tabla 4.6, entradas 1–4). Aumentando esta relación se incrementa también la superficie del material, otro factor que favorece el acceso de los sustratos a los centros activos del catalizador. Los mejores rendimientos del compuesto **10a** se reflejan también en mayores valores de actividad inicial y número de *turnover* (Tabla 4.6, entradas 1–4).

Los resultados obtenidos con zeolitas de poro grande y que presentan acidez Brönsted dejan ver la importancia de la acidez del centro activo para que la selectividad del proceso sea elevada. De los resultados obtenidos, y plasmados en la Tabla 4.6, se observa que cuando se emplea la zeolita Y ultraestabilizada (USY) la actividad catalítica mejora cuando aumenta la relación Si/Al (Tabla 4.6, entradas 1–5). Esta relación, además del contenido de

aluminio en la red, determina la fortaleza de sus centros ácidos (apartado 1.1.2.1). Cuando el contenido de aluminio en la red es menor, el número de centros ácidos de la zeolita también es menor pero su fortaleza ácida aumenta al ser mayor la densidad de carga sobre los protones. El mayor rendimiento se obtiene cuando se utiliza la zeolita USY con una relación Si/Al en la red de 20, un 53% (Tabla 4.6, entrada 4). Estos resultados demuestran que debe buscarse el valor óptimo entre número de centros y fortaleza ácida.

Las condiciones de síntesis del catalizador sólido es otro factor importante que afecta a los resultados de la reacción. Así, sólo es posible obtener un 33% de rendimiento del producto **10a** en presencia de una zeolita Beta sintetizada en medio fluoruro o de un 34% en presencia de una zeolita Beta sintetizada en medio alcalino, pero dicho rendimiento mejora hasta el 59% cuando se emplea una zeolita Beta con un tamaño de cristal nanocristalino^[13] (Tabla 4.6, entradas 7, 12 y 13).

Tabla 4.6. Actividad catalítica de diferentes zeolitas Faujasita (USY) y Beta sintetizadas en medio F^- (Beta (F^-)) y medio alcalino (Beta (OH^-)) para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Catal.	Si/Al ^[b] mol/mol	BET ^[c] [m ² g ⁻¹]	V ₀ ^[d] [cm ³ g ⁻¹]	Activ. Inic. ^[e]	Rend. 10a ^[f] [%]	TON ^[g] [mol/mol]
1	USY ^[h]	2.5	554	0.24	14	4	3
2	USY	6	562	0.21	65	9	14
3	USY	15	641	0.23	115	18	69
4	USY	20	673	0.23	331	53	241
5	USY	27.5	551	0.18	144	36	230
6	Beta (F-)	13	517	0.24	29	16	49
7	Beta (F-)	27	519	0.23	39	33	197
8	Beta (F-)	47	486	0.22	37	18	191
9	Beta (F-)	103	471	0.22	35	11	246
10	Beta (F-)	∞	457	0.22	0	0	0
11	Beta (comerc.) ^[i]	13	607	0.18	101	67	202
12	Beta (nano) ^[j]	15	590	0.24	111	59	199
13	Beta (OH-)	13	580	0.24	72	34	102
14	Beta (OH-)	26	576	0.26	10	9	50
15	Beta (OH-)	∞			0	0	0

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C y 8 horas de reacción.

^[b] Relación Silicio/Aluminio en la zeolita.

^[c] Área superficial BET.

^[d] Volumen de microporo.

^[e] Actividad inicial calculada como mmol de producto/g de catalizador/hora; medida a los 15 minutos de reacción.

^[f] Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) tras 8 horas de reacción.

^[g] Moles de producto obtenido por mol de Al.

^[h] Muestra comercial de Zeolyst. Se activó la zeolita antes de utilizarse. Para ello, se calcinó siguiendo una rampa de 3 °/min hasta alcanzar los 500 °C durante 4 horas.

^[i] Muestra nanocristalina.

Los resultados obtenidos con zeolitas Beta sintetizadas en medio F^- que aparecen en la Tabla 4.6, entradas 6–10, muestran una evolución similar a la observada con las zeolitas USY al modificar la relación Si/Al de la red (Figura

4.16). Al igual que con éstas últimas, existe una relación óptima de aluminio en la estructura. La incorporación de una cantidad superior a la óptima dentro de la red afecta negativamente al rendimiento de la reacción debido a la escasez de centros. En este caso, la relación idónea Si/Al es algo superior que para las zeolitas con estructura USY (Si/Al = 20; Figura 4.16).

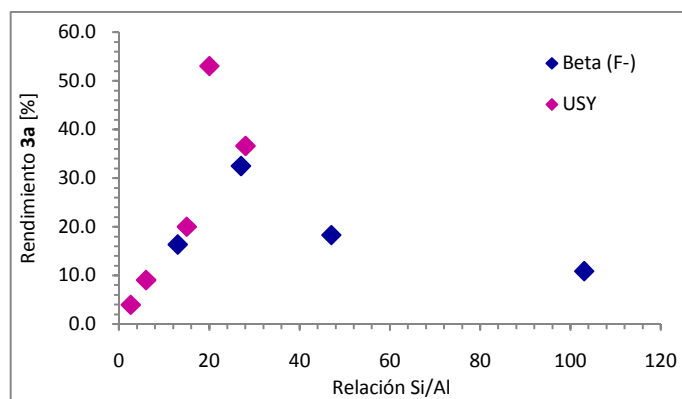


Figura 4.16. Rendimiento del 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) en presencia de zeolitas USY y H-Beta (F⁻) con diferentes relaciones Si/Al.

En el caso de las zeolitas con estructura BEA el tamaño del producto formado es muy similar al diámetro de poro de la zeolita (mostradas en la Figura 4.17). Pueden existir, por tanto, limitaciones de difusión intracristalina que impedirían que algunos de los centros activos puedan ser accesibles a los reactivos.

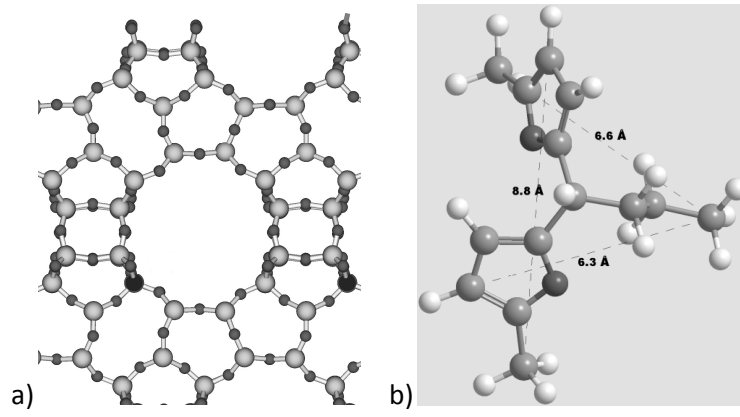


Figura 4.17. Canales y dimensiones de zeolitas con estructura BEA.

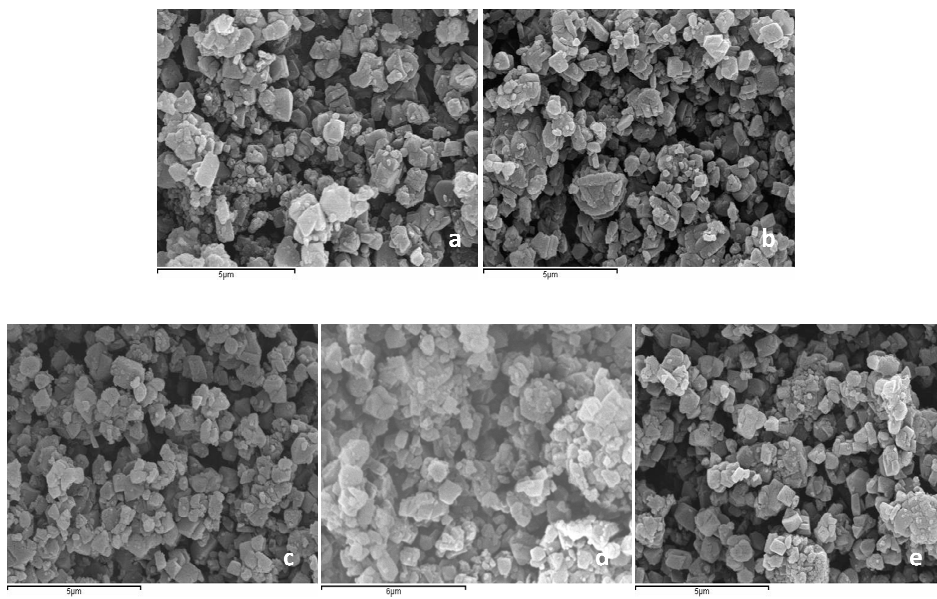


Figura 4.18. Imágenes de microscopía SEM de las zeolitas comerciales Y ultraestabilizadas (USY). a) CVB500, b) CBV712, c) CBV720, d) CBV740, e) CBV760.

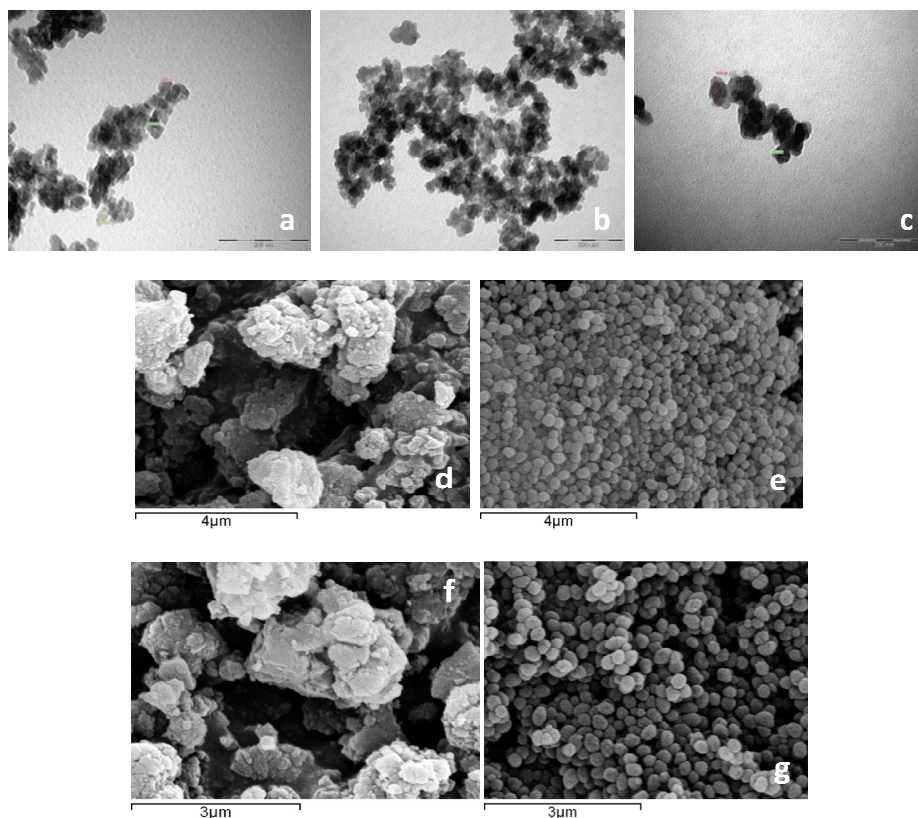


Figura 4.19. Imágenes de microscopía TEM y SEM de las zeolitas con estructura BEA. **a)** TEM, H-beta-20, **b)** TEM, BETA nanocristalina, **c)** TEM, BETA nanocristalina, **d)** SEM, Si/Al =13, sintetizada en medio F^- , **e)** SEM, Si/Al = 13 sintetizada en medio OH^- , **f)** SEM, Si/Al = 13, sintetizada en medio F^- , **e)** SEM, Si/Al = 13, sintetizada en medio (OH^-).

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de hidroxialquilación con zeolitas como catalizadores con una relación Si/Al comprendida en un rango estrecho (13–15) pero con diferentes tamaños de cristal. Existe un aumento en el TON y en el rendimiento, y por tanto en la actividad catalítica, cuando se disminuye este tamaño de cristal, resultado que confirma que el control por difusión en el interior del microporo en la reacción es un factor clave.

Tabla 4.7. Entradas seleccionadas de la Tabla 4.9. Actividad catalítica de diferentes zeolitas con estructura Faujasita y Beta con una relación similar Si/Al y diferentes tamaños de cristal para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Catal.	Si/Al ^[b] [mol/mol]	Tamaño cristal [nm]	Activ. Inic. ^[c] [mmolg ⁻¹ h ⁻¹]	Rend. 10a ^[d] [%]	TON ^[e] [mol/mol]
1	USY	15	100-200	115	18	69
2	Beta (comerc.) ^[f]	13	25-40	101	67	202
3	Beta (nano) ^[g]	15	45-65	111	59	199
4	Beta (OH ⁻)	13	200-300	72	34	102
5	Beta (F ⁻)	13	100-140 (500-2000) ^[h]	29	16	49

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C y 8 horas de reacción.

^[b] Relación Si/Al en la zeolita.

^[c] Actividad inicial calculada como mmol de producto/g de catalizador/hora; medida a los 15 minutos de reacción.

^[d] Rendimiento del 2,2'-butilidenbis[5-metilfurano] (**10a**) con una pureza de al menos 93% a las 8 horas de reacción.

^[e] Mol de producto obtenido por mol de Al.

^[f] Muestra comercial de Zeolyst.

^[g] Muestra nanocristalina.

^[h] Aglomeraciones de cristal.

En la Figura 4.20 se muestran los rendimientos del difurano **10a** en presencia de diferentes materiales con estructura BEA y el obtenido con el mejor catalizador con estructura Faujasita probado.

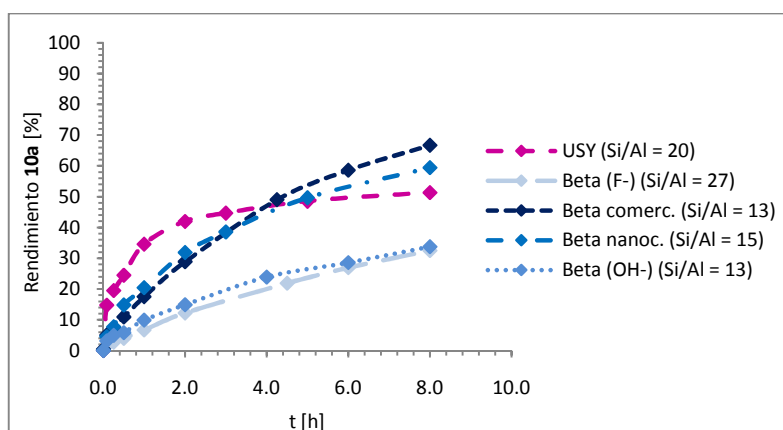


Figura 4.20. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) en presencia de zeolitas con estructuras USY y BEA en función del tiempo.

Las dos estructuras cristalinas de catalizadores probadas hasta ahora, BEA y Faujasita, presentan acidez tipo Brönsted, al igual que los materiales solubles probados. Para evaluar la importancia del tipo de acidez en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) se probó la reacción test en presencia de dos materiales zeolíticos también con estructura BEA pero con acidez tipo Lewis: Sn-Beta y Zr-Beta.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 4.8, los catalizadores con acidez Lewis no resultan efectivos en esta primera etapa del “Proceso Sylvan” ya que únicamente se consigue un rendimiento bajo del producto deseado a tiempos largos de reacción. Esto puede ser debido a varias razones: puede que el tipo de acidez no sea efectiva, que el catalizador necesite una temperatura más alta o que se contamine con productos de reacción, como puede ser el agua. A la vista de las múltiples posibilidades no se siguió investigando para determinar el origen exacto de la baja actividad y se continuó el estudio con materiales con centros ácidos Brönsted, que han dado mejores resultados.

Tabla 4.8. Actividad catalítica de zeolitas con estructura Beta intercambiadas con estaño y zirconio^[a].

Entrada	Catalizador	Si/M ^[b] [mol/mol]	Rend. 10a	
			[%]	TON ^[c] [mol/mol]
1	Sn-Beta	123	8	10
2	Zr-Beta	143	6	48

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, a una temperatura de 50 °C y 21 horas de reacción.

^[b] Relación Si/M en la zeolita.

^[c] Mol de producto obtenido por mol de metal.

Si se estudia esta tercera etapa del “Proceso Sylvan” en presencia de silicatos con unas propiedades morfológicas o estructurales diferentes y con centros ácidos Brønsted podrá obtenerse información sobre la influencia del tipo y tamaño de poro en esta etapa de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). Los materiales zeolíticos usados presentan un tamaño de poro en el rango de los microporos, por lo que es interesante evaluar tanto la reacción en presencia de materiales con tamaños de poro superiores como en presencia de materiales zeolíticos laminares. Para el primer tipo se empleará el material mesoporoso ordenado MCM-41; para el segundo, la zeolita deslaminada ITQ-2 y una muestra laminar de la zeolita ZSM-5.

Los rendimientos obtenidos del difurano **10a** no superan a los obtenidos con los materiales zeolíticos con estructura BEA si se lleva a cabo la reacción en presencia del material mesoporoso MCM-41^[34] con un diámetro de poro de 3.0 nm y con relaciones Si/Al comprendidas entre 15 y 30 (Tabla 4.9, entradas 1 y 2). En presencia de este último (relación Si/Al = 30) se alcanza un rendimiento máximo del 60% de **10a**, frente a un 67% obtenido en presencia de una zeolita con estructura BEA con un tamaño de cristal pequeño (Tabla 4.7, entrada 2). Como se puede ver en el segundo ejemplo, con una relación Si/Al = 15 (rendimiento 45%, Tabla 4.9, entrada 2), una relación Si/Al más baja no

puede mejorar el rendimiento. En este caso, se puede concluir que la actividad catalítica general es menor que la de las zeolitas Beta con un tamaño de cristal pequeño.

En lo que se refiere a la fuerza ácida, la del material mesoporoso MCM-41 es menor que en el resto de materiales zeolíticos probados ya que los átomos de silicio y aluminio no ocupan posiciones cristalinas. Según los resultados obtenidos, se considera que este último factor es más influyente que el mayor diámetro de sus poros. Este material es más polar que las zeolitas empleadas por lo que la adsorción de agua está más favorecida y, en consecuencia, se disminuye la fuerza ácida de los centros activos con el avance de reacción durante la cual se forma agua como producto. Esto puede ser la razón por la cual se puede detectar una velocidad inicial relativamente alta, fomentada sobre todo por el tamaño de los canales, y una rápida desactivación, observada en la conversión, a tiempos cortos (Figura 4.21).

Tabla 4.9. Actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41, la zeolita deslaminaada ITQ-2 y la zeolita ZSM-5 laminar para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Catal.	Si/Al ^[b] [mol/mol]	BET ^[c] [m ² g ⁻¹]	V ₀ ^[d] [cm ³ g ⁻¹]	Act. Inic. ^[e]	Rend.10a ^[f] [%]	TON ^[g] [mol/mol]
1	MCM-41	15	856	0.72	175	45	154
2	MCM-41	28	964	0.66	92	60	402
3	ITQ-2	15	576	-	191	78	573
4	ITQ-2	15	800	-	204	81	594
5	ITQ-2	32	-	-	209	64	985
6	ZSM-5 laminar	38	515 ^[h]	0.611	90	68	411

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**8a***) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C y 8 horas de reacción.

^[b] Relación Si/Al en la zeolita.

^[c] Área superficial BET.

^[d] Volumen del mesoporo (BJH).

^[e] Actividad inicial en mmol de producto/g de catalizador/h; medida a los 30 minutos de reacción.

^[f] Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**).

^[g] mol de producto obtenido por mol de centro activo.

^[h] Área superficial total, área microporosa 175 m²g⁻¹.

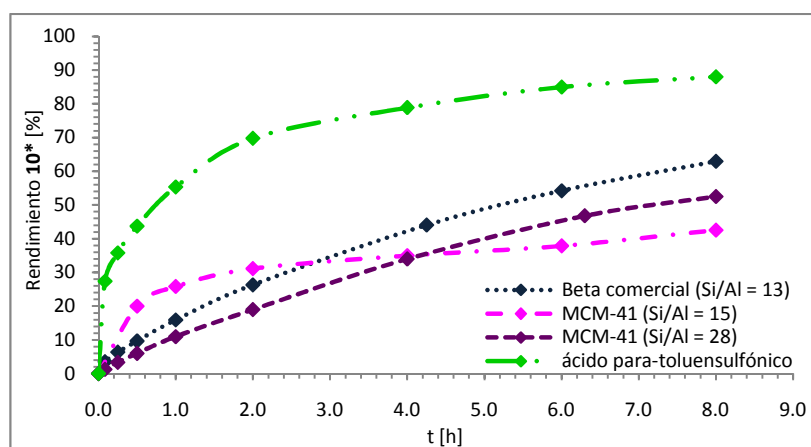


Figura 4.21. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia del material mesoporoso MCM-41 y comparación frente al catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita Beta comercial en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**).

Hasta ahora, ningún material heterogéneo probado ha conseguido igualar los resultados obtenidos con el catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico (Tabla 4.5, entrada 3). Con la zeolita deslaminada ITQ-2^[33] sí se puede llegar a estos valores de conversión de aldehído (**6a**) y selectividad del precursor de diesel (**10a**) si se escoge la relación Si/Al óptima para la reacción de estudio. Si se emplea la zeolita ITQ-2 con una relación Si/Al = 15 y un área superficial específica de 576 m²/g el rendimiento del difurano **10a** es del 78% (Tabla 4.9, entrada 3). Si se aumenta la superficie específica de este material hasta 800 m²/g existe un ligero incremento del rendimiento del precursor **10a** hasta el 81% (Tabla 4.9, entrada 4). Sin embargo, si se aumenta la fortaleza de los centros ácidos aumentando la relación Si/Al del material, el rendimiento de **10a** disminuye hasta el 64% (Tabla 4.9, entrada 5), probablemente porque el aumento en fuerza no compensa la pérdida del número de centros. Por tanto, como ya se había demostrado en el caso de las zeolitas con estructura BEA y FAU, el número de centros ácidos, así como su fortaleza, es un parámetro clave que debe tenerse en cuenta en esta etapa de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). Teniendo en cuenta el máximo rendimiento obtenido, se puede concluir que el material deslaminado ITQ-2 es un catalizador interesante para esta etapa si se escoge adecuadamente la relación Si/Al de su estructura, ya que se alcanzan valores similares de rendimiento del precursor **10a** a los obtenidos cuando se utiliza el catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico (Figura 4.22).

En la Figura 4.22 se muestra la evolución del rendimiento del difurano **10a** con el tiempo en presencia de diferentes materiales ITQ-2 y su comparación con el obtenido en presencia de ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita Beta comercial.

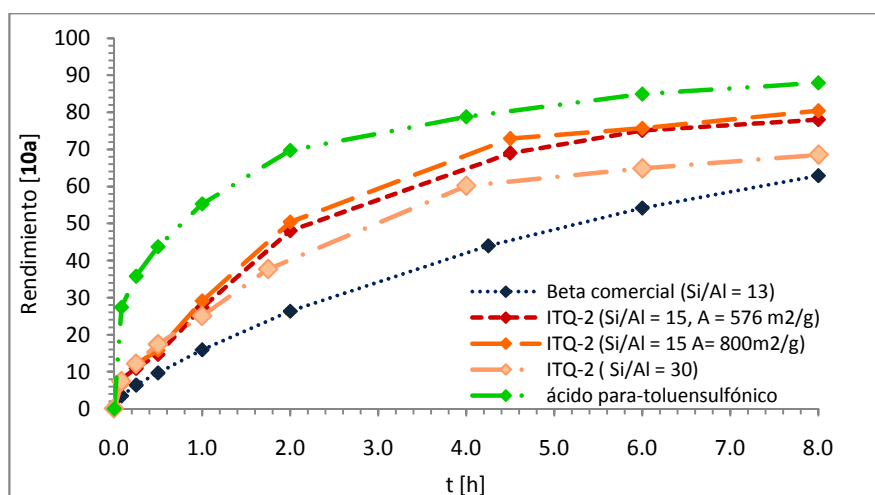


Figura 4.22. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia de la zeolita deslaminada ITQ-2 con diferentes relaciones Si/Al y diferentes áreas específicas y comparación frente al catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita Beta comercial en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**).

Dados los buenos resultados obtenidos con el material ITQ-2, se estudió la reciclabilidad de este material y se llevó a cabo la reacción a mayor escala. Se seleccionó el material con relación Si/Al = 15 y A = 800 m²/g para estudiar la posibilidad de reusarse en ciclos posteriores y se escalaron las masas adicionadas de sustratos y catalizador para llevar a cabo la reacción en cantidad 10 veces superior (con 30 g de 2-metilfurano (**8**) en vez de 3 g).

La reacción llevada a cabo en una escala mayor no reproduce los resultados de la reacción con menor cantidad (Tabla 4.10) ya que el valor de conversión disminuye en un 50% cuando se aumentan las cantidades, la conversión varía desde un 84% a un 47% (Tabla 4.10, entradas 1 y 2), si bien la selectividad permanece constante. Por tanto, no es posible llevar a cabo la reacción en una escala mayor, tal como se había previsto. Si el catalizador se filtra y se recupera una vez finalizado el primer ciclo catalítico y se activa en un

horno de calcinación siguiendo el programa adecuado, la conversión aumenta hasta un 57% (Tabla 4.10, entrada 3). En un segundo reuso, que equivale a un tercer ciclo catalítico, los valores de conversión y selectividad son semejantes a los obtenidos en el primer ciclo catalítico (Tabla 4.10, entrada 4; Figura 4.23). Por tanto, es posible reusar el material ITQ-2 en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) pero deben optimizarse las condiciones de reacción con mayores cantidades para reproducir los resultados obtenidos con pequeñas cantidades.

Tabla 4.10. Reúso del material ITQ-2 (Si/Al = 15, A = 800 m²/g) en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Ciclo	Conversión [%]	Selectividad		Rend. 10a [%]
			10a [%]	Otros [%]	
1 ^[b]	0	86	94	6	81
2	0	47	92	8	43
3 ^[c]	1	57	93	7	53
4 ^[c]	2	46	91	9	42

^[a] Condiciones de reacción: 30.0 g 2-metilfurano (**8**), 13.0 g butanal (**6a**), 0.50 g ITQ-2 (Si/Al = 15, A = 800 m²/g), T = 50 °C.

^[b] Reacción en pequeña escala. Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**), 0.050 g ITQ-2 (Si/Al = 15, A = 800 m²/g), T = 50 °C.

^[c] Reuso del catalizador. Se recupera el material del ciclo anterior por filtración y se reactiva en horno durante 14 horas hasta una temperatura máxima de 540 °C según la rampa indicada en el procedimiento experimental. Las cantidades de sustratos se escalan según la cantidad de material recuperado del ciclo anterior tras ser calcinado.

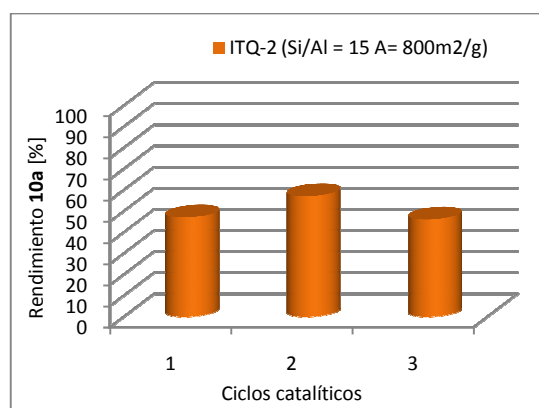


Figura 4.23. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia de la zeolita deslaminada ITQ-2 con relación Si/Al = 800 m²/g y diferentes reúsos del material (después de la reactivación por calcinación) en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**).

La reacción en una escala de tres gramos de 2-metilfurano (**8**) se llevó a cabo en presencia de un patrón interno y se cuantificó el rendimiento respecto a este patrón. Para comprobar que no se haya cometido ningún error y para asegurar que los excelentes valores de conversión de **6a** y selectividad de **10a** obtenidos con el material ITQ-2 en pequeña escala no son consecuencia de la evaporación de 2-metilfurano (**8**) durante el transcurso de la reacción, se repitió el proceso en un reactor cerrado como el que se muestra en la Figura 4.24. Los resultados en este caso reproducen a los obtenidos cuando la reacción se lleva a cabo en un matraz de vidrio. Por tanto, se confirma que deben optimizarse las condiciones de la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**) en presencia del catalizador ITQ-2 a mayor escala.



Figura 4.24. Reactor de vidrio de 2 mL donde se llevó a cabo la etapa de hidroxialquilación/alquilación del “Proceso Sylvan” en presencia de ITQ-2 como catalizador.

Un rendimiento de un 68% se obtiene si se emplea la zeolita ZSM-5 laminar (Tabla 4.9, entrada 6). Esta actividad está en el mismo orden que la que se obtuvo con la zeolita Beta comercial (Figura 4.25) aunque el tamaño de sus poros es menor. El precursor difuránico **10a** es una molécula de gran volumen por lo que pueden existir, de nuevo, problemas de difusión. Sin embargo, la presencia de una cierta superficie mesoporosa y un volumen también mesoporoso considerable aumenta la actividad catalítica, aunque no llega a la actividad conseguida con el material deslaminado ITQ-2.

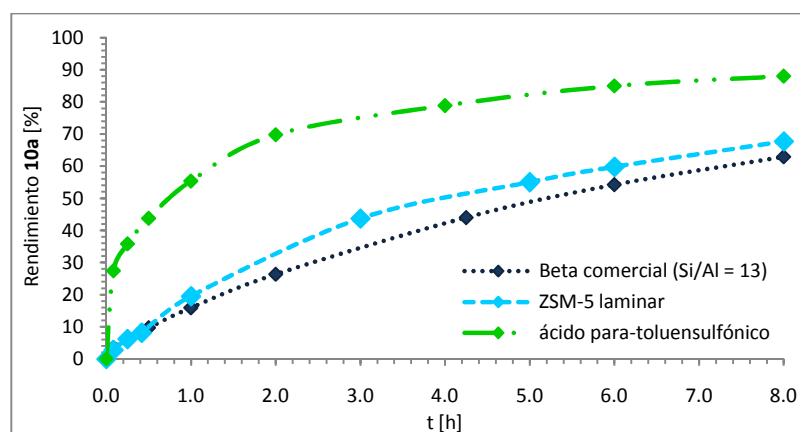


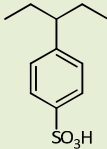
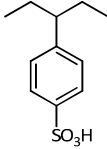
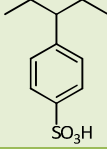
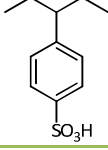
Figura 4.25. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia del material laminar ZSM-5 y comparación frente al catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita Beta comercial en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfuran y butanal.

La temperatura de 50 °C empleada en el proceso de hidroxialquilación/alquilación ofrece la posibilidad de emplear una gran variedad de materiales que en condiciones más severas de temperatura se descompondrían. Las resinas, materiales que se caracterizan por su alta capacidad de intercambio iónico, son excelente catalizadores sólidos ácidos pero muy sensibles a altas temperaturas, ya que se descomponen por encima de los 100 °C. Dado que la tercera etapa del “Proceso Sylvan” es a 50 °C, se probaron resinas ácidas sólidas orgánicas^[106] para evaluar si estos materiales heterogéneos son capaces de llegar a los buenos resultados obtenidos con los materiales solubles o superarlos.

Estas resinas no tienen grandes áreas específicas como los materiales empleados hasta ahora y se diferencian en su estructura permeable en forma de gel o macrorreticular^[107]. Se seleccionaron dos tipos de resinas fuertemente ácidas para llevar a cabo el ensayo; la resina macrorreticular Amberlyst-15^[128],

con un tamaño de poro medio de 300 Å, y varios tipos de resina Dowex^[48] (Tabla 4.11, Figura 4.26). De esta última resina se evaluarán las diferencias que existen en función del tamaño de partícula, comprendidos entre 50 y 400 mesh. Las resinas se caracterizan por su alta capacidad para hidratarse^{[48], [129]}.

Tabla 4.11. Características de las resinas Amberlyst-15 y Dowex 50WX-2, Dowex 50WX-4 y Dowex 50WX-8^{[48], [129], [130]}.

Resina			Acidez	
Nombre	Grupo polimérico	meq	Retención agua	Área específica superficial
		[H ⁺ /mL]	[%]	[m ² /g]
Amberlyst-15		1.7	52-57	45
Dowex 50WX-2		0.6	74-82	
Dowex 50WX-4		1.1	64-72	>> 1 (gel)
Dowex 50WX-8		1.7	50-58	>>1(gel)

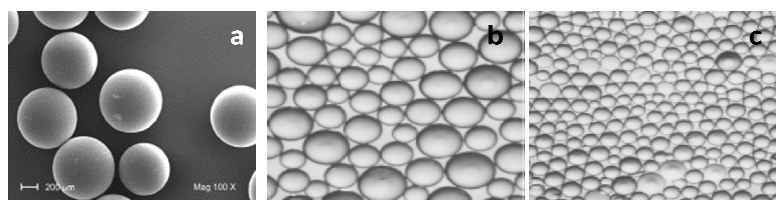


Figura 4.26. Morfología de las resinas Amberlyst-15 y Dowex 50WX. **a)** Amberlyst-15^[131]; **b) y c)** Dowex 50 WX con tamaños de partícula entre 20 y 50 mesh (**b**), 0.841–0.297 mm) y entre 50 y 100 mesh (**c**), 0.297–0.149 mm)^{[48],[131]}.

Con la resina Amberlyst-15 se obtienen buenos resultados de conversión (72%) del aldehído **6a** y selectividad (98%) del compuesto difuránico **10a** cuando se emplea en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) (Tabla 4.12, entrada 1). No obstante, aunque la selectividad de **10a** se mantiene, la conversión del sustrato es algo inferior a la obtenida con el catalizador sólido soluble ácido *para*-toluensulfónico.

Tabla 4.12. Actividad catalítica de diferentes resinas sulfónicas ácidas para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Catalizador	Activ. Inic. ^[b]	Conv. 6a [%]	Selectividad		TON ^[d] [mol/mol]
				10a ^[c] [%]	Otros [%]	
1	Amberlyst-15 ^[e]	317	72	98	2	78
2	Dowex 50WX2-100 ^[f]	120	72	98	2	60
3	Dowex 50WX4-100 ^[g]	130	71	99	1	59
4	Dowex 50WX8-100 ^[h]	244	67	97	3	56

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C y 8 horas de reacción.

^[b] Actividad inicial calculada como mmol de producto/g de catalizador/hora; medida a los 15 minutos de reacción.

^[c] Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**).

^[d] Mol de producto obtenido por mol de H⁺.

^[e] Concentración de centros activos 4.7 meq/g.

^[f] Concentración de centros activos 4.8 meq/g.

^[g] Concentración de centros activos 4.8 meq/g.

^[h] Concentración de centros activos 4.8 meq/g.

Químicamente, las resinas tipo Dowex son algo diferentes a la resina sulfónica Amberlyst-15. Éstas también son resinas ácidas sulfónicas pero con textura gel a diferencia de Amberlyst-15, que es un material macrorreticular. Entre ellas, las resinas Dowex se diferencian en el grado de entrecruzamiento de los polímeros de estireno y divinilbenceno, siendo la resina tipo 50WX-8 la que mayor cantidad posee, un 8% frente a un 4% y a un 2% de las resinas 50WX-4 y 50WX-2, respectivamente. Los resultados obtenidos con las resinas Dowex son comparables a los de la resina macrorreticular Amberlyst-15 (Tabla 4.12, entradas 2–4), si bien con la resina Dowex 50WX8-100 se obtiene un valor de conversión 5 puntos inferior al resto de las resinas (Tabla 4.12, entrada 4). Así, en todos los casos la conversión del aldehído **6a** es superior al 70% (Tabla 4.12, entradas 1–3) excepto con la resina Dowex 50WX8-100, el material con el mayor grado de entrecruzamiento, donde cae hasta el 67% (Tabla 4.12, entrada 4). La selectividad del difurano **10a** se mantiene constante empleando cualquiera de los materiales anteriores, superior al 97%.

En la Figura 4.27 puede comprobarse que la cinética de la reacción cuando se emplea la resina Dowex 50WX8-100 es diferente a la del resto. Al comienzo de la reacción transcurre un período de 3 horas en el que la actividad es muy baja, momento a partir del cual la actividad catalítica aumenta considerablemente. Este diferente comportamiento a tiempos superiores de la reacción puede deberse a una modificación del catalizador durante el proceso. La resina con un 8% de entrecruzamiento tiene poros más estrechos en los que tiene lugar la reacción. En la primera fase del proceso puede despolimerizarse en parte y, por ello, la superficie disponible para llevar a cabo la hidroxialquilación/alquilación es mayor, y de ahí que la cinética del proceso aumente a partir de las 3 horas. A las 8 horas de reacción, los valores de

rendimiento del difurano **10a** son muy similares en todos los casos, como ya se apreciaba en la Tabla 4.12.

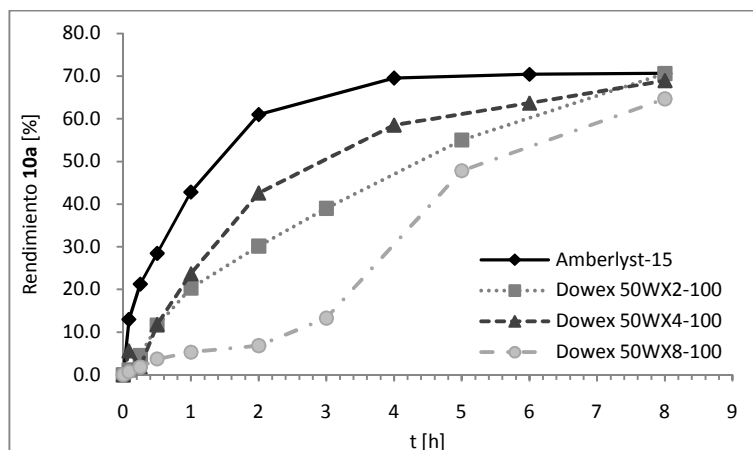


Figura 4.27. Rendimiento 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) con el tiempo en presencia de diferentes resinas sulfónicas ácidas.

En la Figura 4.27 se observa también que la velocidad de la reacción cuando se emplea la resina macroreticular Amberlyst-15 es muy superior a las demás, alcanzándose el máximo rendimiento a tiempos inferiores. Así, en la mitad de tiempo, 4 horas, puede considerarse que el rendimiento de **10a** alcanza su máximo valor. Existe también una diferencia notable en el aspecto físico de los dos tipos de materiales al terminar la reacción debida al agua formada durante el proceso. Mientras la resina Amberlyst-15 apenas varía su aspecto físico, la resina Dowex se hidrata muy rápidamente quedando el catalizador muy aglomerado y, por tanto, la agitación fue insuficiente para garantizar una distribución óptima del catalizador y perjudicando su eficacia. Además, la aglomeración y la afinidad al agua impidió el contacto efectivo entre ambas fases, la orgánica y la inorgánica.

Como se ha obtenido un resultado interesante con la resina sulfónica ácida macroreticular Amberlyst-15, se decidió estudiar su comportamiento modificando las propiedades físicas del material para comprobar si es posible mejorar el resultado respecto a la ausencia de cualquier tratamiento previo a su adición en el medio de reacción (Tabla 4.13).

Tabla 4.13. Actividad catalítica de la resina Amberlyst-15 para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Catalizador	Activ. Inic. ^[b]	Conv. 6a [%]	Select.		TON ^[d] [mol/mol]
				10a ^[c] [%]	Otros [%]	
1	Ambertlyst-15	317	72	98	2	78
2	Amberlyst-15 (0.4-0.6 mm) ^[e]	317	77	99	1	84
3	Amberlyst-15 (0.2-0.4 mm) ^[f]	317	80	99	1	87
4	Amberlyst-15 activado ^[g]	374	88	99	1	96
5	Amberlyst-15 regenerado ^[h]	144	61	>99	>1	67
6	Amberlyst-15 reuso ^[i]	108	78	99	1	85

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C, tiempo = 8 horas.

^[b] Actividad inicial calculada como mmol de producto/g de catalizador/hora; medida a los 15 minutos de reacción.

^[c] Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**).

^[d] Mol de producto obtenido por mol de H⁺.

^[e] Amberlyst-15 tamizado a un tamaño de partícula entre 0.4 y 0.6 mm.

^[f] Amberlyst-15 tamizado a un tamaño de partícula entre 0.2 y 0.4 mm.

^[g] Amberlyst-15 activado previamente durante 2 horas a 100 °C a vacío.

^[h] Amberlyst-15 regenerado con 1 L de HCl 1M y 1 L H₂O, hasta pH neutro.

^[i] Antes de reusar el catalizador se secó el material para eliminar los restos de 2-metilfurano sobre su superficie.

Como se observan en los resultados de la Tabla 4.13, los tratamientos previos que se hicieron sobre el catalizador sí modifican los valores de rendimiento final del difurano **10a**. Mientras la selectividad permanece constante, los valores de conversión sí difieren según el tratamiento que se haya llevado a cabo (Tabla 4.13, entradas 1–6). El mejor resultado se obtiene

cuando se activa la resina a vacío durante 2 horas a 100 °C. La conversión de 2-metilfurano (**8**) en este caso es del 88% y se obtiene únicamente el difurano **10a** como producto (Tabla 4.13, entrada 4). La disminución del tamaño de partícula de la resina incrementa hasta un 10% el valor de conversión final del aldehído **6a** con respecto al catalizador original (Tabla 4.13, entradas 1–3). Con este último se obtuvo una conversión de **6a** del 72% y una selectividad al precursor **10a** del 98% (Tabla 4.13, entrada 1). Sin embargo, es posible aumentar la conversión de butanal (**6a**) hasta un 80% manteniendo la selectividad del difurano **10a** si se disminuyen las partículas de las resinas hasta un tamaño comprendido entre 0.2 y 0.4 mm (Tabla 4.13, entrada 3). Este resultado sugiere que hay más superficie accesible para catalizar la reacción de alquilación entre 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) sin que haya sido destruida la estructura con el tratamiento de la resina eliminando posibles problemas de difusión en el interior de las bolitas de la resina. Un mejor rendimiento del precursor **10a** se obtiene empleando el catalizador original previamente secado durante 2 horas a 100 °C y a vacío. En este caso, no se pierde la selectividad al producto deseado **10a** y se aumenta la conversión de **6a** hasta un 88% (Tabla 4.13, entrada 4). Probablemente, de esta manera se impide durante más tiempo la hidratación de los centros ácidos y la disminución de la fuerza ácida.

En otro ensayo se recuperó el catalizador tras finalizar un ciclo catalítico. Este catalizador se secó para eliminar los restos de 2-metilfurano (**8**) y agua y se reusó en un nuevo ciclo. Se observa que la conversión de butanal (**6a**) no sólo se mantiene si no que mejora hasta alcanzar una conversión del 78% (Tabla 4.13, entrada 5) de una manera similar a cuando se activó el catalizador con temperatura y vacío (Tabla 4.13, entrada 4). Este fenómeno debe estar relacionado con la presencia de agua en el medio, que se detallará posteriormente en este mismo apartado. Tras ser recuperado por filtración se

secó en la estufa para eliminar el agua y mejorar el rendimiento final. Los resultados obtenidos con la resina Amberlyst-15 se asemejan a los que se obtuvieron con el catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico. Además, se ha comprobado que puede reusarse en un nuevo ciclo catalítico sin que exista pérdida de rendimiento del difurilalcano **10a** (Tabla 4.13, entradas 1 y 6).

Si se aplica el proceso de activación de Amberlyst-15, que consiste en secar previamente el material a vacío y con temperatura (proceso con el que se han obtenido los mejores resultados), con la resina Dowex existe, de nuevo, un incremento en el rendimiento del difurano **10a**, pero no el suficiente como para mejorar los resultados anteriores. En este caso, aunque la selectividad hacia el compuesto **10a** es superior al 95%, la conversión del aldehído **6a** no es mayor del 78% después de la activación (Tabla 4.14, entrada 2 y Figura 4.28).

Tabla 4.14. Actividad catalítica de la resina Dowex 50WX4-100 para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**).^[a]

Entrada	Catalizador	Activ. Inic. ^[b]	Conv. [%]	Selectividad		TON ^[d] [mol/mol]
				3a ^[c] [%]	Otros [%]	
1	Dowex 50WX4-100	43.2	70	99	1	59
2	Dowex 50WX4-100 activado ^[e]	115.2	78	96	4	65

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (8a*) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C, tiempo = 8 horas.

^[b] Actividad inicial calculada como mmol de producto/g de catalizador/hora; medida a los 15 minutos de reacción.

^[c] Rendimiento del 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**).

^[d] Mol de producto obtenido por mol de H⁺.

^[e] Dowex 50WX4-100 activado previamente durante 2 horas a 100 °C a vacío.

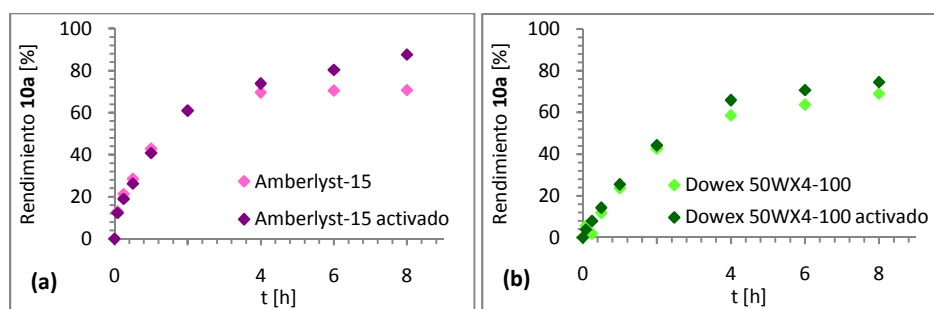


Figura 4.28. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furnil)butano (**10a**) con el tiempo en presencia de resinas ácidas sulfónicas y en presencia de resinas ácidas sulfónicas activadas a vacío durante 2 horas. (a) En presencia de Amberlyst-15 y (b) en presencia de DowexWX4-100.

Para completar el estudio de la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) en presencia de materiales heterogéneos se probó el heteropoliácido $H_3O_{40}PW_{12}aq$ (Tabla 4.15).

Tabla 4.15. Actividad catalítica del heteropoliácido $H_3O_{40}PW_{12}aq$ en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**).^[a]

Entrada	2-MeF [g]	6a [g]	Cat. [g]	Conversión [%]	Selectividad [%]		TON [mol/mol]
					10a [%]	Otros [%]	
1	3	1.3	0.05	77	93	7	591
2 ^[b]	30	13	0.5	76	93	7	761
3 ^[c]	30	13	0.5	77	92	8	775

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g (30.0 g) 2-metilfurano (**8**), 1.30 g (13.0 g) butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de catalizador, temperatura = 50 °C, tiempo = 8 horas.

^[b] Se repitió la entrada 1 escalando la reacción, con cantidades 10 veces superiores.

^[c] Reúso de la entrada 2. Se activó el catalizador a vacío a 200 °C durante 6h.

Como se observa en la entrada 1 de la Tabla 4.15, el heteropoliácido $H_3O_{40}PW_{12}aq$ también es un material interesante para llevar a cabo esta tercera etapa del “Proceso Sylvan” ya que se obtienen excelentes resultados de

conversión del aldehído **6a**, superior al 75% bajo las condiciones de estudio, y selectividad del difurano **10a**, mayor del 90% (Tabla 4.15).

Si se lleva a cabo la alquilación con cantidades de materiales de partida 10 veces superiores a las de la reacción de la Tabla 4.15, entrada 1, para poder reusar el catalizador se obtienen resultados idénticos a los de esta reacción en menor escala (Tabla 4.15, entradas 1 y 2). Los resultados del reúso del catalizador, a su vez, se mantienen tras un segundo ciclo después de someterlo a una activación previa (Tabla 4.15, entradas 2 y 3). No obstante, no es posible recuperar el catalizador de forma adecuada ya que no se pudieron eliminar los restos de sustratos y productos que pueden quedar en su superficie tras someterlo a un proceso de activación a vacío con temperatura. El aspecto del catalizador tras esta activación es la de un sólido muy oscuro, cuando el catalizador fresco es blanco, por lo que se concluyó que debe optimizarse el procedimiento de reactivación del heteropoliácido en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) para que la reactivación sea más efectiva. No obstante, no se alcanza un rendimiento superior al 88%, rendimiento obtenido con ácido *para*-toluensulfónico.

Ya se ha comentado anteriormente que en esta primera etapa del “Proceso Sylvan” se genera una molécula de agua por cada molécula de compuesto carbonílico consumido (Esquema 4.26). Por tanto, a medida que transcurre la reacción, la acidez del medio se va diluyendo y la fuerza ácida disminuyendo. Se quiso por ello evaluar la influencia del contenido en agua en el medio de reacción cuando se emplean materiales heterogéneos. Se seleccionaron la resina Amberlyst-15 y el heteropoliácido $H_3O_{40}PW_{12}aq$ como catalizadores de prueba para este estudio.

Los dos materiales elegidos proporcionaron buenos resultados de conversión en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) (72% cuando se emplea Amberlyst-15 y 77% cuando se emplea el heteropoliácido) y los dos son también muy selectivos a la formación del difurano **10a** sin ningún tratamiento previo del catalizador (Tabla 4.16, entradas 1 y 3 y Figura 4.29). Si se añade un 3% de agua respecto al aldehído adicionado **6a** cuando se emplea la resina, la conversión disminuye más del 50% (del 72% al 35%), mientras que adicionando un 6% de agua cuando se emplea H₃O₄₀PW₁₂ la conversión disminuye del 77% hasta el 59% (Tabla 4.16 entradas 2 y 4 y Figura 4.29). La selectividad en ambos casos se mantiene en los valores obtenidos en ausencia de agua.

Tabla 4.16. Influencia del contenido en agua en el medio de reacción en la etapa del “Proceso Sylvan” de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**)^[a].

Entrada	Catalizador	H ₂ O ^[b] [%]	Conversión [%]	Selectividad		TON [mol/mol]
				10a [%]	Otros [%]	
1	Amberlyst-15	-	72	98	2	72
2	Amberlyst-15 hidratado	3	35	97	3	36
3	H ₃ O ₄₀ PW ₁₂ aq	-	77	93	7	778
4	H ₃ O ₄₀ PW ₁₂ aq hidratado	6	59	93	7	591

^[a] Condiciones de reacción: 3.00 g 2-metilfurano (**8**), 1.30 g butanal (**6a**) (relación molar 2:1), 50 mg de Amberlyst-15 o H₃O₄₀PW₁₂aq, 0.05 g o 0.11 g H₂O, respectivamente, T = 50 °C.

^[b] Contenido en H₂O respecto a la cantidad de butanal (**6a**) adicionada en mol/mol.

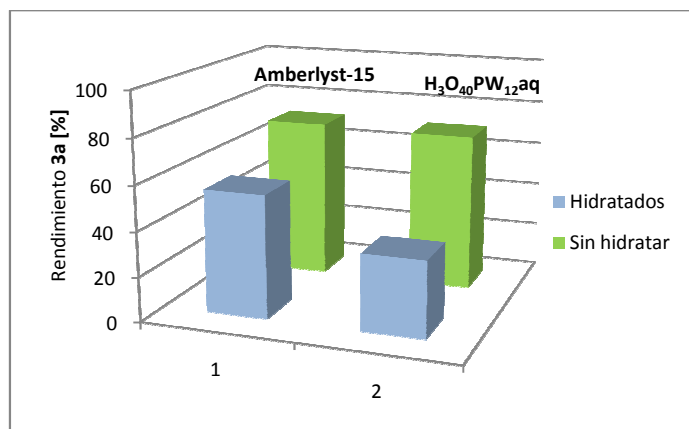


Figura 4.29. Influencia del contenido en agua en el medio de reacción cuando se emplea la resina Amberlyst-15 o el heteropoliácido H₃O₄₀PW₁₂aq en la reacción de alquilación/hidroxialquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**).

Como conclusión del estudio de la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) cabe destacar que el mejor catalizador probado en las condiciones utilizadas es ácido *para*-toluensulfónico, si bien es posible alcanzar casi los mismos resultados de rendimiento del difurano **10a** en presencia de la resina Amberlyst-15, material heterogéneo y con posibilidades de ser reutilizado. Por otra parte, se ha demostrado claramente que el agua presente en el medio de reacción influye negativamente sobre los resultados, ya que disminuye la conversión de 2-metilfurano (**8**) probablemente por la dilución de la acidez del medio.

Tras finalizar cada una de las reacciones de obtención del correspondiente difurilalcano a partir de la alquilación de 2-metilfurano (**8**) de aldehídos o cetonas, se separó el crudo de reacción del catalizador empleado en cada caso (si se trataba de un catalizador sólido). Por cada molécula de aldehído consumido en el proceso se genera una molécula de agua, por lo que al finalizar la reacción existe una fase acuosa y una fase orgánica, donde está el

precursor deseado. Si se emplea un catalizador soluble éste se encuentra en la fase acuosa después de la reacción. Dado que el precursor es hidrofóbico es fácil separarlo por decantación en un embudo (Figura 4.30).

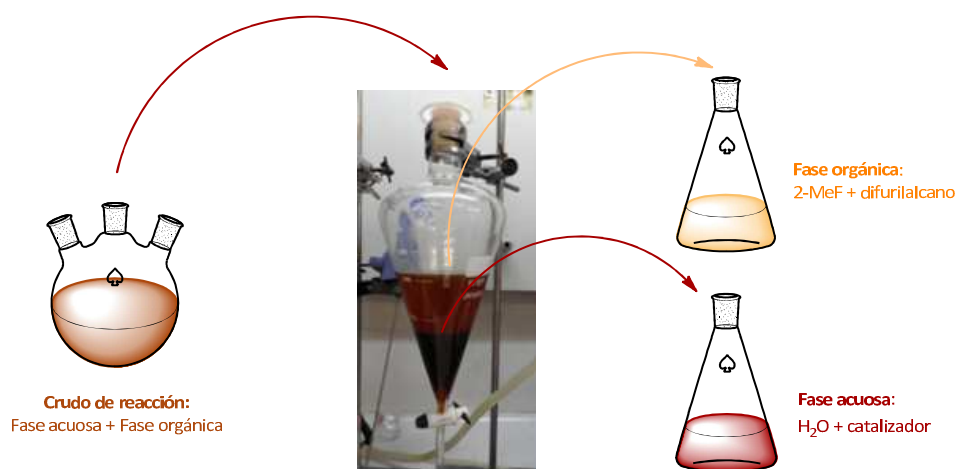


Figura 4.30. Esquema del procedimiento experimental para el tratamiento del crudo de reacción una vez finalizada la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y compuestos carbonílicos.

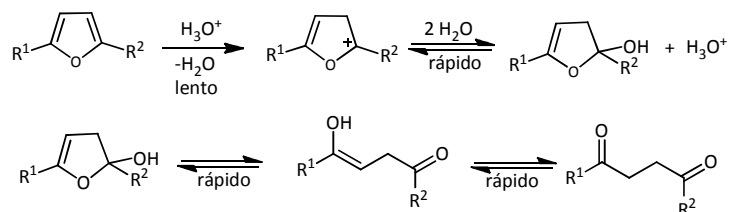
Este proceso se llevó a cabo para todas las reacciones descritas en este capítulo, independientemente del sustrato carbonílico empleado.

4.2.2.2 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8**) con 4-oxopentanal (**11**) (reacción de trimerización de Sylvan)**

En el apartado 4.2.1 de este mismo capítulo se concluyó que la molécula 2-metilfurano (**8**) es un compuesto idóneo para ser empleado como plataforma para obtener un combustible líquido diesel de alta calidad. Por un lado, tiene una de sus posiciones α bloqueada por un grupo metilo que impide la formación de polímeros al no permitir que se alargue la cadena por el extremo donde está el grupo alquilo. Por otro, forma compuestos oxigenados

hidrofóbicos mediante reacciones de hidroxialquilación/alquilación con compuestos carbonílicos, tanto con aldehídos como con cetonas^[117].

Sin embargo, la molécula 2-metilfurano (**8**) tiene aún otra propiedad que es posible aprovechar en esta tercera etapa del “Proceso Sylvan”. Como cualquier otro anillo furánico, y en general como cualquier heterociclo, en medio ácido se hidroliza su anillo según el mecanismo mostrado en el Esquema 4.31.



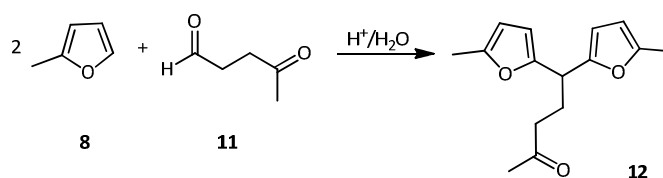
Esquema 4.31. Mecanismo de apertura hidrolítica de un anillo furánico; $R^1 = H$, $R^2 = Me$ en el caso de Sylvan^[60].

Entonces, a partir de una molécula de 2-metilfurano (**8**) es posible obtener el aldehído 4-oxopentanal^[123] (**11**) por apertura de su anillo en medio ácido acuoso (Esquema 4.33). Este aldehído puede ser empleado como compuesto carbonílico en el “Proceso Sylvan”, es decir, no es necesario aportar un aldehído o cetona adicional para que tenga lugar el proceso. Por tanto, es posible obtener un aldehído útil *in situ* en el medio de reacción a partir de 2-metilfurano (**8**) y que éste reaccione con otras dos moléculas del furano **8**, por lo que esta etapa de hidroxialquilación/alquilación se ha denominado trimerización de Sylvan.

El mecanismo de formación del aldehído **11** es el que se muestra en el Esquema 4.31. La apertura del anillo de 2-metilfurano (**8**) comienza con la adición de una molécula de H_2O en una posición α del anillo. Es en el

hemiacetal cíclico formado donde se produce la apertura del anillo dando lugar a un enol. Éste último tautomeriza formando el compuesto termodinámico más estable, el oxoaldehído **11**.

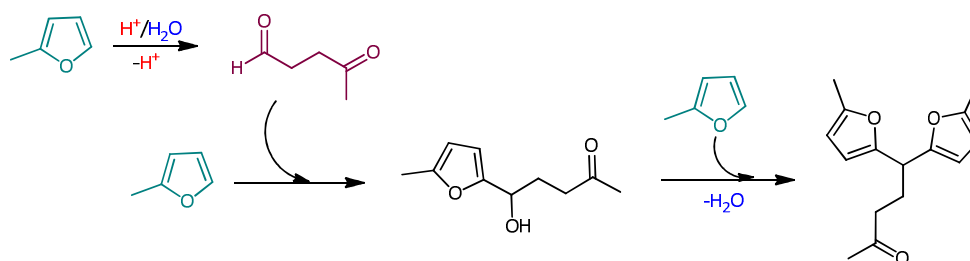
Desde el punto de vista de la Química Sostenible el “Proceso Sylvan” se convierte así en una secuencia de etapas muy interesante tanto medioambiental como económicamente. Por una parte, la formación *in situ* del compuesto carbonílico **11** evita la utilización de otros aldehídos y cetonas que pueden encarecer el proceso. Pero además, no se emplea ningún tipo de disolvente para llevar a cabo la reacción, por lo que es posible formar un precursor de diesel de 15 átomos de carbono únicamente a partir de 2-metilfurano (**8**) en medio ácido acuoso. La etapa de alquilación de 2-metilfurano (**8**) con 4-oxopentanal (**11**) como aldehído^[123] es la que se muestra en el Esquema 4.32.



Esquema 4.32. Formación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) a partir de la hidrólisis en medio ácido de 2-metilfurano (**8**).

Esta reacción de trimerización comienza con la adición de una molécula de agua al anillo de 2-metilfurano (**8**) para dar lugar al aldehído **11** según la secuencia de etapas mostradas en el Esquema 4.33. La etapa de hidroxialquilación/alquilación del aldehído **11** con dos moléculas de 2-metilfurano (**8**, Esquema 4.33) se produce tras la formación de este aldehído y debe ser un proceso más rápido que la formación del intermedio **11** ya que apenas puede detectarse este último en la mezcla de reacción. Además, 4-oxopentanal (**11**) es un compuesto dicarbonílico que reacciona

preferentemente por su posición aldehído de forma que la reactividad a través del grupo carbonilo de la cetona se lleva a cabo más lentamente. Únicamente se detectan un 10% de compuestos no identificados. Esta selectividad hacia uno de los productos debe explicarse por la diferente reactividad de los aldehídos y las cetonas que se verá en detalle en el apartado 4.2.2.5.



Esquema 4.33. Mecanismo de formación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) mediante la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**).

Otra diferencia respecto a la etapa test de hidroxialquilación/alquilación estudiada en el apartado 4.2.2.1 es el balance de consumo y formación de H_2O . Tal como se muestra en el Esquema 4.33, por cada molécula de H_2O consumida en la trimerización de Sylvan, se libera otra en la última etapa del proceso. Por tanto, este proceso es una trimerización exacta, es decir, el agua consumida en la apertura del ciclo furánico se recupera en la posterior etapa de alquilación, por lo que no existe consumo o producción de moléculas de agua. En el apartado 4.2.2.1 se concluyó que la dilución de la fuerza ácida del medio suponía un problema para la reacción de hidroxialquilación. Por tanto, debe suponer una ventaja que dicho balance sea nulo, que no se produzca agua.

Según todo lo comentado, es posible producir precursores de diesel oxigenados de 15 átomos de carbono empleando únicamente 2-metilfurano (**8**)

como reactivo. De ser así, supondría una ventaja muy importante desde el punto de vista de intensificación y economía de procesos y, por tanto, un proceso muy atractivo que cumple con los requisitos que propone la Química Sostenible.

Según el mecanismo mostrado en el Esquema 4.33, al inicio de la reacción es necesaria la presencia de agua en el medio para que tenga lugar la apertura hidrolítica del anillo furánico.

Si se prueba la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) en presencia de ácido *para*-toluensulfónico y agua no se obtienen los buenos resultados de la reacción test con butanal (**6a**). A la misma temperatura de reacción (50 °C) que dicha hidroxialquilación/alquilación y variando la cantidad añadida de agua (0.5 y 1 mL), apenas hay conversión (6% y 1 %) del sustrato (Tabla 4.17, entradas 1 y 2, respectivamente). Si se aumenta la temperatura por debajo del punto de ebullición de 2-metilfurano (**8**), 60 °C, y empleando una cantidad de agua inferior (0.2 mL) aumenta la conversión hasta el 29% pero el rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) continúa siendo muy bajo, no supera el 10% (Tabla 4.17, entradas 3 y 4). Por encima del punto de ebullición de 2-metilfurano (**8**) no se obtienen tampoco resultados favorables ya que el rendimiento máximo del difurano **12** sólo es del 15% (Tabla 4.17, entradas 4 y 5). Dado que en ningún caso el rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) es mayor del 15%, y este resultado se repite para cualquiera de las condiciones probadas, se concluyó que el material soluble ácido *para*-toluensulfónico no es un catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**).

Tabla 4.17. Condiciones de reacción y resultados para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) a partir de la trimerización de 2-metilfurano (**8**) en presencia de ácido *para*-toluensulfónico (*p*-TosOH) como catalizador soluble.^[a]

Entrada	T [°C]	t [h]	H ₂ O [g]	Conv. 8 [%]	Rend. 12 [%]
1	50	10	0.5	6	4
2	50	10	1	1	1
3	60	8	0.2	29	9
4	80	10	0.5	20	15
5 ^[b]	80	2	0.2	16	1

^[a] Condiciones de reacción: 9.1 g 2-metilfurano (**8**), 0.375 g dodecano como patrón interno y 0.18 g *p*-TosOH se adicionaron junto con la cantidad de H₂O indicada en cada caso.

^[b] A las 2 h de reacción la mezcla polimeriza.

Sin embargo, de este estudio inicial se determinó el comportamiento de la reacción a tiempos largos o conversiones elevadas (los resultados recogidos en la Tabla 4.17 hacen referencia al tiempo en cual se alcanza la máxima conversión). A diferencia de la reacción de hidroxiquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y aldehídos, la reacción de trimerización está limitada por la polimerización, pues a tiempos largos (dependiendo de cuáles sean las condiciones) se forman líquidos viscosos similares a resinas que impiden continuar el proceso (Tabla 4.17, entrada 5).

H₂SO₄ diluido sí es, por el contrario, un catalizador adecuado para la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**). La síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) en presencia de este catalizador está documentada en la literatura^[123] y las referencias indican que se obtiene con un rendimiento máximo del 66%. Según la bibliografía^[123], el compuesto **12** se sintetiza empleando 2-metilfurano (**8**) en presencia de un exceso de una disolución de ácido sulfúrico al 24%, suponiendo esta fase acuosa sólo un 11% en peso de la mezcla total de reacción a una temperatura de 60 °C (Tabla 4.18, entrada 1).

Se llevó a un estudio del efecto de la concentración de ácido en el medio y de la cantidad de 2-metilfurano (**8**) en la mezcla de reacción (Tabla 4.18).

Tabla 4.18. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) empleando una mezcla de H₂SO₄/H₂O como catalizador soluble^[a].

Entrada	Experimento					t [h]	B.M. ^[d] [%]	Conv. 8 [%]	Rend. 12 ^[e] [%]	Pureza ^[f] [%]	Residuo ^[d] [%]
	m ^[b] [g]	8 ^[c] [%]	H ₂ SO ₄ ^[c] [%]	H ₂ O ^[c] [%]	C(H ₂ SO ₄) ^[c] [%]						
1 ^[g]	742	11	22	67	24	1	87	88	66	n.e. ^[h]	9
2	407	81	10	9	54	1		^[i]	^[i]		
3	385	85	6	9	37	6	88	58	34	97	10
4	443	74	10	16	37	3	84	61	31	98	8
5	725	45	20	34	37	1	82	100	49	92	32
6	656	50	12	38	24	12	90	88	68	97	10
7	656	50	12	38	24	16	92	98	75	96	15
8	656	50	12	38	24	20	96	99	75	96	19

^[a] Condiciones de reacción: el catalizador H₂SO₄/H₂O se adicionó sobre 2-metilfurano (**8**) y se agitó mecánicamente a una temperatura de 60°C.

^[b] Masa total de la mezcla de reacción.

^[c] % en masa.

^[d] Balance de masa.

^[e] Calculado después de destilar el crudo de reacción.

^[f] Pureza del producto destilado **12** determinado por análisis de cromatografía de gases a partir de las áreas obtenidas.

^[g] Condiciones de la literatura^[123].

^[h] No especificado.

^[i] Crudo de la mezcla de reacción muy viscosa.

Para sintetizar este precursor de diesel **12** a escala industrial, es necesaria una intensificación del proceso. Una vez decidido que el ácido sulfúrico es un material adecuado para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) se probó la misma reacción pero empleando ácido sulfúrico más concentrado. Bajo estas condiciones, el rendimiento hacia el producto deseado **12** fue menor, pues no se supera en ningún caso el 50% (Tabla 4.18, entradas 2–5). Sin embargo, de nuevo, una concentración muy elevada de H₂SO₄ favorece reacciones de polimerización, formando un crudo de reacción muy viscoso (Tabla 4.18, entrada 2). Los resultados anteriores pueden ser mejorados hasta alcanzar un rendimiento del 75% de **12**, después de destilar el crudo obtenido, si en lugar de aumentar la concentración de ácido se alarga el tiempo de reacción. Trabajando con sólo un 50% en peso de cada una de las fases y con una concentración de H₂SO₄ del 24% en peso de H₂SO₄ en H₂O a tiempos mayores de reacción, entre 12 horas y 20 horas, el rendimiento obtenido de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) llega a ser del 75% alcanzándose una pureza de hasta el 97% (Tabla 4.18, entradas 6–8). Tal como se esperaba, cuando el tiempo de reacción es más corto el rendimiento es menor debido a que la conversión no es completa (Tabla 4.18, entrada 6). Sin embargo, si el tiempo de reacción se aumenta hasta las 20 horas, el rendimiento disminuye debido a la formación de productos con mayor peso molecular, separados del producto de reacción **12** en la destilación (Tabla 4.18, entrada 8).

Una concentración del 24% de ácido sulfúrico concentrado en agua y 16 horas de tiempo de reacción (Tabla 4.18, entrada 7) se consideraron las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) ya que, además del alto rendimiento obtenido del compuesto

12, estas condiciones permiten aumentar la cantidad de 2-metilfurano (**8**) hasta un valor superior al 50% en peso respecto al 11% empleado en la literatura.

La fase acuosa y la fase orgánica se separan fácilmente por decantación tras cada ciclo catalítico. Por ello no es necesaria una destilación posterior para obtener la fase orgánica y emplearla en la última etapa del “Proceso Sylvan” y recuperar la fase acuosa con el catalizador.

En una serie de experimentos llevados a cabo bajo las mejores condiciones probadas (Tabla 4.18, entrada 7), la fase acuosa ácida se recicló tras cada reacción completada, es decir, tras el transcurso de 16 horas (Tabla 4.19). En la Tabla 4.19 y en la Figura 4.31 puede observarse que la fase acuosa ácida puede ser reciclada hasta 14 veces, recuperándose en todos los casos el 96% de ésta tras cada reacción. El 4% restante que se perdió debido a la manipulación fue reemplazado en cada reacción por una disolución ácida nueva con la misma concentración de H_2SO_4 .

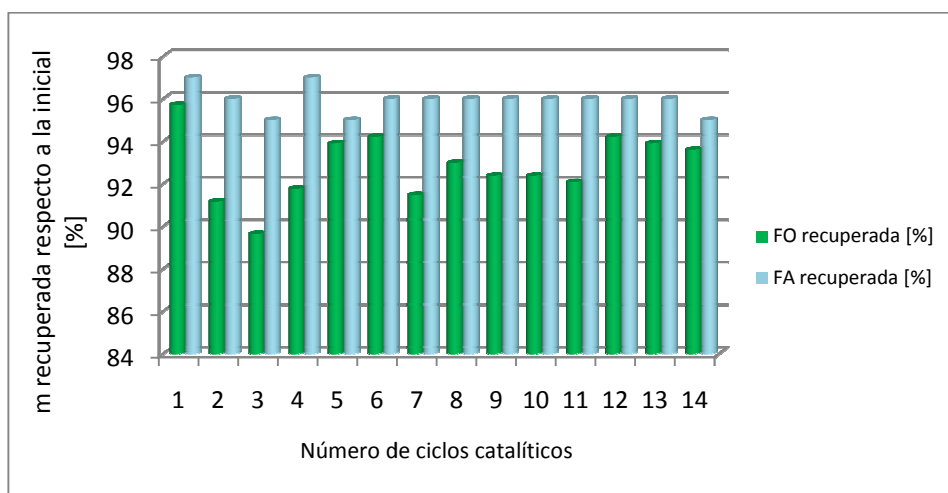


Figura 4.31. Fase orgánica recuperada [%] y fase acuosa recuperada [%] en diferentes reúsos en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**).

Tabla 4.19. Reúso de la fase acuosa ácida H₂SO₄/H₂O en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**).^[a]

Entrada	Ciclo	FA recuperada ^[b]		FO recuperada ^[c]		Concentración 12 [%]	
		[g]	[%]	[g]	[%]	GC después de la reacción	GC después de filtración ^[d]
1	1	320	97	314	96	79	79
2	2	318	96	299	91	78	84
3	3	312	95	294	90	71	83
4	4	319	97	301	92	79	83
5	5	314	95	308	94	79	82
6	6	318	96	309	94	81	81
7	7	317	96	300	91	74	80
8	8	316	96	305	93	74	79
9	9	317	96	303	92	79	80
10	10	317	96	303	92	73	76
11	11	317	96	302	92	72	76
12	12	315	96	309	94	68	80
13	13	316	96	308	94	70	77
14	14	312	95	307	94	71	76

^[a] Condiciones de reacción: El catalizador H₂SO₄/H₂O se adicionó sobre 2-metilfurano (**8**) y se agitó mecánicamente a una temperatura de 60 °C durante 16 horas. Al finalizar cada ciclo se recuperó la fase acuosa ácida y se reusó en el ciclo siguiente, añadiendo la cantidad perdida debido a la manipulación.

^[b] Se añadió una cantidad inicial de fase acuosa de 328 g, con una concentración de H₂SO₄ del 24% en peso y 76% en peso de H₂O.

^[c] Inicialmente se añadieron 328 g de 2-metilfurano (**8**).

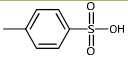

^[d] El crudo de reacción se filtró a través de sílice flash en un embudo de placa porosa.

En cada uno de estos ciclos se recupera un 94% de fase orgánica con un contenido en el difurano **12** comprendido entre el 75% y el 80% (Tabla 4.19), analizado por cromatografía de gases. Sin embargo, estos resultados pueden mejorar hasta alcanzar un 84% de contenido del compuesto **12** si la fase orgánica se filtra a través de sílice flash en un embudo de placa porosa. Se confirma, por tanto, que el catalizador permanece activo tras varios reúsos. La trimerización de 2-metilfurano (**8**) puede ser llevada a cabo, entonces, de una

forma sostenible obteniéndose el difurano **12** con un 75% de rendimiento tras finalizar cada reuso. Inicialmente se han empleado 328 g de cada una de las fases. Sin embargo, ha sido posible reutilizar la fase acuosa durante 14 ciclos, lo que significa que es posible obtener 13 120 g de producto empleando únicamente 328 g de fase acuosa ácida que corresponde a un 2.5% en peso. Teniendo en cuenta que el contenido de ácido sulfúrico en la fase acuosa es solamente de un 24%, la cantidad necesaria de catalizador es de un 0.6% en peso respecto al producto.

Los resultados obtenidos con una mezcla de H_2SO_4/H_2O en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) son excelentes, sin embargo, el ácido sulfúrico tiene tendencia a formar compuestos orgánicos azufrados que actúan como emulsionantes y dificultan la separación de fases con el tiempo. Se decidió intentar evitar estas desventajas sustituyendo ácido sulfúrico por ácido metilsulfónico.

Tabla 4.20. Comparación de la acidez de los catalizadores solubles ácido metilsulfónico, ácido *para*-toluensulfónico y ácido sulfúrico.

Ácido	pK _a	Fórmula
Ácido metilsulfónico	-1.9	
Ácido <i>para</i> -toluensulfónico	-2.8	
Ácido sulfúrico	-3.2	

Para determinar las condiciones óptimas de reacción se estudió la reacción en pequeña escala. Empleando este material soluble, la presencia de una mayor cantidad de agua influye positivamente sobre los resultados (Tabla 4.21). El problema que surge en esta reacción es la dificultad de separar las

fases conforme avanza la reacción. Aumentando la cantidad de agua de 0.8 g a 1.2 g se puede prolongar el tiempo de reacción de 5 horas a 16 horas, lo que beneficia tanto a la conversión como al rendimiento, pues se incrementa del 66% al 78% la primera y del 55% al 63% el segundo. Sin embargo, existe un valor óptimo de cantidad de agua (1.2 mL) ya que el rendimiento del compuesto **12** no mejora más y la conversión se ve afectada negativamente cuando se aumenta la cantidad de agua a 1.4 mL (Tabla 4.21, entrada 5 y Figura 4.32).

Tabla 4.21. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) empleando MeSO₃H como catalizador^[a].

Entrada	2-MeF (8) [g]	H ₂ O [g]	MeSO ₃ H [g]	t ^[b] [h]	Conv. 8 [%]	Rend. 12 [%]
1	3	0.8	0.6	5	66	55
2	3	1.0	0.6	8	64	52
3	3	1.1	0.6	8	63	55
4	3	1.2	0.6	16	78	63
5	3	1.4	0.6	16	71	62

^[a] Condiciones de reacción: 3 g 2-metilfurano (**8**), 0.6 g MeSO₃H, agua según indicado, temperatura = 60 °C y agitación magnética.

^[b] Tiempo límite en el que es posible separar la fase acuosa y la fase orgánica de la mezcla de reacción.

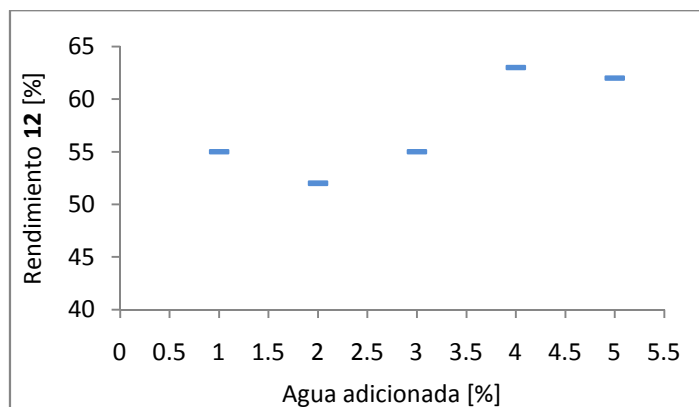


Figura 4.32. Influencia del contenido en agua en la reacción de trimerización de 3 g de 2-metilfurano (**8**) en presencia de 0.6 g de MeSO₃H a 60°C.

Existen semejanzas en el comportamiento de la reacción al emplear H₂SO₄ y MeSO₃H como catalizadores del proceso. Al emplear cualquiera de los dos se ha observado que el tiempo de reacción está limitado por la dificultad de separar las fases a tiempos largos. Especialmente en el caso de MeSO₃H, los tiempos de reacción indicados en la Tabla 4.21 no corresponden a los mejores valores de conversión del furano **8** y rendimiento de **12**, si no al tiempo máximo en el que es posible separar la fase acuosa de la fase orgánica sin necesidad de realizar una destilación. Es posible llevar a cabo el proceso de trimerización con MeSO₃H durante 16 horas, igual que se hizo al emplear H₂SO₄. Sin embargo, para una concentración de 33% en peso de MeSO₃H la conversión de **8** es del 78% y el producto **12** se obtiene con un 63% de rendimiento. Con ácido sulfúrico, a una concentración del 24%, la conversión fue completa y la selectividad del producto **12** de un 75%.

Aunque los valores de rendimiento de **12** son inferiores a los obtenidos con H₂SO₄ como catalizador, se llevó a cabo un estudio para evaluar la posibilidad de reciclar la fase acuosa. Los ensayos se realizaron con las

condiciones de la Tabla 4.21, entrada 4, quintuplicando las cantidades de sustrato y fase acuosa añadida.

Tal como se observa en la Tabla 4.22, es necesaria una optimización adicional en el escalado de esta reacción de trimerización en presencia de MeSO_3H como catalizador bajo las condiciones elegidas (Tabla 4.22, entrada 1). Posiblemente deba mejorarse la agitación para alcanzar los mismos resultados que en la escala original. No obstante, es posible reciclar la fase acuosa aunque no con los buenos resultados obtenidos con H_2SO_4 (Tabla 4.22, entradas 2 y 3). El rendimiento de **12** alcanzado cuando se escala la reacción disminuye con respecto al rendimiento original (63%, Tabla 4.21, entrada 4) hasta el 47% en el primer ciclo (Tabla 4.22, entrada 1) mientras que en los reúsos el rendimiento cae hasta un 20% del valor en el tercer ciclo catalítico (37% de rendimiento de **12**, Tabla 4.22, entrada 3).

Tabla 4.22. Reúsos de la fase acuosa en la reacción de trimerización de 15 g de 2-metilfurano (**8**) empleando $\text{MeSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ (2 : 1) como catalizador^[a].

Entrada	Ciclo catalítico	FA recuperada [%]	Conversión 8 [%]	Rend. 12 [%]
1	1	91	52	47
2	2	80	49	44
3	3	75	42	37

^[a]Condiciones de reacción: Una mezcla de 6 g H_2O y 3 g MeSO_3H se adicionó sobre 15 g de 2-metilfurano (**8**) a una temperatura de 60 °C bajo agitación magnética durante 8 horas. Al finalizar cada ciclo se recuperó la fase acuosa ácida y se reusó en el ciclo siguiente, añadiendo la cantidad perdida debido a la manipulación.

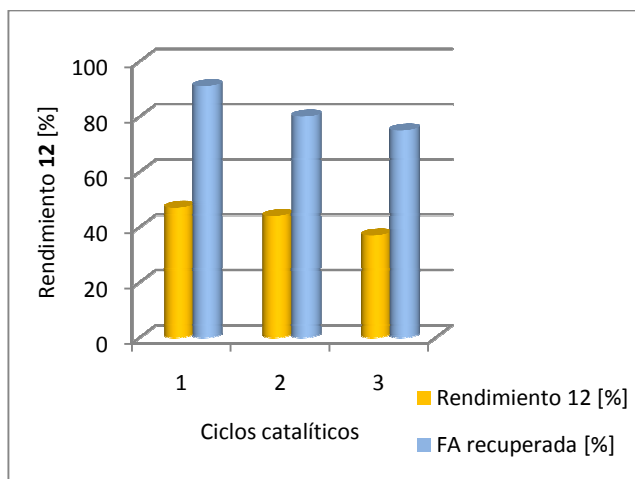


Figura 4.33. Rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) en presencia de 9 g $\text{MeSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 2) como catalizador y fase acuosa recuperada [%] en diferentes reúsos en la reacción de trimerización de 15 g de 2-metilfurano (**8**).

Los resultados obtenidos en los reúsos de la fase acuosa formada por MeSO_3H y H_2O son insatisfactorios ya que si se compara el proceso llevado a cabo con H_2SO_4 como catalizador se puede ver que aún deben ser mejorables. Con este fin, se repite el estudio en una escala mayor, con 300 g de 2-metilfurano (**8**) en vez de 15 gramos.

Se llevó a cabo la reacción a gran escala con 300 g de 2-metilfurano (**8**) y se empezó de nuevo con una pequeña evaluación de las condiciones de reacción. Los mejores resultados se obtienen mezclando una fase acuosa formada por $\text{MeSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ al 54% en peso de MeSO_3H con 2-metilfurano (**8**), con una relación de fase orgánica y fase acuosa de 7 : 3 (Tabla 4.23, entrada 4). El tiempo máximo en el cual es posible separar la fase acuosa de la fase orgánica es de 8 horas y se obtiene un rendimiento del compuesto **12** del 57%. Este rendimiento reproduce prácticamente el valor obtenido en pequeña escala a las 16 horas de reacción, si bien empleando otras relaciones de ácido/agua

(Tabla 4.22, entrada 4 y Tabla 4.23 entrada 4). De la Tabla 4.23 se puede ver que añadiéndole sucesivamente más agua a la reacción (70 g, 110 g y 120 g en vez de 60 g) y diluyendo el ácido bajan la conversión y el rendimiento a la par (entradas 1–4). Con menos agua, con 50 g (escalado) ya no mejora ni la conversión ni el rendimiento por ser más concentrado el ácido (entrada 5). Se puede concluir una vez más que existe un óptimo para la concentración de ácido empleado como catalizador para conseguir la máxima conversión y el máximo rendimiento.

Tabla 4.23. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) empleando MeSO₃H como catalizador a gran escala^[a].

Entrada	2-MeF [g]	H ₂ O [g]	MeSO ₃ H [g]	t ^[b] [h]	Conersión 8 [%]	Rend. 12 [%]
1 ^[c]	300	120	60	8	11	11
2	300	110	70	8	27	25
3	300	70	70	8	42	36
4	300	60	70	8	70	57
5	200	33	45	8	55	47

^[a] Condiciones de reacción: Una mezcla de MeSO₃H/H₂O se adiciona sobre la cantidad indicada de 2-metilfurano (**8**) a T = 60 °C bajo agitación mecánica.

^[b] Tiempo límite en el que es posible separar la fase acuosa y la fase orgánica de la mezcla de reacción.

^[c] Reacción a gran escala empleando las condiciones la Tabla 4.26, entrada 4.

Una vez establecidas las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso a una escala con 300 g de 2-metilfurano (**8**), se estudió de nuevo la posibilidad de reusar la fase acuosa adicionada en el primer ciclo catalítico empleando las cantidades en las condiciones de la entrada 4 de la Tabla 4.23.

Los reúsos de la fase acuosa demuestran que también es posible reciclar el catalizador MeSO₃H en disolución acuosa en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) en ciclos catalíticos posteriores (Tabla 4.24 y Figura 4.34). Tras 8 horas de reacción la fase orgánica y la fase acuosa se

separan espontáneamente, se decanta ésta última y se recupera entre un 93% y un 96% de la fase acuosa. Aunque el rendimiento es un poco más bajo en los primeros dos ciclos catalíticos, del tercer ciclo al quinto se consigue prácticamente el mismo rendimiento (57%, 54% y 59%, Tabla 4.24, entradas 3–5) que en el estudio de optimización (57%, Tabla 4.23, entrada 4).

Tabla 4.24. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) empleando MeSO_3H como catalizador a 60 °C en una escala de 300 g de 2-metilfurano (**8**)^[a].

Entrada	Ciclo catalítico	FA recuperada [%]	Conversión 8 [%]	Rend. 12 [%]
1	1	93	52	44
2	2	96	57	49
3	3	94	67	57
4	4	94	65	54
5	5	94	76	59

^[a]Condiciones de reacción: Una mezcla de 60 g H_2O y 70 g MeSO_3H se adicionó sobre 300 g de 2-metilfurano (**8**) a temperatura = 60 °C y se agitó mecánicamente durante 8 horas. Al finalizar cada ciclo se recuperó la fase acuosa ácida y se reusó en el ciclo siguiente, añadiendo la cantidad perdida debido a la manipulación.

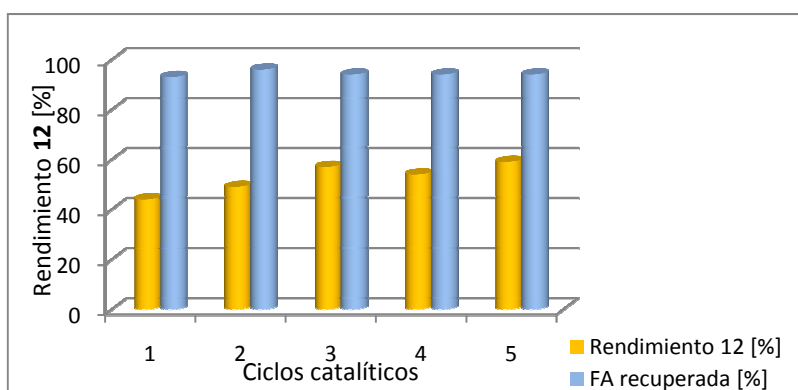


Figura 4.34. Rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) en presencia de 130 g $\text{MeSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ (relación 7 : 6 en peso) como catalizador y cantidad de fase acuosa recuperada (en % en peso) en diferentes reusos en la reacción de trimerización de 300 g 2-metilfurano (**8**).

El empleo de ácido sulfúrico diluido como catalizador en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) ha reportado resultados muy satisfactorios de rendimiento del producto deseado **12**, así como la posibilidad de reciclarlo en múltiples ciclos catalíticos sin necesidad de regenerarlo y sin perder la actividad inicial. Este comportamiento de la fase acuosa simula las ventajas de los catalizadores heterogéneos, que pueden ser reusados en varios ciclos catalíticos sin que ello suponga una pérdida en los rendimientos de los productos de la reacción. Sin embargo, igual que cuando se estudió la reacción de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**), es interesante analizar si es posible llevar a cabo la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) con un catalizador sólido y si éste puede competir con el ácido sulfúrico. Según la literatura, es posible inmovilizar ácido sulfúrico en diferentes soportes, tales como en sílice o carbón activo^[132-134]. Por ello, se decidió estudiar el comportamiento de H₂SO₄ inmovilizado en un soporte para aprovechar los buenos resultados que proporciona este ácido en la reacción así como las ventajas que un material heterogéneo puede ofrecer frente a los materiales solubles.

Como se observa en la Tabla 4.25, la inmovilización de H₂SO₄ sobre sílice (ver apartado 4.4, Procedimientos experimentales) no es un material adecuado para llevar a cabo la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) y obtener el compuesto difuránico **12**. Aunque el material preparado sí es activo en el proceso, nunca se alcanzan los rendimientos obtenidos cuando se emplea el mismo material en fase homogénea, es decir, en estado líquido (Tabla 4.25, entradas 1-5). Como mejor resultado se obtiene un 39% de rendimiento después de una hora de reacción y empleando sólo 0.5 g de catalizador (Tabla 4.25, entrada 4). Sin embargo, con el doble de tiempo y catalizador se obtiene un rendimiento menor (26%) aunque el catalizador haya sido preparado con más cantidad de ácido sulfúrico (Tabla 4.25, entrada 4). Una adición directa de

todos los componentes del catalizador inmovilizado mejora el rendimiento considerablemente a tiempos largos (57% y 48%, entradas 6 y 7, respectivamente).

Tabla 4.25. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) empleando H_2SO_4 inmovilizado como catalizador.^[a]

Entrada	Fase acuosa ^[b] (% peso H_2SO_4)	SiO_2 (35-60 μm) ^[c] [g]	Cat. añadido ^[d] [g]	t ^[e] [h]	Rend. 12 [%]
1	5.0 (24)	10	10	1	26
2	5.0 (24)	10	0.5	1	2
3	5.0 (24)	10	1	2	26
4	5.7 (10)	10	0.5	1	39
5	1.7 (25)	10	5	1	11
6	10 (25)	10	^[f]	22	57
7	5.0 (25)	5	^[f]	22	48

^[a] Condiciones de reacción: 91 g de 2-metilfurano (**8**), temperatura = 60 °C.

^[b] Cantidad de fase acuosa ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) empleada para preparar el catalizador inmovilizado.

^[c] Cantidad de SiO_2 utilizada para preparar el catalizador inmovilizado.

^[d] Cantidad de catalizador inmovilizado añadido en la reacción.

^[e] Tiempo necesario para alcanzar la máxima conversión.

^[f] Se añade la cantidad de fase acuosa y la sílice indicada pero sin inmovilizar previamente el ácido, ambos materiales por separado.

Dado que el rendimiento es muy superior cuando no se inmoviliza el ácido, se concluyó que el ácido sulfúrico soportado no es tan efectivo como en disolución por lo que este método de inmovilización no será de interés para el estudio de reusos de catalizadores.

Como conclusión, en esta reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**), el catalizador más efectivo de los que se han probado es una fase acuosa ácida con ácido sulfúrico. Esta reacción presenta una serie de diferencias respecto a la reacción estudiada en el apartado 4.2.2.1 de este capítulo. En primer lugar, debe adicionarse agua para que la reacción tenga lugar y, su concentración, es muy relevante en el resultado final. Así, una concentración

del ácido de un 24% en la fase acuosa supone un equilibrio óptimo entre la fuerza ácida del ácido sulfúrico y el agente nucleófilo, el agua. Si se disminuye esta relación, es decir, se aumenta la cantidad de agua en esta fase, la fuerza ácida del medio se va debilitando y, como consecuencia, la conversión de 2-metilfurano (**8**) es menor. Sin embargo, si la cantidad de agua es menor a la óptima, se producen reacciones secundarias debido a la falta de este reactivo para acelerar la hidrólisis del anillo furánico. Por otra parte, el empleo de esta segunda fase líquida acuosa con 2-metilfurano (**8**) hidrofóbico implica que el modo de agitación debe ser muy efectivo para que exista el mayor contacto entre las fases. Se ha encontrado que la agitación mecánica es más efectiva que la agitación magnética. Por otra parte, el material ácido MeSO_3H es también un catalizador interesante para esta reacción de trimerización, pero se requiere un estudio más profundo que permita reciclar la fase acuosa como sucede cuando se emplea $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, con una conversión de 2-metilfurano (**8**) más alta.

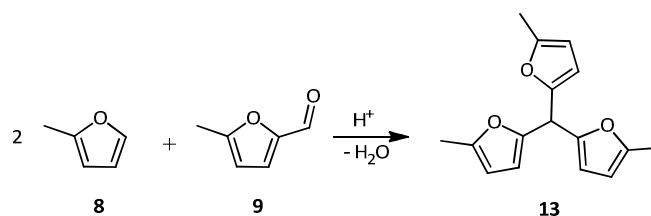
4.2.2.3 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8**) con 5-metilfurfural (**9**)**

En los apartados 4.2.2.1 y 4.2.2.2 los precursores de diesel se sintetizan empezando únicamente a partir de una reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) o a partir de una hidroxialquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). 2-Metilfurano (**8**) deriva de hemicelulosa con un alto contenido en pentosas, como ya se comentó en apartado 4.1.5 de este Capítulo. Sin embargo, los carbohidratos, en la naturaleza, están contenidos en materiales compuestos por celulosa y hemicelulosa. Por ejemplo, las mazorcas de maíz tienen entre un 35% y un 40% de celulosa^[134] y entre un 30% y un 32% de hemicelulosa^[117], mientras que en otros tipos de biomasa tales como la caña de azúcar, el contenido de celulosa y hemicelulosa es de aproximadamente el 40–45% y el 28–30% respectivamente^[135]. Por ello, sería muy interesante diseñar

una versión del “Proceso Sylvan” igual de selectiva que las etapas que se han visto hasta ahora, es decir, un proceso a través del cual es posible obtener diesel de alta calidad empleando materiales de partida que procedan tanto a partir de hemicelulosa como de celulosa para aprovechar al máximo la biomasa en su conjunto.

En este apartado se presentará una versión alternativa del proceso en el cual 2-metilfurano (**8**), obtenido a partir de hemicelulosa, reacciona con 5-metilfurfural (**9**), obtenido a partir de celulosa, según la reacción que se muestra en el Esquema 4.34. Se ha elegido como sustrato derivado de celulosa el aldehído **9** por las ventajas que éste presenta. La reacción de hidroxialquilación/alquilación con 2-metilfurano (**8**) proporciona un precursor oxigenado de diesel con 16 átomos de carbono, por lo que el producto resultante de la hidrodeshidrogenación formaría parte del rango del diesel. Por otra parte, 5-metilfurfural (**9**) tiene un grupo metilo en su posición 5 que la bloquea, al igual que ocurriría en el caso de 2-metilfurano (**8**). Por esta razón, se ha preferido emplear esta estructura en el “Proceso Sylvan” en lugar de moléculas con otras terminaciones, como puede ser 5-hidroximetilfurfural. Se evitan de esta forma moléculas finales más grandes debidas al alargamiento de la cadena por la posición 5.

La estructura del precursor de diesel oxigenado formado a partir de 5-metilfurfural (**9**) difiere de las anteriores por la presencia de un furilo más, es decir, se trata de un trifurilo (**13**, Esquema 4.34).



Esquema 4.34. Síntesis de 2, 2', 2''-metilidenetris[5-metilfurano] (**13**) a partir de la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con 5-metilfurfural (**9**).

El precursor de diesel **13** se sintetizó en presencia de ácido *para*-toluensulfónico y H₂SO₄ como catalizadores. Cuando se utilizó ácido *para*-toluensulfónico como catalizador al 3.7% en peso (respecto a la cantidad máxima de producto) en presencia de una mezcla de 2-metilfurano (**8**) y 5-metilfurfural (**9**) en una relación de molar de 5 : 1, se obtuvo el trifurano **13** con un 90% de rendimiento tras la destilación, mejorando el resultado obtenido con una relación molar de 3.5 : 1 en siete puntos (83%, Tabla 4.26, entrada 1). Se detectó, a su vez, un 2% de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) como impureza (Tabla 4.26, entrada 2). Si el crudo de reacción se filtra a través de un lecho de sílice tras ser eliminado el exceso de 2-metilfurano, se obtiene el producto **13** con un rendimiento del 97% (Tabla 4.26, entrada 3).

En el caso del producto obtenido a partir de la trimerización de 2-metilfurano (**8**), el difurano **12**, se va a demostrar en el apartado 4.2.3.2 de este mismo Capítulo, que la purificación del producto por destilación no es necesaria para llevar a cabo la última etapa del "Proceso Sylvan". La mezcla del producto crudo obtenida durante el proceso de trimerización se puede alimentar directamente al reactor de hidroxidesoxigenación. Este mismo ensayo se estudiará en el apartado 4.2.3.3 con el difurano **13**. Para ello se elimina el exceso de 2-metilfurano (**8**) y el crudo resultante se filtra a través de un

embudo de placa filtrante y sílice (Tabla 4.26, entrada 3). Esta mezcla ya puede alimentar directamente al reactor de hidrodeshidrogenación.

En presencia del segundo catalizador, H₂SO₄ diluido en agua al 24% en peso, es decir, bajo las mismas condiciones que en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**), la cantidad de la cetona **12** obtenida aumenta respecto a reacciones anteriores, como cabría esperar (Tabla 3, entrada 4.26). En este caso se obtiene un 77% del trifurano **13** y un 20% del producto de trimerización **12** (Tabla 4.26, entrada 4).

Tabla 4.26. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y 5-metilfurfural (**9**) en presencia de catalizadores solubles^[a].

Entrada	8 : 9	Cat.	Cat. ^[b]		t [h]	Conv. [%]	Rend. 13	Rend. 13	12 [%]
			% peso				(antes) [%]	(después) [%]	
1	3.5	<i>p</i> -TosOH	3.7		7	90	83	70	-
2	5	<i>p</i> -TosOH	3.7		6	99	90	93	2
3 ^[c]	5	<i>p</i> -TosOH	3.7		6	90	97	-	-
4 ^[d]	5	H ₂ SO ₄ /H ₂ O	161		7	91	77	-	20

^[a] Condiciones de reacción: 160 g o 80.3 g de 5-metilfurfural (**9**) se adicionaron sobre 600 g o 300 g de 2-metilfurano (**8**) en presencia de 13.8 g de ácido *para*-toluensulfónico o 300 g de una disolución acuosa al 25% de ácido sulfúrico, respectivamente con una bomba perfusora a 50 °C de temperatura.

^[b] % en peso, calculado respecto a la cantidad máxima de producto que puede formarse en la reacción.

^[c] Una vez terminada la reacción se separó la fase acuosa de la fase orgánica en un embudo de decantación y se secó esta última con MgSO₄. El crudo resultante se filtró a vacío a través de un lecho de sílice (35-70 μm).

^[d] La velocidad de adición de 5-metilfurfural (**9**) se aumentó al doble para evitar la formación de **12**. La concentración de ácido empleada es del 25% en peso de H₂SO₄ en agua.

Si se examina la distribución de productos en esta reacción de alquilación de 5-metilfurfural (**9**) con 2-metilfurano (**8**) en presencia de H₂SO₄ como catalizador, se observa que esta distribución permanece constante

mientras aún está presente una gran cantidad de 5-metilfurfural (**9**) en el medio de reacción (Figura 4.35). Dado que 2-metilfurano (**8**) se añade en exceso frente al aldehído **9**, una vez éste último se ha consumido a la mitad, el rendimiento de **12** aumenta y disminuye la formación del precursor de 16 átomos de carbono (**13**).

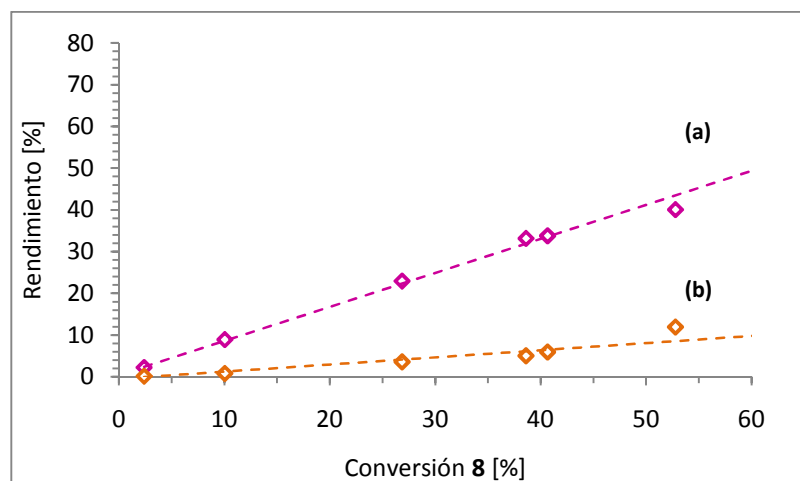


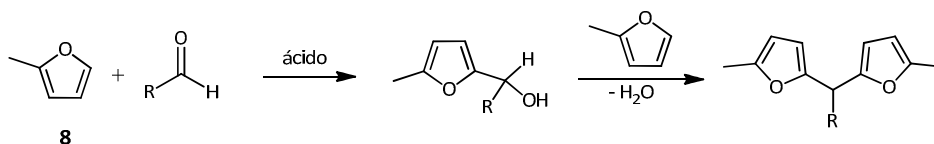
Figura 4.35. Rendimiento de los precursores de diesel **13** (a) y **12** (b) en función de la conversión de 2-metilfurano (**8**) en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 5-metilfurfural (**9**) y 2-metilfurano (**8**) en presencia de H_2SO_4/H_2O como catalizador.

Como conclusión, se puede constatar que es posible obtener un precursor oxigenado de 16 átomos de carbono a partir de dos compuestos furánicos, el furano **8** y el aldehído **9**, en presencia de ácido *para*-toluensulfónico con rendimientos superiores al 90%. En presencia de una disolución acuosa de H_2SO_4 es posible obtener un crudo formado por la mezcla del precursor **13** y el difurano **12**, mezcla que varía en función de la conversión de 2-metilfurano (**8**).

4.2.2.4 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de *Sylvan* (8) con aldehídos alifáticos

En el apartado 4.2.2.1 se ha llevado a cabo un profundo estudio de la reacción de alquilación de 2-metilfurano (8) con butanal (6a) como agente hidroxialquilante para obtener un precursor de diesel difuránico y oxigenado. También se ha analizado la posibilidad de emplear aldehídos procedentes de celulosa, como 5-metilfurfural (9) o la formación *in situ* del aldehído 4-oxopentanal (11) en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (8). En este apartado de la tesis doctoral se evaluarán las posibilidades que tienen otros aldehídos diferentes de butanal (6a) y 5-metilfurfural (9) de ser potenciales compuestos capaces de unir dos moléculas de 2-metilfurano (8), es decir, se obtendrá una visión más general respecto a los requerimientos de esta tercera etapa del “Proceso *Sylvan*” en lo que a compuestos carbonílicos se refiere. Este estudio se completará en el siguiente apartado (4.2.2.5) con la posibilidad de emplear cetonas como compuestos carbonílicos. De ser así, el “Proceso *Sylvan*” para obtener diesel se convierte en una ruta muy flexible que permite adaptarse a diferentes requerimientos.

La diversidad de aldehídos permite determinar el número final de átomos de carbono del alcano del diesel y de esta forma se sintetizarían las fracciones más pesadas o más ligeras en función de las necesidades del momento. En el Esquema 4.35 se representa la estructura del difurano obtenido a partir de aldehídos como agentes alquilantes. Según este esquema, la variación en la cadena R del aldehído implica una modificación en el sustituyente R en el átomo de carbono que sirve de unión entre los dos grupos furánicos.

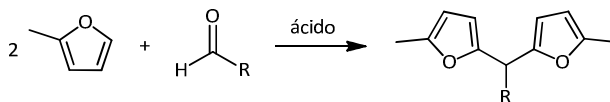


Esquema 4.35. Tercera etapa del “Proceso Sylvan”: hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfuran (**8**) y un compuesto carbonílico en medio ácido para obtener un precursor furánico.

R	
6a	CH ₂ CH ₂ CH ₃
6b	CH ₃
6c	CH ₂ CH ₃
6d	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

Figura 4.36. Serie de aldehídos empleados en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.

Etanal (**6b**), propanal (**6c**), y pentanal (**6d**) fueron elegidos como serie de aldehídos (Figura 4.36) para sintetizar los correspondientes precursores de diesel difuránicos **10b-d** según el Esquema 4.36. Todos los ensayos se llevaron a cabo con ácido *para*-toluensulfónico ya que se vio en los estudios anteriores que es el catalizador más adecuado de todos los probados para llevar a cabo esta reacción de hidroxialquilación.



Esquema 4.36. Síntesis de los correspondientes difurilalcanos a partir de aldehídos. R = CH₃, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)etano (**10b**); R = CH₃CH₂, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)propano (**10c**); R = CH₃CH₂CH₂, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**); R = CH₃CH₂CH₂CH₂, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)pentano (**10d**).

La síntesis de los tres difuranos **10b**, **10c** y **10d** se realizó en una escala de 546 g o 600 g de 2-metilfurano (**8**) que permitió una purificación del producto por destilación. Se observó en todos los casos conversiones y selectividades superiores al 90% en presencia de ácido *para*-toluensulfónico y bajo las mismas condiciones de estudio que en el caso de butanal (**10a**) como aldehído (Tabla 4.27, entradas 1 y 4–6).

Tabla 4.27. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y diferentes aldehídos **6a-d** (relación molar 3.5 : 1 de 2-metilfurano y aldehído)^[a].

Entrada	Aldehído	Catalizador ^[b] [mol%]	Tiempo [h]	Conv. ^[c] [%]	Selectividad [%]		
					10a-d ^[d]	Otros ^[e]	
1	etanal	6b	3.3	4.0	95	92	8
2	etanal	6b	2.8	6.0	82	93	7
3	etanal	6b	2	5.0	68	97	3
4	propanal	6c	2.6	6.0	93	95	5
5	butanal	6a	3.2	6.0	93	95	5
6	pentanal	6d	2.7	7.5	93	94	6

^[a] Condiciones de reacción: 2-metilfurano (**8**) se agitó a 50 °C junto con el catalizador (ácido *para*-toluensulfónico) y el aldehído **6a-d** (relación molar 3.5 : 1 de 2-metilfurano y aldehído) (**8**) : aldehído) adicionado durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 2 horas. Se agitó la mezcla hasta el final de la reacción y se separó y se destiló la fase orgánica a vacío.

^[b] En %molar con respecto al reactivo limitante (aldehído).

^[c] Conversión con respecto al reactivo limitante (aldehído).

^[d] Después de la destilación.

^[e] Residuo de la destilación.

Al igual que ocurre cuando se emplea butanal (**6a**), no es necesario un disolvente diferente a los sustratos para llevar a cabo el proceso. Únicamente 2-metilfurano (**8**) ha sido empleado en un ligero exceso (3.5 equivalentes en vez de 2.0) con el fin de mejorar estos resultados.

Utilizando etanal (**6b**) como aldehído en el “Proceso Sylvan”, se hizo además un estudio del efecto de la cantidad de catalizador en el medio de reacción. Si se emplea un 3.3% en moles de ácido *para*-toluensulfónico (Tabla 4.27, entrada 1), como ya se ha mencionado, se obtiene de nuevo un excelente rendimiento del difurano **10b**, comparable con el obtenido con el butanal, **10a**. No obstante, si este porcentaje en peso de catalizador añadido se disminuye, también lo hace la conversión de **6b** y no se consigue alcanzar los mismos valores de rendimiento de **10b** aunque se alargue también el tiempo de reacción (Tabla 4.27, entradas 2 y 3).

Por tanto, y tal como se refleja a su vez en la Figura 4.37, existe muy poca diferencia en los rendimientos del producto final empleando aldehídos de cadena comprendida entre 2 y 5 átomos de carbono. Por tanto, se puede concluir que es posible reemplazar butanal (**6a**) por otros aldehídos o sus mezclas que pueden proceder de diferentes fuentes de biomasa para llevar a cabo esta primera etapa de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**).

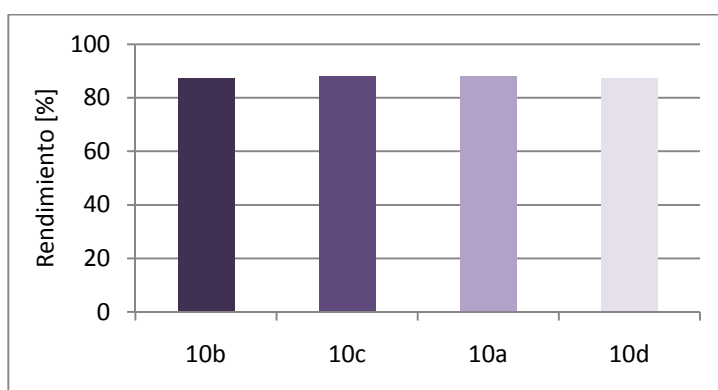
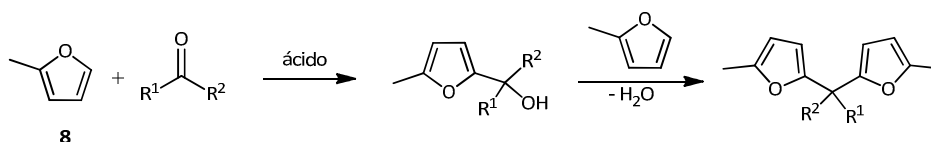


Figura 4.37. Rendimiento del difurilalcano correspondiente en función de la longitud de la cadena en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y diferentes aldehídos.

4.2.2.5 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylan (8) con cetonas

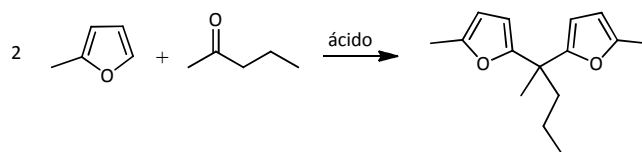
Los aldehídos de 2 a 5 átomos de carbono así como 5-metilfurfural (9) son muy reactivos en el proceso de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano tal como se ha visto hasta ahora (apartados 4.2.2.3 y 4.2.2.4). Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos con estos compuestos, como paso siguiente se decidió probar el “Proceso Sylan” con otro tipo de moléculas con grupos carbonilo en su estructura, las cetonas. El “Proceso Sylan” en presencia de cetonas es el que se muestra en el Esquema 4.37. Como se observa, el precursor formado en este caso contiene dos sustituyentes en el carbono que une los dos anillos furánicos y no uno, como ocurría hasta ahora con los sustratos empleados (R^1 y R^2 en la estructura de la molécula del Esquema 4.37). Estos dos sustituyentes corresponden a las dos cadenas alifáticas a ambos lados del grupo carbonilo de la cetona.



Esquema 4.37. Tercera etapa del “Proceso Sylan”: hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y un compuesto carbonílico en medio ácido para obtener un precursor furánico.

Una cetona que puede ser potencialmente útil en el “Proceso Sylan” es la 2-pentanona (7a). Al igual que el aldehído de referencia escogido, el butanal (6a), 2-pentanona (7a) puede ser obtenida a partir de biomasa, por ejemplo a partir de la hidrogenación de 2-metilfurfural^{[108], [125]} (apartado 4.1.3.5, Esquema 4.15 y apartado 4.1.6, Esquema 4.22. Ésta da lugar a un precursor

oxigenado de diesel de 15 átomos de carbono si se emplea en el “Proceso Sylvan” según la ecuación mostrada en el Esquema 4.38.



Esquema 4.38. Formación de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**14a**) a partir de 2-metilfurano (**8**) y 2-pentanona (**7a**).

Tal como se observa en la Tabla 4.28, una mezcla adecuada de 2-metilfurano (**8**)/ 2-pentanona (**7a**) puede ser convertida en un precursor adecuado de diesel en presencia de un catalizador ácido (ácido *para*-toluensulfónico o H₂SO₄ diluido) bajo las mismas condiciones que los aldehídos, aumentando únicamente la temperatura de reacción a 60 °C (Tabla 4.28, entradas 2 y 4). Sin embargo, ni la conversión (63% y 61%, respectivamente) ni la selectividad (76% y 22%, respectivamente) obtenidas con las cetonas se acercan a los valores encontrados con los aldehídos (> 90% para ambas). Sobre todo, en presencia de una disolución acuosa de H₂SO₄ como catalizador, la selectividad del precursor **14a**^[136] disminuye considerablemente. La razón para ello es que bajo estas condiciones se observa el aumento del producto de trimerización de 2-metilfurano (**8**), compuesto favorecido en medio ácido acuoso con ácido sulfúrico como se discutió en el apartado 4.2.2.2. Con ácido *para*-toluensulfónico también se observa el trímero **12** en mayor cantidad que antes (un 2% con butanal, apartado 4.2.2.1) probablemente debido al tiempo de reacción prolongado (23 horas en vez de 8 horas).

Tabla 4.28. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con 2-pentanona (**7a**)^[a].

Entrada	8 : 7a [mol/mol]	Catalizador ^[b] ([wt%])	T [°C]	t [h]	Conv. [%]	Selectividad ^[c]			
						14a [%]	12 [%]	15 [%]	Otros [%]
1	2 : 1 ^[d]	<i>p</i> -TosOH (1.7)	100 ^[e]	4	77	53	26	4	17
2	2.5 : 1	<i>p</i> -TosOH (3.8)	60	22.5	63	76	11	1	12
3	2.5 : 1	<i>p</i> -TosOH (2.6)	100 ^[e]	3	76	67	15	3	15
4	2.5 : 1	H ₂ SO ₄ (22.4) ^[f]	60	9.5	61	22	46	1	31
5	3 : 1	H ₂ SO ₄ (11.4) ^[f]	100 ^[e]	1	71	14	55	2	29
6	1 : 2	<i>p</i> -TosOH (5.2)	100	1.5	74	75	2	18	5

^[a] Condiciones de reacción: 2-metilfurano (**8**) se agitó junto con el catalizador (ácido *para*-toluensulfónico o H₂SO₄) y 2-pentanona (**7a**).

^[b] En % en peso con respecto al rendimiento teórico de producto.

^[c] Determinado por cromatografía de gases con dodecano como patrón interno.

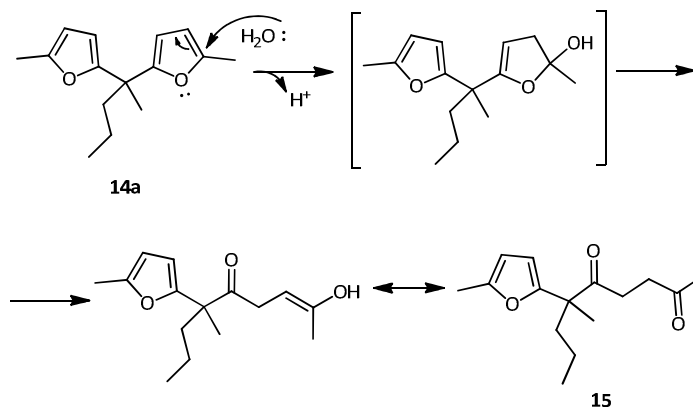
^[d] Se añade MgSO₄ para eliminar el H₂O que se va formando en la reacción. Se añade la cantidad necesaria para eliminar el 50% del H₂O formada, suponiendo que la máxima coordinación del MgSO₄ es de 7 moléculas de H₂O.

^[e] Reacción llevada a cabo en un vaso cerrado a presiones por debajo de 2 bar.

^[f] Cantidad de H₂SO₄ (98%) en % en peso; el ácido se añadió diluido en el doble de cantidad de agua en la entrada 4 y diluida en un 108% en peso en agua (en relación con el ácido) en la entrada 5.

Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor *batch* a una temperatura superior, a 100 °C, y a una presión de 2 bar la conversión aumenta a 77% y 76%, pero estas condiciones más severas afectan negativamente a la selectividad del difurano **14a** que baja a 53% y 67% (Tabla 4.28, entradas 1 y 3). En su lugar, aumentan otros compuestos durante la reacción, entre ellos, de nuevo, el producto de trimerización **12** a 26% y 15%, respectivamente. Sin embargo, se detecta otro compuesto, el producto **15**, con un 4% y 3% de selectividad. Su formación está también favorecida en estas condiciones y por la presencia de agua en el medio de reacción. Se trata de la dicetona que procede de la adición de agua a uno de los anillos furánicos del compuesto **14a** y posterior apertura del anillo en el hemiacetal cíclico, tal como se muestra en

el mecanismo del Esquema 4.39. Dicho mecanismo equivale al comentado en el apartado 4.2.2.2 para el caso de la formación de 4-oxopentanal (**11**) en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**). Tras la hidrólisis de uno de los anillos se forma un enol, que por tautomería cetoenólica da lugar a la dicetona obtenida (**15**).



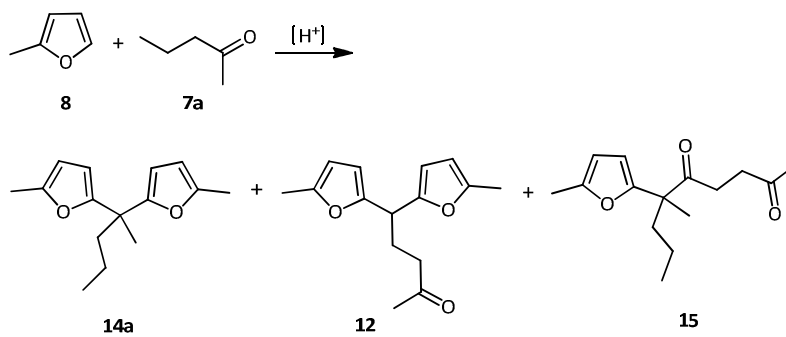
Esquema 4.39. Formación de 6-metil-6-(5-metilfuran)nonano-2,5-diona (**15**) a partir de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**14a**) en medio acuoso ácido.

La formación del compuesto **15**, aunque detectado en cantidades muy bajas, está favorecida a temperaturas altas de reacción (Tabla 4.28, entradas 1, 3 y 6). Se verá en apartados posteriores que cuando esta dicetona **15** es convertida a diesel por hidrodeseoxigenación termina siendo el mismo alcano que se forma a partir de la hidrodeseoxigenación del producto **14a**, por lo que su formación como producto secundario no influye en el rendimiento final del proceso.

Cuando el catalizador ácido *para*-toluensulfónico se reemplaza por H_2SO_4 diluido en el proceso de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con 2-pentanona (**7a**), el difurano **12** es el producto principal^[137] (Tabla 4.28, entradas 4 y 5). Dado que H_2SO_4 resultó ser el catalizador más adecuado para

llevar a cabo la reacción de trimerización de Sylvan, se aumentó la velocidad de adición de la cetona (de 120 mL/h a 240 mL/h) al matraz de reacción que contiene 2-metilfurano (**8**) respecto a ensayos anteriores para intentar disminuir, precisamente, la formación del difurano **12** y favorecer así la del difurano **14a**. No obstante, la formación de **12** es un proceso más favorecido (46% y 55% de selectividad) que **14a** (22% y 14% de selectividad) a la vista de los resultados y es inevitable su formación en presencia de ácido sulfúrico.

En el Esquema 4.40 se reflejan los tres productos mayoritarios formados durante el proceso de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y 2-pentanona (**7a**) cuando se aumenta la temperatura y la presión, es decir, bajo condiciones más severas.



Esquema 4.40. Productos mayoritarios de la alquilación de 2-metilfurano (**8**) con 2-pentanona (**7a**): (**14a**) 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano, (**12**) 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona, (**15**) 6-(5-metil-2-furanyl)-6-metil-2,5-nonanodiona.

En ningún caso se añade una etapa adicional de purificación o separación para poder emplear este difurano en la última etapa del “Proceso Sylvan” que se detallará en el apartado 4.2.3. Simplemente se separan las dos fases y se filtra la fase orgánica por un lecho de sílice.

En el apartado 4.2.2.2 de este capítulo se estudió el efecto del agua en el medio de reacción en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) y se confirmó que el agua formada en la reacción la frenaba. Dado que los resultados obtenidos en el proceso de hidoxialquilación/aquilación de 2-metilfurano (**8**) y 2-pentanona (**7a**) no son satisfactorios, se ensayó si MgSO_4 añadido al matraz de reacción puede actuar como secante para eliminar parte de las moléculas de agua formadas durante el proceso (Tabla 4.28, entrada 1) y así favorecer la reacción. El resultado obtenido no es el esperado ya que los resultados de rendimiento de **7a** continúan siendo muy bajos, siendo éste del 41%.

El mejor resultado obtenido con 2-pentanona (**7a**) es un rendimiento del 56% (Tabla 4.28, entrada 6) y este resultado es considerablemente más bajo que el mejor obtenido con los aldehídos propanal (**6c**) y butanal (**6a**) como agentes alquilantes, que es de un 88% (Tabla 4.27, entradas 4 y 5). Si se representa la evolución con el tiempo del rendimiento de los difuranos **10d** y **14a** (Figura 4.38) obtenidos con pentanal (**6d**) y 2-pentanona (**7a**), respectivamente, se observa que el precursor **10d**, procedente de la condensación de 2-metilfurano (**8**) y el aldehído **6d**, se forma con una velocidad superior al obtenido cuando se emplea como sustrato la cetona **7a** (a una temperatura comparable) además de obtenerse un rendimiento mayor.

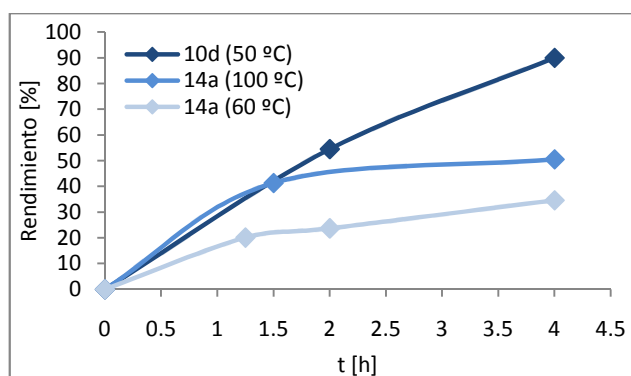
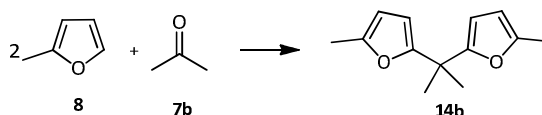


Figura 4.38. Comparación de la evolución del rendimiento con el tiempo de los difuranos **10d** y **7a** con el tiempo en presencia de ácido *para*-toluensulfónico como catalizador a diferentes temperaturas.

El producto **14a** se obtuvo puro a través de una columna cromatográfica sobre gel de sílice, utilizando una mezcla de pentano y éter dietílico como eluyente.

Otra cetona que tiene interés para ser empleada en el “Proceso Sylvan” es acetona (**7b**), de tres átomos de carbono (Esquema 4.41), ya que el número final de átomos de carbono del precursor furánico es de 13. La acetona (**7b**) no puede obtenerse por transformación de biomasa pero existe en abundancia en la industria petroquímica.



Esquema 4.41. Formación de bis(5-metil-2-furanil)propano (**14b**) a partir de 2-metilfurano (**8**) y acetona (**7b**).

Se llevó a cabo la reacción en presencia de ácido *para*-toluensulfónico con diferentes proporciones de 2-metilfurano (**8**) y acetona (**7b**) (Tabla 4.29, entradas 1 y 2) y en ambos casos el rendimiento fue superior al 85%. Con este

catalizador, el rendimiento del producto de trimerización **12** es mínimo, siguiendo el comportamiento de reacciones anteriores. Por tanto, en presencia de ácido *para*-toluensulfónico, los resultados obtenidos con acetona (**7b**) como compuesto carbonílico son similares a los resultados con el correspondiente aldehído de tres átomos de carbonos bajo las mismas condiciones de reacción. En ambos casos el rendimiento del difurano correspondiente es próximo al 90% (Tabla 4.29, entradas 1 y 2).

Tabla 4.29 Reacción de hidroxialquilación/alquilación 2-metilfurano (**8**) con acetona (**7b**) en presencia de ácido *para*-toluensulfónico^[a].

Entrada	Relación 8 : 7b	ρ TosOH ^[b] [%mol]	t [h]	Conv. [%]	Selectividad		
					14b [%]	12 [%]	Otros [%]
1	2.5 : 1	1.4	6	94	94	2	4
2	4.5 : 1	0.8	6	91	93	4	3

^[a] Condiciones de reacción: 2-metilfurano (**8**) y acetona se agitaron con 50mg de ácido *para*-toluensulfónico (**7b**) a una temperatura de 50 °C durante 6h.

^[b] Con respecto al reactivo limitante.

De nuevo, es interesante comparar la evolución de la reacción con el tiempo cuando se emplea el aldehído (**6c**) o la cetona (**7b**) como compuesto carbonílico en la reacción de hidroxialquilación/alquilación. Aunque en ambos casos el resultado es similar a las 6 horas de reacción, la cinética de cada una de ellas refleja un comportamiento diferente. En presencia del aldehído **6c**, la velocidad inicial al producto es superior, confirmando la misma tendencia que se ha detectado en la comparación de pentanal (**6d**) con la cetona 2-pentanona (**7a**).

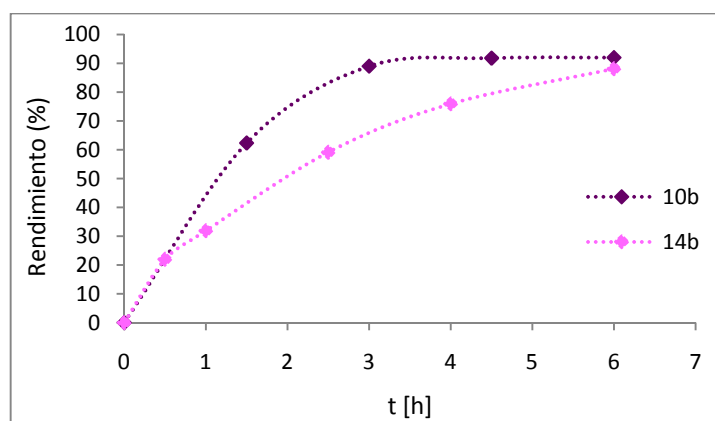


Figura 4.39. Comparación de la evolución del rendimiento de los difuranos **10c** a partir de pentanal (**6d**) y **14b** a partir de 2-pentanona (**7a**) con el tiempo en presencia de ácido *para*-toluensulfónico como catalizador a 50 °C.

Como conclusión, empleando 2-pentanona (**7a**) o acetona (**7b**) se obtienen velocidades iniciales más lentas que con los aldehídos de igual número de átomos de carbono, con pentanal (**6d**) o propanal (**6c**). Esto confirma que los aldehídos son más reactivos que las correspondientes cetonas con igual número de átomos de carbono en la reacción de estudio.

Para aumentar la reactividad de las cetonas en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) se probó la misma reacción bajo condiciones más severas. En los dos casos que se han presentado de cetonas como agente alquilante del “Proceso Sylvan” se demuestra que éstas son menos reactivas que los aldehídos, si bien en el caso de acetona (**7b**) es posible alcanzar también altos rendimientos. En el caso de 2-pentanona (**7a**) la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**) puede convertirse en la reacción principal dependiendo de las condiciones. Para profundizar en el comportamiento de las cetonas como sustratos de la reacción de estudio y en la búsqueda de catalizadores más selectivos, se aumentó la temperatura hasta 60

°C, valor por debajo del punto de ebullición del 2-metilfurano (**8**, 63–66 °C), y se empleó ácido metilsulfónico (MeSO₃H) como catalizador ácido.

Los resultados varían en función de la cetona empleada, acetona (**7b**) o 2-pentanona (**7a**) (Tabla 4.30). Cuando se emplea acetona (**7b**) se confirma la fuerza ácida de MeSO₃H, pues la conversión de ésta es prácticamente completa bajo las condiciones de estudio (Tabla 4.30, entradas 1 y 2). Sin embargo, la selectividad hacia el difurano correspondiente (**14b**) disminuye respecto al empleo de ácido *para*-toluensulfónico como catalizador de >90% a alrededor de un 20% (Tabla 4.30, entradas 1 y 2 y Tabla 4.29, entradas 1 y 2). MeSO₃H tampoco es un catalizador adecuado obtener el difurano **14a** ya que la formación del producto de trimerización **12** está favorecido frente a la del difurano **14a** (Tabla 4.30, entradas 3 y 4). La mayor selectividad es de un 40% (entrada 3).

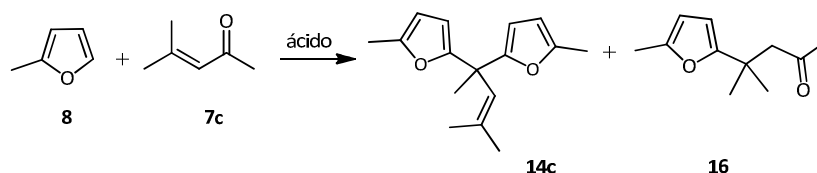
Tabla 4.30. Reacción de 2-metilfurano (**8**) con acetona (**7b**) o 2-pentanona (**7a**) en presencia ácido metilsulfónico como catalizador^[a].

Entrada	Cetona	8 : cetona	MeSO ₃ H [%] peso	t [h]	Conv. [%]	Selectividad		
						12 [%]	14a-14b [%]	Otros [%]
1	acetona (7b)	3 : 1	24	6	>99	20	76	4
2	acetona (7b)	2.5 : 1	26	6	85	18	81	1
3	2-pentanona (7a)	3 : 1	22	6	73	48	40	12
4	2-pentanona (7a)	2.5 : 1	23	6	20	76	23	1

^[a] Condiciones de reacción: 2-metilfurano (**8**) se agitó con acetona (**7b**) o 2-pentanona (**7a**) y una disolución de MeSO₃H/H₂O a una temperatura de 60 °C durante 6 h.

De los ensayos realizados anteriormente con ambas cetonas se concluyó que existen diferencias significativas entre la reactividad de éstas y la de los aldehídos en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**). En este apartado se evaluará el comportamiento de cetonas α , β -insaturadas. Se empleó la cetona 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**, óxido de

mesitilo) como sustrato modelo. El proceso se muestra en el Esquema 4.42. Este tipo de sustratos puede reaccionar igual que las cetonas y formar un precursor como **14c** (Esquema 4.42). Sin embargo, también puede ser alquilado el doble enlace para dar una cetona con un grupo furano como la cetona **16**^[139]. Además se puede esperar que este producto **16**, una cetona no conjugada, reaccione como las cetonas estudiadas anteriormente y se formen productos con tres moléculas de 2-metilfurano (**8**) incorporadas.



Esquema 4.42. Formación de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)-2-metil-2-buteno (**14c**) y 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**16**) a partir de 2-metilfurano (**8**) y 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**).

Si 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**) reacciona con 2-metilfurano (**8**) el principal producto observado en este caso es la cetona **16** del Esquema 4.42 (Tabla 4.31, entradas 1-4). Ésta se forma a través de una adición tipo Michael de 2-metilfurano (**8**) y la cetona **7c**, lo que indica que la posición 4 es más reactiva que el átomo de carbono del grupo carbonilo en una cetona α , β -insaturada^[138].

Tabla 4.31. Reacción del 2-metilfurano (**8**) con 4-metil-3-penten-2-ona (óxido de mesitilo; **7c**) en una relación 1 : 1 molar en presencia de *p*-TosOH, H₂SO₄ o HCl 37% como catalizador^[a].

Entrada	Catalizador ^[b] [% peso]	T [°C]	t [h]	Conv. [%]	Selectividad ^[c]					
					16 [%]	17 [%]	12 [%]	14b [%]	7c + H ₂ O ^[f] [%]	Otros [%]
1	<i>p</i> -TosOH (1.6)	30	24	45	89	2	0	0	-	9
2	<i>p</i> -TosOH (1.6)	60	7	60	80	7	0	4	-	9 ^[d]
3	<i>p</i> -TosOH (1.4)	60	24	71	80	6	6	6	-	2
4	H ₂ SO ₄ (24) ^[e]	30	24	46	30	2	43	12	-	13
5	H ₂ SO ₄ (24) ^[e]	60	6	54	8	3	58	25	-	6
6	HCl (29)	60	1	84	9	28	-	-	20	43
7	HCl (29)	40	3	87	7	36	-	-	15	42
8	HCl (29)	25	5	89	6	54	-	-	16	24

^[a] Condiciones de reacción: 1.50 g 2-metilfurano (**8**), 1.80 g 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**) (relación molar 1:1), 50 mg ácido *p*-TosOH, 3.30 g H₂SO₄/H₂O o 0.8 mL HCl, 200 mg dodecano. La entrada 2 se llevó a cabo a gran escala bajo las condiciones indicadas en el apartado 4.4.3.5, empleando cantidades 240 veces superiores a la entrada 1.

^[b] En % en peso con respecto al rendimiento teórico del producto.

^[c] Determinado por cromatografía de gases.

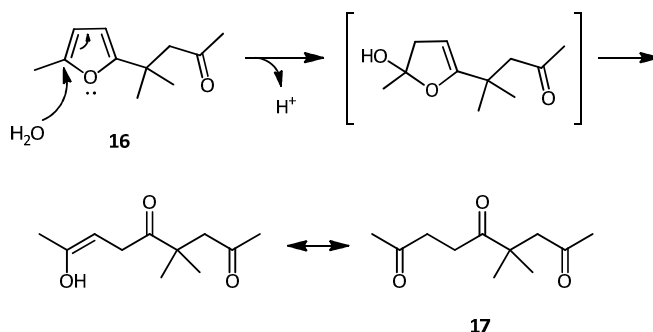
^[d] Aproximadamente un tercio de esta cantidad es el producto de la triple hidroxialquilación/alquilación de la alcanona **7c** con 2-metilfurano (**8**).

^[e] Cantidad de H₂SO₄ en % en peso; el ácido se empleó en una dilución con el triple de agua [g/g].

^[f] Producto resultante de la adición de agua a la alquenona **7c**: 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona.

La selectividad a la cetona **16** es algo inferior al 90% a bajas conversiones (45%) de la cetona **7c** (Tabla 4.31, entrada 1). Aumentando la temperatura de reacción mejora la conversión del compuesto carbonílico **7c** pero la selectividad de **16** se ve perjudicada, disminuyendo bajo estas condiciones hasta un 80% (Tabla 4.31, entradas 2 y 3). El principal producto secundario es, en ambos casos, la tricetona **17**^[137] (Esquema 4.43) (Tabla 4.31, entradas 1–3). La tricetona **17** es el producto resultante de la adición de una molécula de agua al anillo furánico (como ya se ha comentado) del producto principal **16** y posterior apertura de éste, tal como se describió para el

compuesto **15**, formado a partir de 2-metilfurano (**8**) y 2-pentanona (**7a**; Esquema 4.43).

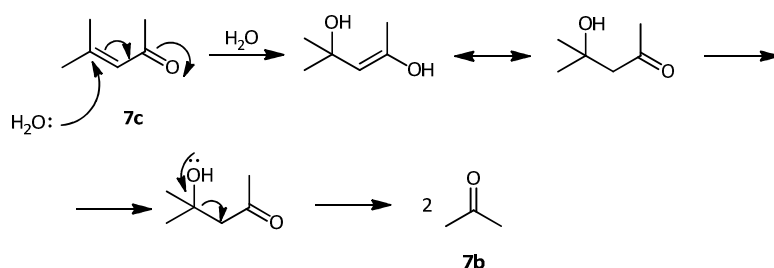


Esquema 4.43. Mecanismo de formación de la tricetona **17** a partir de la cetona **16**.

En otras condiciones se observa la tricetona **17** como compuesto principal a partir de 2-metilfurano (**8**) y óxido de mesitilo (**7c**). Para ello debe llevarse a cabo la reacción en presencia de HCl como catalizador. Empleando este ácido se llega a obtener la tricetona **17** hasta con una selectividad del 54% a una conversión del 89% (Tabla 4.31, entradas 6–8). Para confirmar que la tricetona **17** se forma a partir de la cetona **16** por el mecanismo descrito en el Esquema 4.43, se trató esta cetona **16** con ácido clorhídrico diluido. En este caso también se observó la tricetona **17** apoyando el mecanismo de formación propuesto.

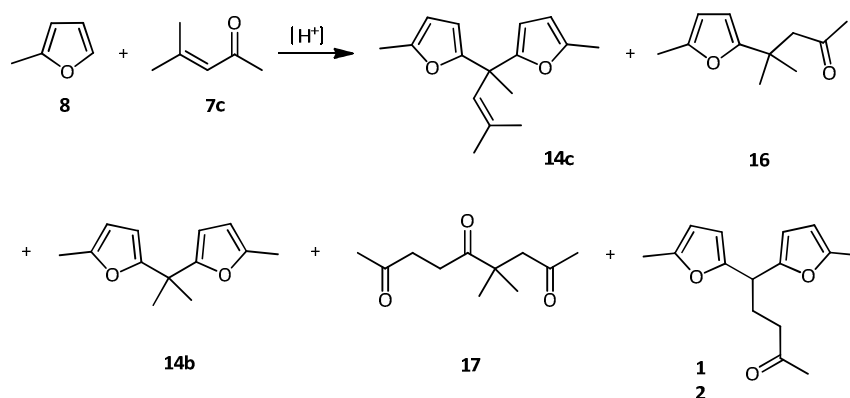
Si se reemplaza el ácido *para*-toluensulfónico por H_2SO_4 diluido se obtuvo, de nuevo, el trímero de 2-metilfurano (**12**) como principal producto con selectividades del 43% y del 58% a conversiones de alrededor del 50%, (Tabla 4.31, entradas 4 y 5). Bajo estas condiciones se observa también el producto secundario **14b** que se sintetizó anteriormente a partir de 2-metilfurano (**8**) y acetona (**7b**). Para explicar la presencia de este último compuesto se asume que, bajo las condiciones acuosas ácidas en las que se

trabaja, una reacción retroaldólica debe tener lugar y la cetona insaturada **7c** se transforma en dos moles de acetona (**7b**) (Esquema 4.44). La autenticidad del compuesto que se ha sintetizado (**14b**) y discutido en este mismo apartado se comprueba con el tiempo de retención en cromatografía de gases así como el espectro de masas, que son idénticos en ambos casos. Otro indicio para la reacción retroaldólica es la formación del compuesto resultante de la adición de una molécula de agua a la cetona **7c**. Este producto es el mismo que se obtiene por adición aldólica de acetona consigo misma. Todos estos resultados indican que bajo las condiciones de reacción, se forma acetona (**7b**) mediante una reacción retroaldólica según el esquema Esquema 4.44 y por hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con ella producto **14b** en la reacción de estudio.



Esquema 4.44. Producto resultante de la adición de agua a la alquenona **7c** y su transformación a dos moléculas de acetona (**7b**).

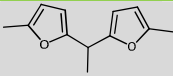
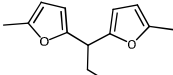
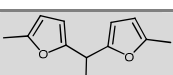

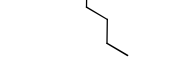
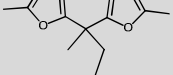
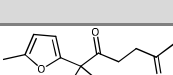

En resumen, en la etapa de la hidroxialquilación/alquilación en presencia de oxido de mesitilo (**7c**) se obtienen diferentes productos mayoritarios en función de las condiciones en las que se trabaja. Todos los posibles productos observados son los que se muestran en el Esquema 4.45.



Esquema 4.45. Productos observados en la reacción de 2-metilfurano (**8**) con 4-metilpent-4-en-2-ona (óxido de mesitilo; **7c**) bajo condiciones ácidas.

El exceso de 2-metilfurano (**8**) empleado en algunas de las reacciones se eliminó por destilación a vacío de la fase orgánica del crudo de reacción. Continuando la destilación se obtuvieron los productos de las reacciones de hidroxialquilación/alquilación en su forma pura para caracterizarlos por resonancia magnética nuclear. Se emplea para ello un sistema de destilación con columna Vigreux acoplado a una trampa con nitrógeno líquido para recuperar los compuestos más volátiles y cerrar el balance de masas global. Los rendimientos obtenidos y algunas propiedades físicas de los productos preparados se resumen en la Tabla 4.32.

Tabla 4.32. Características de los difurilalcanos obtenidos en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con diferentes aldehídos y cetonas.

Prod.	Fórmula	Aspecto	Pureza [%]	T eb. [°C]	P [Pa]	g (mol)	Rend. [%]	Res. [g]
10b		Líquido incoloro	99	90-104	$8 \cdot 10^2$	344 (1.81)	87	9.02
10c		Líquido incoloro	99	99	$6 \cdot 10^2$	341 (1.67)	88	19.5
10a		Líquido incoloro	99	100	$7 \cdot 10^2$	365 (1.67)	88	0.4
10d		Líquido incoloro	99	103	$3 \cdot 10^2$	382 (1.64)	87	25.7
14a ^[a]		Líquido incoloro	99	114	$6 \cdot 10^2$	259 (1.1)	46	13.2
15		Líquido incoloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14b		Líquido incoloro	99	80	$4 \cdot 10^2$	376 (1.84)	69	7.7
16		Líquido incoloro	99	86	$2 \cdot 10^2$	422 (2.10)	56	41.6

^[a] No se purificó el producto por destilación, sino por cromatografía en columna con gel de sílice.

4.2.2.6 Discusión de resultados

Comparación de los ácidos líquidos o solubles

Se han probado cuatro catalizadores ácidos solubles en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y compuestos carbonílicos: ácido *para*-toluensulfónico, H_2SO_4 diluido, HCl y MeSO_3H diluido. El material más adecuado para llevar a cabo esta tercera etapa del “Proceso Sylvan” para obtener un precursor furánico oxigenado debe seleccionarse en función del compuesto carbonílico elegido en cada caso, y se ha concluido que esta selección depende del mecanismo por el cual se forma dicho precursor. Mientras que en la reacción de trimerización de Sylvan sin compuesto carbonílico adicionado el material líquido idóneo es una disolución de H_2SO_4 en agua, para llevar a cabo la misma reacción en presencia de un compuesto carbonílico no formado *in situ*, es el ácido orgánico *para*-toluensulfónico el mejor catalizador.

La formación del difurano **12** requiere la presencia de agua en el medio (Esquema 4.33). Por ello, una disolución al 24% en peso de H_2SO_4 en agua es una mezcla adecuada para el proceso de trimerización. Éste no es un catalizador considerado “verde”. Sin embargo, esta etapa en presencia del ácido inorgánico se beneficia de las propiedades que presentan los materiales heterogéneos porque se separa espontáneamente de la fase orgánica que se necesita para seguir el proceso. Por ello, la disolución de H_2SO_4 en agua puede ser reciclada en posteriores ciclos catalíticos en la trimerización de 2-metilfurano (**8**). Además, no se disminuye la actividad del ácido porque no se forma agua en el proceso de trimerización. Esto se puede observar en el mecanismo de formación de la cetona **12**: aunque es necesaria la presencia de agua, el balance neto en el proceso completo es nulo. Cada molécula de agua liberada en la etapa de alquilación reemplaza a una molécula de agua

consumida anteriormente para la hidrólisis inicial de 2-metilfurano (**8**) para formar el aldehído **11** (Esquema 4.33). Esta hipótesis queda confirmada con los resultados obtenidos en los reusos del ácido sulfúrico.

La presencia de esta misma disolución de ácido sulfúrico en la etapa de hidroxialquilación/alquilación con otros compuestos carbonílicos favorece siempre la formación de **12** en detrimento del correspondiente difurilalcano. En presencia de otros aldehídos y cetonas es el ácido *para*-toluensulfónico el catalizador más selectivo. En todos los casos, además, los resultados obtenidos bajo las condiciones de reacción seleccionadas son muy superiores a los consultados en la literatura^[139]. Así, los rendimientos de los difuranos **10b**, **10c** y **10d** son superiores al 90% bajo las condiciones de estudio, valor muy superior al 60% descrito en la bibliografía en estudios en presencia de HCl como catalizador^{[139], [140]}. El menor rendimiento en la reacción se obtiene también cuando la longitud de la cadena del compuesto carbonílico es menor, si bien el efecto no es tan acusado como ocurre cuando se emplea HCl como catalizador, tal como se describe en la literatura. En este último caso, los rendimientos son del 73% empleando butanal (**6a**) como agente alquilante de 2-metilfurano (**8**), mientras que en nuestro caso, empleando ácido *para*-toluensulfónico e incrementando la temperatura a 50 °C, se alcanza el 88% de rendimiento después de la destilación^[140].

En la etapa de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y compuestos carbonílicos en presencia de un mismo catalizador hay que considerar también la naturaleza del grupo carbonilo en cada caso, es decir, si se trata de un aldehído o una cetona. Los resultados varían mucho en función del agente alquilante pues en presencia de cetonas el tiempo de reacción o la temperatura deben aumentarse para obtener unos valores de rendimientos de difurilalcanos comparables a los obtenidos en presencia de aldehídos. Aún así,

bajo estas condiciones más drásticas nunca se superan los resultados obtenidos con los aldehídos. Para explicar esta diferencia de reactividad entre los dos grupos funcionales, es decir, entre aldehídos y cetonas de igual longitud de cadena, deben considerarse las características químicas de cada uno de los grupos. La cetona tiene en posiciones α grupos dadores de densidad de carga por efecto inductivo, por lo que la polarización del enlace carbonilo no es tan acusada como en aldehídos. La electrofilia del carbono es, por tanto, también menor. El mayor carácter positivo del carbono del grupo carbonílico en los aldehídos es el responsable de que la alquilación esté más favorecida en este caso^[141] (Figura 4.40).

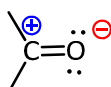


Figura 4.40. Polarización del enlace carbonilo.

En el caso de la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y 5-metifurfural (**9**) se observan los mismos efectos en la selectividad del proceso cuando se usan los diferentes catalizadores. De nuevo, los ácidos Brønsted ácido *para*-toluensulfónico y H_2SO_4 diluido son efectivos en el proceso, si bien empleando el ácido orgánico se obtiene el precursor **13** como producto mayoritario mientras que el H_2SO_4 también convierte parte del 2-metilfurano (**8**) en el producto resultante de la trimerización, el difurano **12**.

En todos los casos, sin embargo, el difurano **12** obtenido a partir de la trimerización de 2-metilfurano (**8**) no supone, *a priori*, un inconveniente como subproducto, ya que éste también puede hidrodeseoxigenarse para obtener diesel de alta calidad y la mezcla del difurano **12** con precursores obtenidos con otros aldehídos también será válida, como se verá en apartados posteriores.

En ninguna etapa de hidroxialquilación/alquilación se requiere algún tipo de disolvente orgánico adicional diferente al propio 2-metilfurano (**8**) en presencia de los materiales solubles probados. Además, el uso de catalizadores ácidos Brønsted es más económico que emplear ácidos de Lewis, como puede ser AuCl_3 ^{[142], [143]}.

Comparación de los catalizadores heterogéneos

El mejor catalizador soluble o líquido para la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) en presencia de compuestos carbonílicos es el ácido *para*-toluensulfónico excepto cuando el objetivo es obtener el difurano **12**. En este caso es H_2SO_4 diluido el que mejores resultados ha reportado.

Con materiales sólidos insolubles se ha llevado a cabo un estudio en la reacción test de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con butanal (**6a**). Este resultado debe poder extenderse al resto de compuestos carbonílicos, a la vista de los resultados obtenidos en presencia de materiales solubles o líquidos. Una excepción es la reacción de trimerización de Sylvan (**12**). Ésta necesita la adición de agua para la formación del aldehído **11** pero la presencia de agua también hace disminuir la fortaleza ácida de los centros activos de los catalizadores heterogéneos debido a su adsorción sobre dichos centros. Por ello, un catalizador heterogéneo en la reacción de trimerización de Sylvan no debe ser efectivo.

Si se intenta inmovilizar H_2SO_4 sobre partículas de SiO_2 (ácido con el que se obtiene **11** con un alto rendimientos) se observa que no se reproducen los valores obtenidos con el material soluble. En este caso, un motivo por el que no se alcance el valor del 75% de rendimiento obtenido cuando no se añade soporte puede ser debido al menor contacto que existe entre las moléculas de

2-metilfurano (**8**) y la disolución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ en presencia de partículas de SiO_2 en el interior del matraz de reacción.

Para el resto de compuestos carbonílicos diferentes de 4-oxopentanal (**11**) también es necesario tener en cuenta la presencia de agua en el medio de reacción, si bien, en este caso, por motivos diferentes. En la reacción de hidroxialquilación/alquilación con cetonas y aldehídos se forma una molécula de agua por cada molécula de aldehído consumido. Esta dilución del medio de reacción perjudica la actividad de muchos materiales heterogéneos, efecto que se aprecia claramente cuando se emplea el material mesoporoso MCM-41. Este catalizador heterogéneo se caracteriza por no ser cristalino y, como cualquier material amorfo, la fuerza ácida de sus centros activos es menor que en materiales cristalinos. Por el contrario, en un material cristalino, por ejemplo en zeolitas, las posiciones de los centros activos se encuentran expuestas sobre las paredes internas de los canales, siendo accesibles a los sustratos que participan en la reacción, es decir, la acidez es mayor al encontrarse los átomos de silicio y aluminio en posiciones cristalinas.

No obstante, sí se han conseguido resultados muy favorables en presencia de otros materiales sólidos insolubles, siendo los más prometedores los ensayos con resinas.

La resina con la que mejores resultados se han obtenido en esta tercera etapa del "Proceso Sylvan" con butanal (**6a**) es Amberlyst-15, aumentando el rendimiento del difurano **10a** al disminuir el tamaño de partícula hasta 0.2–0.4 mm. Los resultados de rendimiento de **10a** pueden ser mejorados hasta un 10% cuando se elimina el agua del medio de reacción. De la Tabla 4.11 puede concluirse que la capacidad de retención de agua de la resina no es un factor concluyente que defina el resultado final, ya que la resina Dowex 50WX-8 y

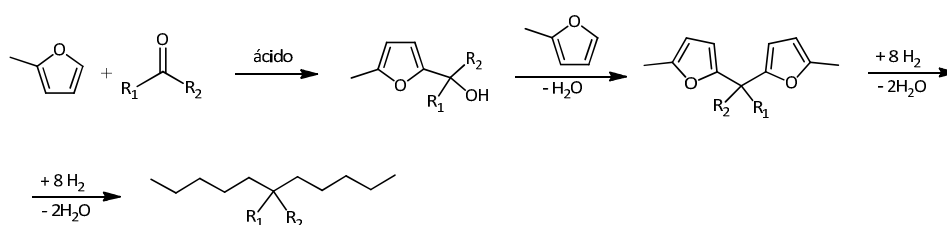
Amberlyst-15 poseen similares capacidades pero los resultados obtenidos son muy diferentes. Sin embargo, sí se observa que la textura ejerce influencia sobre la cinética de la reacción (Figura 4.27). La estructura macrorreticular de la resina Amberlyst-15 es más efectiva para el proceso de estudio que la textura gel de las resinas Dowex. De estas últimas, un grado de entrecruzamiento de la resina del 4% es el valor óptimo.

En el caso de las zeolitas USY y BETA los valores de rendimiento no son tan favorables como en el caso anterior y dependen de la relación Si/Al en la red, es decir, de la fortaleza y el número de centros ácidos presentes. En general, el rendimiento del difurilalcano **10a** aumenta cuando lo hace la fortaleza de los centros ácidos presentes en el material heterogéneo, es decir, al disminuir la cantidad de aluminio de la red. Este resultado no es en absoluto sorprendente si se tienen en cuenta los resultados de la literatura de hidroxialquilación de anisol empleando zeolitas como catalizadores^[144], que muestran un incremento de la actividad cuando la relación Si/Al en la zeolita es también mayor. Si bien, para la reacción de hidroxialquilación de butanal el rendimiento hacia el difurano **10a** aumenta con la relación Si/Al hasta alcanzar un máximo del 53% disminuyendo para relaciones superiores. Por tanto, puede concluirse que es necesaria una fuerza ácida elevada para llevar a cabo la reacción (tal como se había previsto con los catalizadores homogéneos) pero existe un máximo donde el rendimiento se ve perjudicado.

4.2.3 Reacción de hidroxialquilación del precursor furánico

La cuarta etapa del “Proceso Sylvan” consiste en una hidroxialquilación completa del precursor furánico obtenido en la tercera etapa de hidroxialquilación/alquilación de este proceso (Esquema 4.46). Al finalizar esta última etapa debe obtenerse un alcano saturado y con una o dos

ramificaciones. Este alcano, según el Esquema 4.46, mantiene además el número de átomos de carbono del precursor oxigenado de la tercera etapa, por lo que se habría diseñado un proceso que permite obtener alcanos con un número de átomos de carbono comprendido entre 12 y 16 y que pueden ser empleados como combustible diesel. Según el Esquema 4.46, el único subproducto que se obtendría en esta segunda etapa es H₂O. Esta hidrodesoxigenación, a diferencia de la tercera etapa del proceso en la que se utiliza un reactor *batch*, se lleva a cabo en un reactor de flujo continuo de lecho fijo en el que se alimenta directamente el precursor correspondiente y en ausencia de cualquier disolvente. Las dos últimas etapas del “Proceso Sylvan” se muestran en el Esquema 4.46.

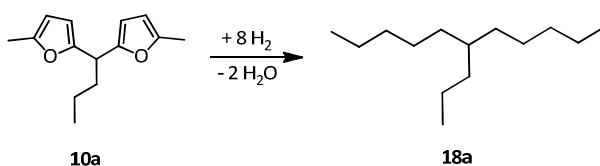


Esquema 4.46. “Proceso Sylvan” para la transformación de biomasa en diesel.

La elección del catalizador de hidrodesoxigenación debe ser tal que favorezca la eliminación de los oxígenos de la estructura furánica en forma de agua pero, en ningún caso, la hidrogenólisis de los enlaces C–C para mantener la estructura del difurano. A su vez, debe favorecer la hidrogenación completa de los dobles enlaces de los anillos del precursor, tal como se discutirá en los apartados siguientes.

4.2.3.1 Hidrodesoxigenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a)

Al igual que se hizo en el apartado 4.2.2.1 para seleccionar el catalizador más adecuado para llevar a cabo la tercera etapa del “Proceso Sylvan” y determinar las condiciones óptimas de la hidroxialquilación/alquilación, se eligió el precursor **10a** como molécula test para determinar las condiciones de reacción de esta cuarta etapa de hidrodesoxigenación. La reacción química que tiene lugar es la que se muestra en el Esquema 4.47. Según esta ecuación, son necesarias 8 moléculas de hidrógeno para hidrodesoxigenar completamente el difurano **10a**, eliminando 2 moléculas de H₂O por cada molécula de alcano formada.



Esquema 4.47. Hidrodesoxigenación del precursor **10a** para formar 6-propilundecano (**18a**).

Se realizaron diferentes ensayos preliminares con el difurano **10a** para establecer las condiciones de reacción (Tabla 4.33). A la salida del reactor, cuyas condiciones de reacción se detallarán a continuación, se obtiene, a temperatura ambiente, un líquido que se separa inmediatamente en una fase acuosa y una fase orgánica. Los productos de esta fase orgánica se analizaron por cromatografía de gases y espectroscopía de gases-masas para identificarlos y monitorizarlos. También se llevaron a cabo análisis de gases en dos dimensiones de la fase orgánica recogida para determinar la distribución de compuestos oxigenados, la fracción de alcanos o los compuestos aromáticos. Asimismo se analizaron los productos de bajo peso molecular en fase gas

formados mediante cromatografía de gases con un equipo RGA (*Refinery Gas Analyzer*), equipado con tres detectores independientes: dos detectores TCD y un detector FID. En un detector TCD se detecta el H₂, en un segundo TCD los gases permanentes CO₂, H₂S, O₂, N₂ y CO y en el detector FID los hidrocarburos ligeros desde C₃ hasta C₆.

6-Propilundecano (**18a**) es el compuesto esperado para la hidrogenación del difurano **10a**. Éste corresponde al alcano generado por hidrogenación completa de todos los enlaces insaturados del difurano **10a** e hidrogenólisis también completa de todos los enlaces carbono-oxígeno, como se muestra en el Esquema 4.47. Por tanto, para que ambos procesos tengan lugar debe emplearse un catalizador bifuncional^[145] que contenga tanto centros metálicos como centros ácidos. Los centros ácidos serán los responsables de la rotura de los enlaces C–O, eliminando una molécula de agua, mientras que los centros metálicos producen la hidrogenación de la molécula.

Según la Tabla 4.33, el mejor catalizador para obtener el alcano **18a** a partir del difurilalcano **10a** debe estar formado por Pt (3% en peso) sobre un soporte de C y Al₂O₃ en proporciones del 80% y 20% respectivamente (Tabla 4.33, entrada 6). Bajo estas condiciones se obtiene una fase orgánica líquida formada por una mezcla de alcanos, de los cuales el 95% están comprendidos dentro del rango del diesel, y el alcano **18a** con un 68% de selectividad. Este último se caracterizó por ¹H y ¹³C RMN después de ser purificado por destilación.

El segundo alcano más abundante detectado cuando se emplea este catalizador es *n*-nonano (**19**; Tabla 4.33, entrada 6) en una proporción del 17%. Durante esta hidrogenación ocurren otras fragmentaciones minoritarias e isomerizaciones dando lugar a otros hidrocarburos con fórmula molecular

$C_{12}H_{26}$ y $C_{14}H_{28}$ (Tabla 4.33, entrada 6). El mecanismo de formación de todos estos compuestos se discutirá en el apartado 4.2.3.4. El tiempo de contacto (W/F, definido como peso de catalizador/alimentación pasada por hora) debe ser, además, suficientemente largo para evitar los derivados oxigenados en el producto final, es decir, para conseguir una hidrogenación completa. Por ejemplo, cuando se disminuye el tiempo de contacto W/F de 0.55 h a 0.33 h cantidades significativas de compuestos oxigenados se observaron y la selectividad hacia el alcano deseado se redujo (Tabla 4.33, entradas 4–6).

Tabla 4.33. Hidrodesoxigenación catalítica de 1,1-bi(2-metilfurano)butano (**10a**) en un reactor de flujo continuo de lecho fijo^[a].

Entrada	Composición del catalizador ^[b]					Alimentación [g]	P ^[c] _(H₂) [bar]	W/F ^[d] [min]	Distribución de productos ^[e]						
	Pt [%]	Pd [%]	C [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Na ₂ O [%]				n-C ₉ H ₂₀ [%]	C ₁₂ H ₂₆ ^[f] [%]	C ₁₄ H ₃₀ ^[g] [%]	C ₁₄ H ₂₈ ^[h] [%]	Alcanos [%]	Oxigenados [%]	Otros [%]
1	3	0	97	0	0	50.5	40-50	20	13	3	53	4	73	15	12
2	3	0	0	97	0.03	13.9	25	20	10	1	32	^[i]	43	^[i]	57
3	0	3	97	0	0	15.2	50	20	4	0	14	3	21	50	30
4	3	0	84	13	0.1	51.8	25-50	20	13	4	57	4	78	12	10
5	3	0	81	16	0.03	55.2	25	20	9	3	55	8	75	17	8
6	3	0	78	19	0.3	113	50	33	17	2	68	8	95	1	5

^[a] Condiciones de reacción: la alimentación se pasó a la velocidad indicada a una temperatura de 350 °C y un flujo de hidrógeno de 450 mL/min.

^[b] Se emplearon 5.0 g de catalizador en la entrada 6 y 3.0 g para las demás reacciones.

^[c] Se pasó un flujo de hidrógeno de 450 mL/min junto con el sustrato.

^[d] Tiempo de contacto calculado como relación entre la cantidad de catalizador (g) y la velocidad de alimentación (g h⁻¹).

^[e] Distribución de productos de la fase líquida orgánica recuperada; la conversión fue completa en todos los casos.

^[f] 4-propilnonano; identificado mediante cromatografía de gases-masas.

^[g] 6-propilundecano; identificado mediante espectroscopía ¹³C-RMN.

^[h] Isómeros de alcanos monocíclicos C₁₄; identificados mediante cromatografía de gases-masas.

^[i] Resultados incluidos en la columna "Otros" debido a solapamiento de la señal.

El crudo de la mezcla de reacción de la Tabla 4.33, entrada 1, se destiló y se obtuvo una fracción con un 74% de 6-propilundecano (**18a**) (92 °C, 7.0 HPa). Una purificación posterior mediante columna cromatográfica se consideró adecuada para confirmar la estructura por espectroscopía ^{13}C RMN.

De los resultados obtenidos y reflejados en la Tabla 4.33 se extraen otras conclusiones muy interesantes para establecer el catalizador óptimo de la reacción. Entre ellas cabe destacar la importancia de la fuerza ácida del soporte del catalizador, que viene dada por la cantidad de Al_2O_3 presente en éste y de sus propiedades. El tipo de soporte viene determinado por el mecanismo por el cual transcurre la hidrogenación. Para obtener el alcano final es necesario hidrogenar cuatro dobles enlaces C=C, la hidrogenólisis de dos enlaces C-O y la deshidratación de dos dioles. En principio, cabe suponer que el precursor del alcano final es un alcohol, por lo que para eliminar el agua formada debe utilizarse un catalizador del tipo Al_2O_3 . No obstante, la cantidad de este último debe ser optimizada para evitar una fuerza ácida excesiva pues, de lo contrario, el hidrocraqueo del alcano por rotura de los enlaces C=C deseado se convierte en una etapa muy importante, dando lugar a compuestos de bajo peso molecular que no pueden ser empleados como diesel ni como gasolina por ser lineales (Tabla 4.33, entradas 1, 2 y 6). Por tanto, Al_2O_3 debe estar presente únicamente en una cantidad adecuada para permitir la eliminación de agua sin que la acidez del material afecte al proceso. La adición de una pequeña cantidad de Na_2O permite mitigar la acidez proporcionada por la alúmina para evitar reacciones secundarias no deseadas.

Una peor desoxigenación en el proceso se observa cuando se emplea paladio en lugar de platino ya que la proporción de compuestos oxigenados en la mezcla aumenta desde el 1% hasta el 50% (Tabla 4.33, entradas 3 y 6). Además, cuando el soporte de carbón se sustituye por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exclusivamente,

tienen lugar isomerizaciones e hidrogenaciones incompletas (Tabla 4.33, entrada 2). Ésta es una primera indicación de que la superficie de óxido de metal formada por el soporte alúmina, y que por tanto tiene centros ácidos débiles Brønsted y/o Lewis, tiene un efecto perjudicial en la selectividad del producto además del efecto deseado de la eliminación de agua.

A partir de todos los resultados anteriores se concluye que las condiciones óptimas para hidrodeshidrogenar el difurano **10a** son 350 °C de temperatura y flujo de hidrógeno, con una presión de 50 bar del mismo gas, empleando un catalizador de platino sobre carbono y alúmina en una proporción como las que se muestran en la Tabla 4.33, entrada 6. La distribución de productos durante la reacción de hidrodeshidrogenación del difurano **10a** bajo estas condiciones es la que se muestra en la Figura 4.41. Como se observa, la fracción de alcanos disminuye con el tiempo debido al aumento de los productos oxigenados (Figura 4.42), como la cetona $C_{14}H_{28}O$, un intermedio clave en el proceso de hidrodeshidrogenación como se detallará en el apartado 4.2.3.4 de este capítulo.

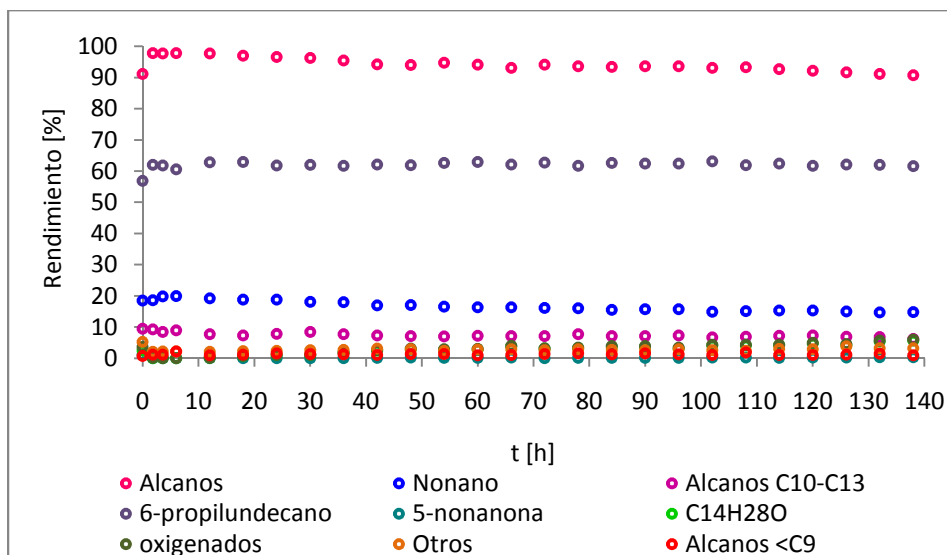


Figura 4.41. Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrogenación del difurano **10a** con Pt/C-Al₂O₃ como catalizador durante 140 horas ininterrumpidas a 350 °C y 50 bar de presión.

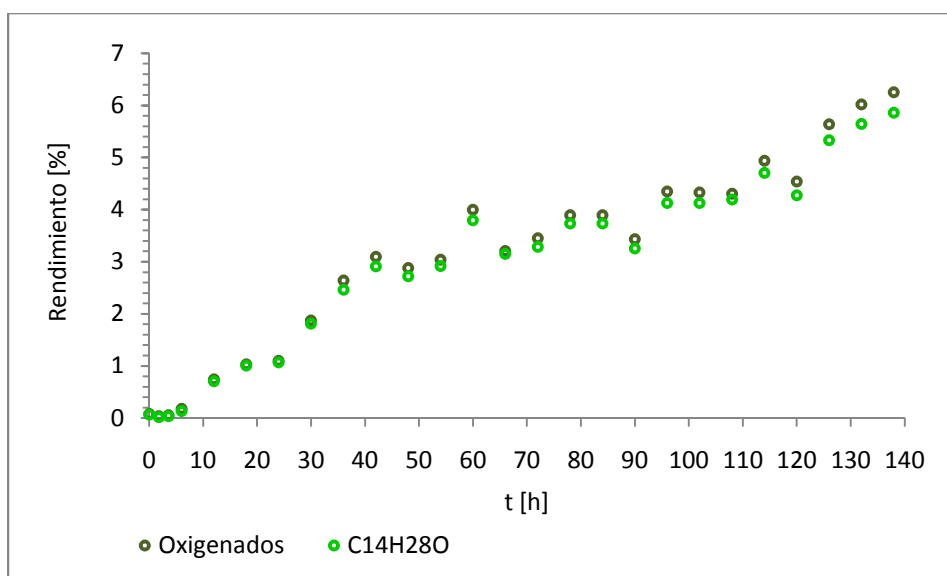


Figura 4.42. Evolución de los productos oxigenados obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrogenación del difurano **10a** con Pt/C-Al₂O₃ como catalizador durante 140 horas ininterrumpidas a 350 °C y 50 bar de presión.

El balance de carbono en la reacción de hidrodeseoxigenación del difurano **10a** bajo las condiciones de hidrodeseoxigenación de la Tabla 4.33, entrada 6, es prácticamente cuantitativo. Aproximadamente el 90% del carbono forma parte de los productos orgánicos líquidos, mientras que el resto de los productos que contienen carbono son C_4H_{10} , CH_4 , CO y CO_2 y pequeñas cantidades de otros compuestos. La relación de productos gaseosos obtenidos que contienen carbono en su molécula son los que se muestran en la Figura 4.43.

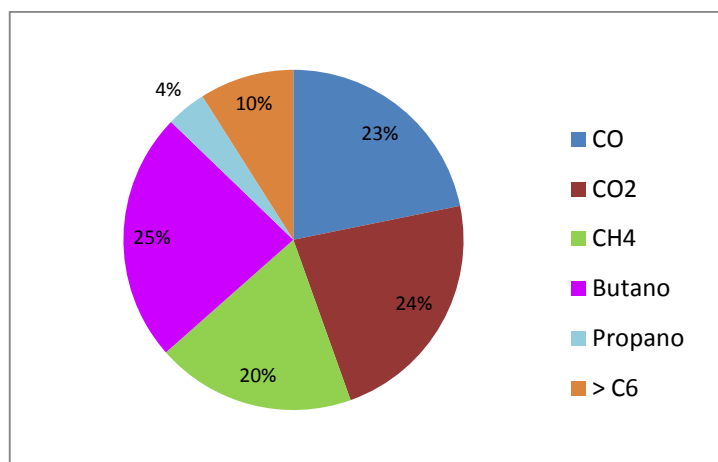
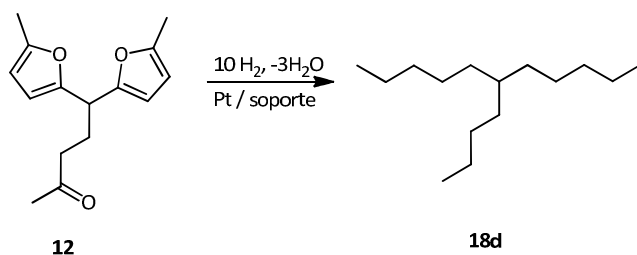


Figura 4.43. Distribución molar de gases de la fase gaseosa en la hidrodeseoxigenación del difurano **10a** con Pt/C/Al₂O₃ como catalizador a 350 °C y 50 bar de presión de H₂.

4.2.3.2 Hidrodeseoxigenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (12)

La hidrodeseoxigenación del producto de trimerización de Sylvan, 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (**12**) tiene un gran interés tanto desde el punto de vista de la Química Sostenible como a nivel industrial, ya que el proceso global sin el componente aldehído o cetona es más directo y sencillo.

De igual forma que se llevó a cabo el estudio de hidrodeseoxigenación del precursor de diesel, el difurano **18a**, se postuló que debe ser posible la hidrogenación completa de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) para obtener 6-butilundecano (**18d**), siguiendo el mismo procedimiento que el discutido en el apartado 4.2.3.1, para obtener un alcano de 15 átomos de carbono (Esquema 4.48). No obstante, este producto se diferencia del anterior en la presencia de un grupo cetona en la estructura de la molécula. Por ello, es necesario un aporte mayor de hidrógeno para reducir también el grupo carbonilo. Además, es esencial en este apartado mejorar la selectividad de esta etapa, por lo que se prestó especial interés a la optimización de las características de los soportes del catalizador de hidrogenación, empleando para ello diferentes mezclas de materiales.



Esquema 4.48. Hidrodeseoxigenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) y formación de 6-butilundecano (**18d**).

En un primer ensayo se purificó el precursor de diesel de 15 átomos de carbono 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) por destilación y se sometió el compuesto puro al proceso de hidrodeseoxigenación con un tiempo de contacto (W/F) de 0.72 h y empleando un catalizador de platino sobre carbono activo. Se empleó este soporte porque se puede considerar que tiene una concentración relativamente baja de centros ácidos. Los resultados que se obtienen son prometedores ya que la selectividad de la fase orgánica líquida

hidrotratada es del 87% y se obtiene un rendimiento de diesel del 79% (Tabla 4.34, entrada 1), frente al 85% obtenido con el precursor **10a** bajo las mismas condiciones.

Sin embargo, este proceso de destilación previo (Tabla 4.34, entrada 1) puede ser evitado. Según los resultados mostrados en la Tabla 4.34, es posible alimentar directamente al reactor de hidrodeseoxigenación el crudo procedente de la trimerización de 2-metilfurano (**8**), que se obtiene con un rendimiento del 94% tras dicha reacción (Tabla 4.34). Si se somete este crudo al mismo proceso de hidrodeseoxigenación y bajo las mismas condiciones que el producto **12** destilado, los resultados obtenidos son similares. El rendimiento de diesel únicamente disminuye hasta el 75% mientras que la fase orgánica líquida lo hace hasta el 84%, es decir, 3 puntos en ambos casos (Tabla 4.34, entradas 1 y 2). Según estos resultados, se consideró que no era necesaria una destilación del difurano **12** previa al proceso de hidrodeseoxigenación y se trabajó en el resto del estudio directamente con el producto crudo suprimiendo esta etapa de separación, mejorando así la economía y la sostenibilidad del proceso.

El precursor furánico resultante de la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**), 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (**12**), se diferencia de los procedentes de la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) con aldehídos o cetonas en la presencia de un grupo carbonilo en la estructura de **12**. Esta variación en la molécula debe ser el motivo por el que la selectividad y el rendimiento son inferiores a los obtenidos con el precursor 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) en el apartado 4.2.3.1.

Con el objetivo de mejorar, por tanto, el catalizador en esta reacción de hidrodeseoxigenación del crudo proveniente de la trimerización de 2-metilfurano (**8**), parte del platino se soportó sobre óxido de titanio. Se preparó

entonces un lecho de catalizador con dos soportes diferentes, en una relación variada: Pt/carbón-TiO₂^[148]. La modificación llevada a cabo en el catalizador respecto al empleado en las hidrodeshidrogenaciones anteriores se debe a que el titanio es capaz de coordinarse con grupos carbonilos. Dado que el producto de trimerización contiene un grupo carbonilo (y como se demostrará más adelante las especies intermedias también contienen en su estructura dichos compuestos, apartado 4.2.3.4), la incorporación de este soporte en el catalizador debe mejorar los resultados obtenidos en la hidrogenación. De hecho, con una proporción de óxido de titanio en el soporte comprendida entre el 15 y el 20%, siendo el resto siempre carbón activo, la selectividad de diesel se mejoró del 89% (Tabla 4.34, entrada 2) hasta un 95%, correspondiendo a un rendimiento de diesel del 86% (Tabla 4.34, entradas 3–5). Un aumento en la proporción de óxido de titanio en el soporte del catalizador superior al 20% reduce la selectividad de diesel al 91% y el rendimiento de diesel al 81% (Tabla 4.34, entrada 6). Por tanto, como conclusión, respecto a la utilización de óxido de titanio como soporte se observa una tendencia muy similar a la obtenida cuando se empleaba óxido de aluminio para la hidrogenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**): una cierta cantidad en el soporte mejora la selectividad y, con ella, el rendimiento, pero una cantidad elevada es perjudicial.

Ya se vio en el apartado 4.2.3.1 que los centros ácidos a 350 °C favorecen las reacciones de craqueo. En el apartado 4.2.3.4 se establecerá el mecanismo por el que estas fragmentaciones tienen lugar en el precursor no reducido. Se supuso, por tanto, que empezando la reacción de hidrodeshidrogenación a temperaturas más bajas se deberían suprimir, al menos, estas reacciones de fragmentación. Si la hidrogenación comienza a temperaturas más bajas podría mejorarse la selectividad del proceso ya que,

por un lado, habrá más cantidad de agua adsorbida sobre los centros ácidos más fuertes. Por otro, se disminuye la energía aportada al sistema para la rotura de los enlaces C–C. Efectivamente, cuando la parte superior del reactor de flujo continuo se calienta a 120 °C y se establece a lo largo del reactor un gradiente de temperatura hasta alcanzar 350 °C en la parte intermedia del lecho catalítico, el rendimiento de diesel mejoró (Tabla 4.34, entradas 7 y 8). La principal mejora supone una mayor cantidad de fase orgánica líquida. Bajo las condiciones de la Tabla 4.34 entrada 8, el rendimiento de diesel fue superior al 93% en esta etapa de hidrodesoxigenación. Cuando este número se combina con el 94% de la etapa de trimerización del producto crudo, el rendimiento total de diesel empezando a partir de 2-metilfurano (**8**) es del 87%, un excelente rendimiento para un proceso multietapa. La evolución de la distribución de productos en la fase orgánica líquida bajo las condiciones de la Tabla 4.34, entrada 8, es la que se muestra en la Figura 4.44.

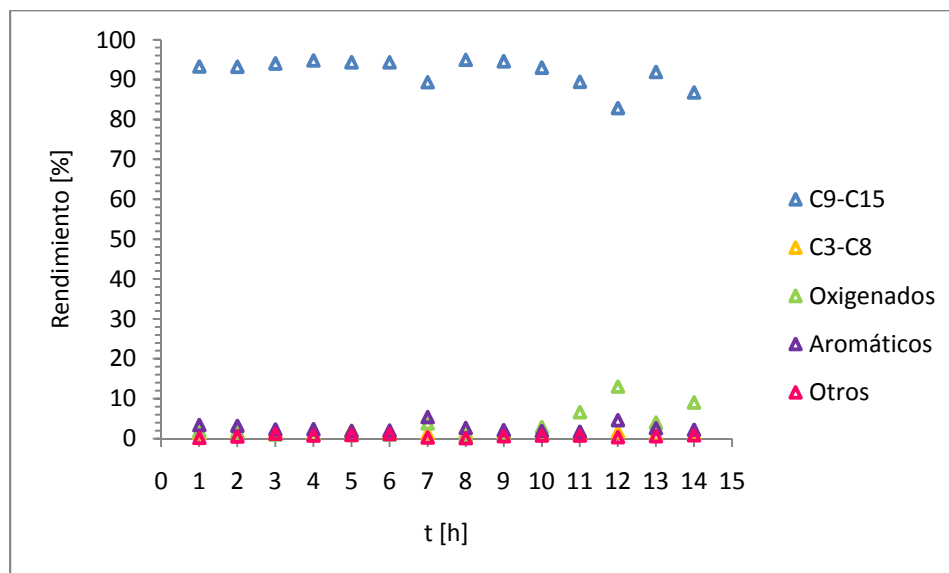


Figura 4.44. Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrodeseoxigenación del difurano **12** con Pt/C-TiO₂ como catalizador a 350 °C y 50 bar de presión.

Al igual que ocurría con el precursor 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**), se observa que conforme el tiempo de reacción es mayor, el catalizador pierde actividad y el rendimiento de los compuestos oxigenados aumenta. Por tanto, a tiempos largos, la hidrodeseoxigenación no es completa y se observan los intermedios de reacción. La fracción de diesel, no obstante, permanece prácticamente constante durante todo el ciclo del catalizador.

La proporción de compuestos que contienen carbono obtenidos en la fase gaseosa se muestra en la Figura 4.45.

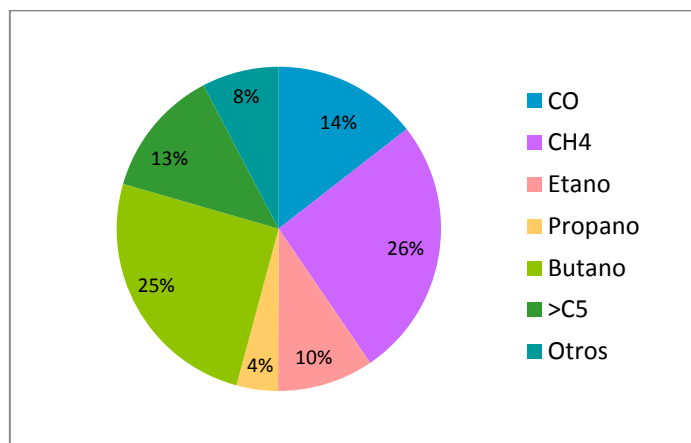


Figura 4.45. Distribución de compuestos orgánicos de la fase gaseosa en la hidroxigenación del difurano **12** con Pt/C/TiO₂ como catalizador con un gradiente de temperatura en el reactor y una temperatura de 350 °C en la parte intermedia del lecho catalítico y 44 bar de presión (condiciones de la entrada 8 de la Tabla 4.37).

Tabla 4.34. Hidrodesoxigenación catalítica de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) en un reactor de flujo continuo de lecho fijo^[a].

Entrada	Soporte ^[b]			Alim. ^[c]	T Reactor ^[d]			P H ₂	W/F ^[e]	Producto mezcla orgánica líquida ^[f]					Rend.	Rend.	Rend. C
	C	TiO ₂	Catal.		Entrada	Medio	Alim.			Diesel ^[g]	Aromáticos ^[h]	C ₃ -C ₈	Ox. ^[h]	Otros	Líqu. ^[i]	Diesel	Fase gas ^[j]
	[%]	[%]	[g]		[°C]	[°C]	[g]	[bar]	[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	100	0	6.5	Destilado	350	350	238	50	0.72	90.2	0.3	8.9	0.6	0.0	87.1	78.5	12.9
2	100	0	6.5	Crudo	350	350	139	30	0.72-0.90	88.9	0.4	9.8	0.9	0.0	84.2	74.8	15.8
3	85	15	8	Crudo	250	350	196	44	1.12	93.9	0.3	5.6	0.2	0.0	90.9	85.3	8.0
4	83	17	6	Crudo	310-350	310-350	420	50	1.00	93.5	0.6	4.3	1.6	0.0	90.1	84.3	9.9
5	80	20	5	Crudo	350	350	259	50	0.83	94.5	0.3	5.2	0	0.0	90.6	85.5	9.4
6	75	25	6	Crudo	320-350	320-350	198	50	1.00	90.5	0.7	8.2	0.6	0.0	89.1	80.7	10.4
7	100	0	6	Crudo	120	350	147	50	1.00	93.6	0.8	1.7	3.3	0.6	93.7	87.7	5.6
8	85	15	8	Crudo	120	350	275	44	1.12	94.6	2.1	1.4	1.3	0.6	96.5	93.3	2.0

^[a] Condiciones de reacción: la alimentación se introdujo a una velocidad de 0.15 mL/min a la temperatura indicada y con un flujo de hidrógeno de 450 mL/min.

^[b] El soporte se impregnó en todos los casos con platino como metal al 3%.

^[c] El difurano **12** se empleó después de haber sido purificado por destilación (destilado) o simplemente el crudo de la mezcla de reacción obtenido tras la trimerización (crudo) después de filtrarlo con sílice.

^[d] La temperatura de reacción se refiere a la de la entrada y la parte intermedia del reactor; desde el medio hasta la salida del reactor la temperatura es siempre la misma, 350 °C.

^[e] El tiempo de contacto está definido como la cantidad de catalizador (g) respecto a la velocidad de alimentación (g h⁻¹).

^[f] Distribución de productos de la fase orgánica líquida recuperada; la conversión fue completa en todos los casos; analizada por cromatografía de gases 2D.

^[g] La fracción diesel es la considerada por los alcanos lineales, ramificados y cíclicos C₉-C₂₄.

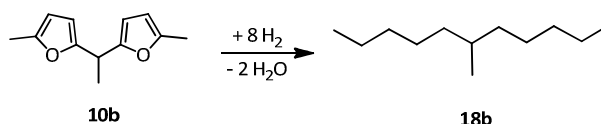
^[h] Compuestos en el rango del diesel.

^[i] Cálculo en moles.

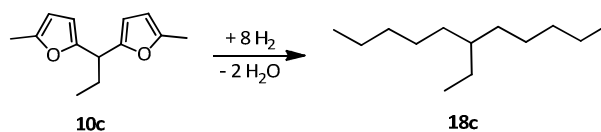
^[j] Rendimiento de monóxido de carbono, dióxido de carbono y alcanos de bajo peso molecular (C₁-C₅) en la fase gaseosa.

4.2.3.3 Hidrodesoxigenación de diferentes precursores de diesel

El estudio de la hidrodesoxigenación también se llevó a cabo con los precursores de diesel **10b–d**, **14a**, **14b**, **16**, y **17** bajo las mismas condiciones de hidrodesoxigenación que las del difurano **10a** (Tabla 4.35). Se obtuvieron resultados interesantes, si bien los datos recogidos con los precursores **10b** y **10c** muestran que para estos dos difuranos la reacción de hidrodesoxigenación es algo diferente. Respecto a la distribución de productos obtenida en la hidrodesoxigenación de ambos difuranos, ésta es similar a la obtenida empleando como alimentación **10a** pero con un producto final de 1 y 2 carbonos menos respectivamente, como cabría esperar dado el menor número de carbonos iniciales en su estructura (Esquema 4.49 y 4.51).



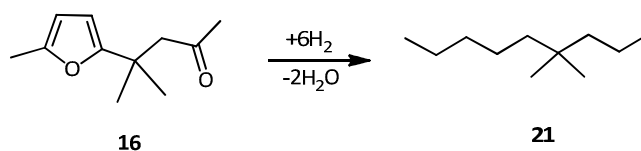
Esquema 4.49. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel **10b** y obtención de 6-metilundecano (**18b**).



Esquema 4.50. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel **10c** y obtención de 6-etilundecano (**18c**).

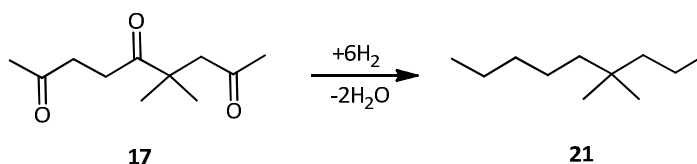
Sin embargo, la cantidad de diesel recogida en la fase orgánica líquida empleando estos dos difuranos es menor que para el resto de precursores oxigenados (Tabla 4.35, entradas 3 y 4). Este resultado es también consecuencia del menor peso molecular de ambos precursores con respecto a los otros (**10d–14b**) (Tabla 4.35, entradas 3 y 4 y 5–7). Para los alcanos de bajo peso molecular formados como productos secundarios a partir de **10b** y **10c** también existen diferencias. Si la alimentación está formada por el precursor **10a**, el alcano secundario que se forma en mayor proporción es *n*-nonano (**19**). Además, el mayoritario es *n*-octano para el difurano **10c** y *n*-heptano para el difurano **10b**, resultados también acordes a la vista de los anteriores. Tanto *n*-octano como *n*-heptano tienen un punto de ebullición demasiado bajo para ser empleados como combustible diesel y esta es la razón por la que, en ambos casos, la selectividad obtenida de diesel disminuye frente a otros precursores (Tabla 4.35, entradas 3 y 4). De estos resultados se concluye entonces que, para una producción de diesel eficaz, el componente aldehído debe tener al menos cuatro átomos de carbono.

Una distribución similar de productos en la fase orgánica líquida se obtiene al emplear como alimentación el precursor monoarilado (**16**) procedente de la alquilación de 2-metilfurano (**8**) con óxido de mesitilo (**7c**). A pesar de su diferente estructura molecular, el rendimiento de diesel, así como el rendimiento de la fase líquida, permanecen prácticamente constantes en los mismos valores que con cualquier otro producto diarilado tras la etapa de hidroxigenación (Tabla 4.35, entrada 10, Esquema 4.51).



Esquema 4.51. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel **16** y obtención de 4,4'-dimetilnonano (**21**).

Durante la síntesis del precursor **16** y bajo determinadas condiciones (apartado 4.2.2.5), se observó la evolución de éste hasta el producto de hidrólisis **17**. Esta tricetona se aisló y caracterizó tal como se describe en el apartado 4.2.2.5. La hidrodesoxigenación de esta tricetona (**17**) proporciona el mismo alcano **21** como producto mayoritario que el precursor **16** (Esquema 4.51 y Esquema 4.52). Por ello, las mezclas obtenidas de la hidrodesoxigenación de ambos precursores se juntaron y se muestran como un único resultado (Tabla 4.35, entrada 7).



Esquema 4.52. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel **17** y obtención de 4,4'-dimetilnonano (**21**).

No obstante, a pesar de permanecer constantes la distribución de productos en la hidrodesoxigenación de los precursores **16** y **17** frente a los correspondientes difuranos **10a–d**, la fracción de alcanos de menor punto de ebullición asciende en este caso al 10% (Tabla 4.35, entrada 7). Tal como se ha discutido previamente y como se detallará en el apartado 4.2.3.4, las cantidades significativas de *n*-nonano (**19**) son producidas a partir del precursor

de diesel C_{14} , lo que indica que la eliminación de un fragmento C_5 es una rotura predominante. La fracción que contiene *n*-nonano (**19**) se incluye en la fracción de diesel. Para los precursores de diesel **16** y **17** el número total de átomos de carbono es de 11, por lo que el alcano final formado es diferente. En este caso se desprende por hidrogenólisis un fragmento C_6 que no pertenece a la fracción de diesel, por lo que este valor es menor y a costa de aumentar la fracción de alcanos de menor peso molecular (Tabla 4.35, entrada 7).

Las similares selectividades observadas en los productos de hidrogenación del difurano **16** y su producto de hidrólisis **17** son datos extremadamente importantes para el proceso de producción de diesel mediante este método, pues se demuestra que en algunos casos los productos de reacción inicialmente considerados secundarios pueden ser, sin embargo, precursores de diesel válidos. A nivel industrial es un resultado de mucho interés ya que indica que un proceso riguroso de purificación del precursor de diesel no es necesario, es decir, es posible evitar la destilación previa a la alimentación del reactor de hidrodeshidrogenación. El hidrotratamiento de la mezcla del producto crudo obtenido en la primera etapa es, por tanto, adecuado para producir diesel de primera calidad.

Tabla 4.35. Hidrogenación catalítica de diferentes precursores de diesel en un reactor de flujo continuo de lecho fijo^[a].

Entrada	Soporte catalizador ^[b]			Precursor	Alimentación [g]	P (H ₂) (bar)	(W/F) ^[b] [h]	Mezcla fracción líquida orgánica ^[d]			Rend. ^[f] Líquido [%]	Rend. ^[f] Diesel [%]	Rend. C ^[g] Fase gas [%]
	C [%]	Al ₂ O ₃ [%]	TiO ₂ [%]					Diesel ^[e] [%]	C3-C8 [%]	Otros [%]			
1	80	20	0	10a	113	50	0.55	95	1	5	90	85	n.d. ^[h]
2	80	20	0	10a	1136 ^[i]	50	0.55	94	1	5	84	79	11
3	80	20	0	10b	165	50	0.55	85	12	3	89	75	14
4	80	20	0	10c	88	50	0.55	80	16	4	87	69	n.d.
5	80	20	0	10d	126	50	0.55	97	3	0	88	85	11
6	100	0	0	14a	125	50	0.55	89	5	5	79	71	18
7 ^[j]	80	0	20	16	172	50	0.83	87	13	1	87	76	n.d.
				17	86								

^[a] Condiciones de reacción: en todos los casos la alimentación se introdujo a una velocidad de 0.15 mL/min y a una temperatura de 350 °C con un caudal del hidrógeno de 450 mL/min.

^[b] Platino (3.0% en peso) se impregnó en el soporte; en las entradas 1 y 2 la parte de alúmina se impregnó con un 5.0% en peso.

^[c] Tiempo de contacto definido como la relación entre la cantidad de catalizador (g) respecto a la velocidad de alimentación (g h⁻¹); la temperatura de reacción es de 350 °C y se emplearon 5.0 g de catalizador.

^[d] Distribución de productos de la fase líquida orgánica recuperada; la conversión es completa en todos los casos; analizada por cromatografía de gases en las entradas 1-3 y por cromatografía de gases 2D en las entradas 4-10.

^[e] La fracción diesel se consideró la formada por alcanos lineales, cíclicos y ramificados con una cadena comprendida entre C₉-C₂₄.

^[f] Cálculo en moles.

^[g] Rendimiento de monóxido de carbono, dióxido de carbono y alcanos de bajo peso molecular (C₁-C₅) en el efluente gaseoso.

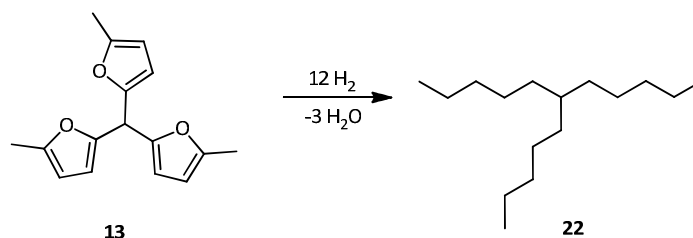
^[h] No determinado.

^[i] Ver la Figura 4.42 para los detalles de la evolución de los productos secundarios.

^[j] La alimentación **16** y **17** se pasó por el mismo lecho catalítico y los productos se juntaron.

El precursor de diesel de 16 átomos de carbono (**13**), que se obtiene a partir de 2-metilfurano (**8**) y 5-metilfurfural (**9**), es también un compuesto interesante ya que unos buenos resultados indicarían que es posible obtener combustible líquido a partir de materia prima tanto celulósica como hemicelulósica.

Si se alimenta el reactor de hidrodeseoxigenación con el trifurano **13**, purificado por destilación, en las condiciones habituales, a 350 °C y 50 bar de presión de hidrógeno, y se hidrata con un catalizador de Pt soportado sobre carbón activo se obtiene, como en casos anteriores, una fracción orgánica líquida que puede ser empleada como diesel y que se separa inmediatamente del agua generada en el proceso (Esquema 4.53 y Tabla 4.36 entrada 1).



Esquema 4.53. Hidrodeseoxigenación del precursor de diesel **13** y obtención de 6-pentilundecano (**22**).

Más del 89 % de la fase orgánica líquida obtenida son alcanos adecuados para ser empleados como diesel y sólo un 6% aproximadamente cadenas cortas de alcanos (Tabla 4.36, entrada 1). Cuando se reemplaza el 20% de soporte de carbono por dióxido de titanio, la cantidad de alcanos ligeros aumenta ligeramente hasta el 7% (Figura 4.46, Tabla 4.36, entrada 2). Sin embargo, los compuestos oxigenados son prácticamente eliminados (< 1%) y el contenido en diesel se mejora hasta el 92% (Tabla 4.36, entrada 2).

Tabla 4.36. Composición del catalizador y resultados para la hidrodeshidrogenación del precursor **13** en un reactor de flujo continuo de lecho fijo^[a].

Entrada	Alimentación ^[b]	Soporte cat. ^[c]			W/F ^[d] [h]	BM ^[e] [%]	Rend. Agua [%] ^[f]	Fase orgán. líq. ^[g]		
		C [%]	TiO ₂ [%]	Aliment./Cat. [peso/peso]				C ₉ -C ₁₆ [%]	C ₄ -C ₈ [%]	Comp. Oxig. [%] ^[h]
1	Destilado	100	0	18.1	0.7	92	76	89	6	5
2	Destilado	80	20	73.7	0.8	94	92	92	7	1
3	Crudo	100	0	19.7	0.8	92	63	87	4	9
4	Mezcla ^[i]	100	0	8.1	1.6	98	77	89	6	5
5	Mezcla ^[i]	85	15	10.1	1.1	99	88	84	7	9

^[a] Condiciones de reacción: la alimentación se pasó a través de un reactor de flujo continuo con lecho fijo a 50 bar de presión de hidrógeno y 450 mL/min de flujo de hidrógeno a 350 °C.

^[b] Composición de la alimentación.

^[c] Catalizador preparado por el método de impregnación húmeda incipiente, con un contenido en Pt del 3% en peso tras la reducción.

^[d] Relación de cantidad de catalizador [g] respecto a la velocidad de alimentación [gh⁻¹].

^[e] Balance de masas de la fase líquida (orgánica y acuosa) con respecto a la alimentación [peso/peso]; el carbono perdido del material se encontró en el efluente gaseoso del reactor.

^[f] Oxígeno del anillo furánico convertido en agua.

^[g] Determinado por cromatografía de gases bidimensional.

^[h] Compuestos oxigenados.

^[i] Alimentación formada por un 88% en peso de **13** y un 12% en peso de **12**.

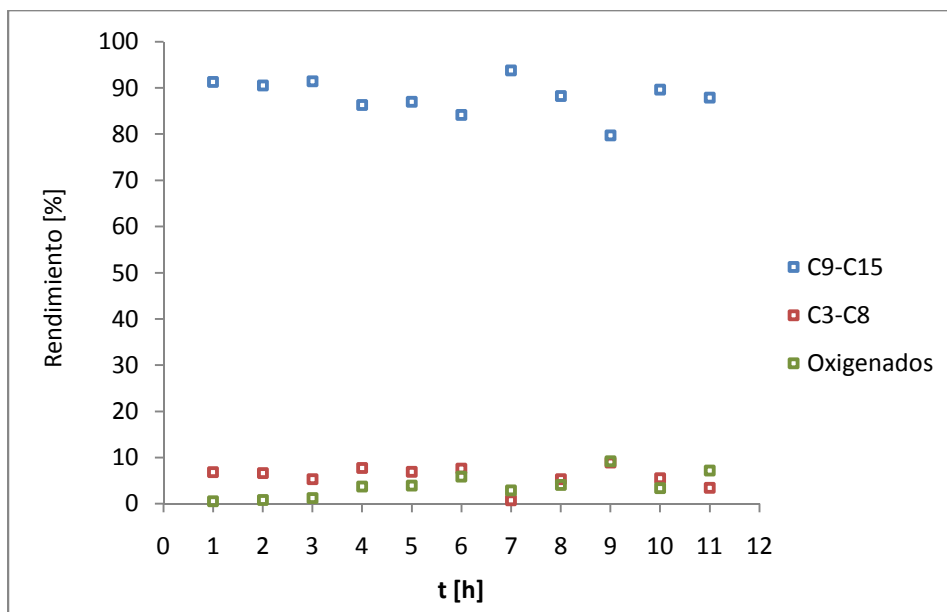


Figura 4.46. Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrodesoxigenación del difurano **13** con Pt/C-TiO₂ (20%) como catalizador en las condiciones de reacción de la entrada 2 de la Tabla 4.36.

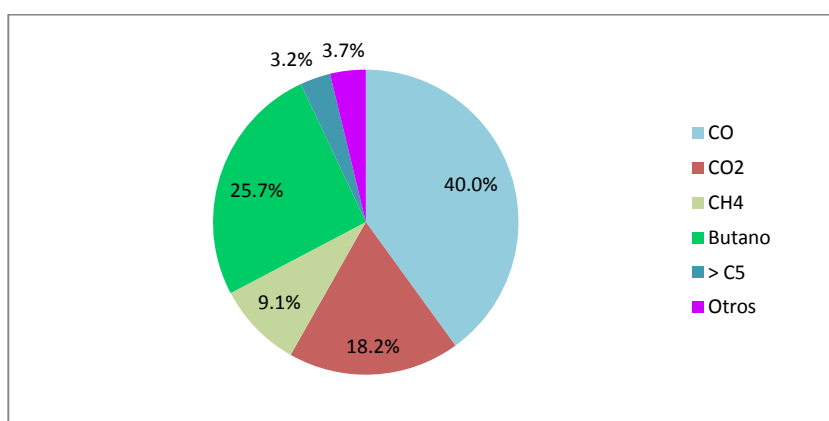


Figura 4.47. Distribución de compuestos en la fase gaseosa en la hidrodesoxigenación del difurano **13** con Pt/C-TiO₂ como catalizador en las condiciones de reacción de la entrada 2 de la Tabla 4.36.

A la salida del reactor de lecho fijo la cantidad de líquido recogido a temperatura ambiente supone, en ambos casos, un 92%–94% de la masa introducida en el reactor (Tabla 4.39, entradas 1–2). El resto de productos se detectó en el efluente gaseoso. Éste último, cuando se emplea el catalizador de platino soportado sobre carbón activo, está compuesto principalmente por monóxido de carbono y dióxido de carbono con concentraciones del 37% y 48% respectivamente junto con alcanos ligeros (C_1 – C_6), entre los cuales metano y butano son los principales componentes con concentraciones comprendidas entre el 42% y el 49% (Figura 4.47). Cuando se emplea el soporte dióxido de titanio, los resultados de los análisis de la fase gaseosa son algo diferentes. La cantidad de dióxido de carbono se reducen significativamente hasta el 18% pero se aumenta la concentración de metano (9%). Por otra parte, el rendimiento de agua es mayor (92%, Tabla 4.36, entrada 2), confirmando la casi completa desoxigenación y sugiriendo que el soporte dióxido de titanio con el metal platino actuando como catalizador es un material muy activo para la metanación del monóxido de carbono. Ejemplos al respecto también pueden encontrarse en la literatura^[148].

Si se lleva a cabo esta misma reacción de hidrodeseoxigenación empleando como alimentación el precursor **13** sin destilar se observa que se obtienen resultados similares que con la alimentación destilada, obteniéndose un porcentaje de alcanos en el rango del diesel del 87% (Tabla 4.36, entradas 3 y 1). No obstante, la reacción de hidrodeseoxigenación no ha sido tan efectiva a la vista de los balances de agua, del 63% (Tabla 4.36, entrada 3). Asimismo, la fracción de alcanos ligeros (C_4 – C_9) y los compuestos oxigenados se mantiene en los valores de la alimentación destilada, siendo del 4% y del 9%, respectivamente. De nuevo, éste es un resultado muy interesante desde el

punto de vista industrial, ya que se evitan etapas intermedias de purificación de productos que encarecen el proceso.

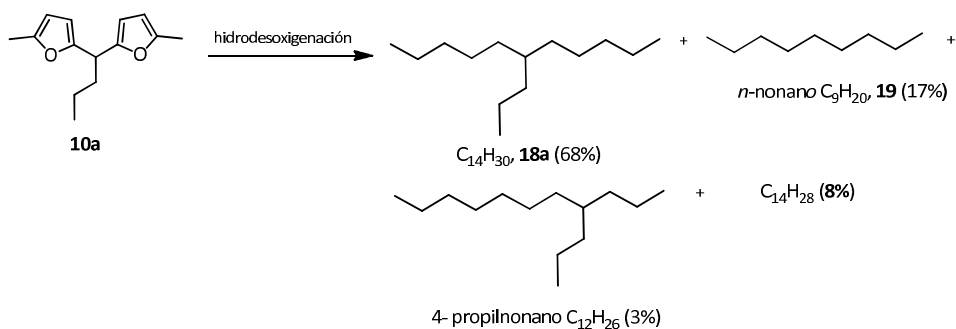
Se llevó a cabo otro experimento empleando una mezcla de los difuranos **13** y **12** en proporciones en peso del 88% y del 12% respectivamente, ya que en ciertas condiciones de síntesis se obtiene una mezcla de ambos productos. De esta forma se podrá evaluar la importancia que los productos secundarios pueden tener en el proceso de hidrodeshidrogenación. De nuevo, los resultados son favorables y muy similares a los obtenidos empleando la alimentación compuesta por el precursor **13** destilado. En este caso, la fracción diesel obtenida a la salida del reactor es superior al 83% (Tabla 4.36, entradas 4 y 5). Sin embargo, el oxígeno debe ser eliminado, sobre todo de la fase gaseosa pues en la fase líquida orgánica el contenido en compuestos oxigenados es relativamente bajo (Tabla 4.36, entrada 5). Además, la fracción de alcanos ligeros y compuestos oxigenados supone siempre un porcentaje inferior al 10% (Tabla 4.36, entradas 4 y 5). Cabe señalar que la incorporación de TiO₂ en el soporte del catalizador favorece la reacción de hidrodeshidrogenación, pues el balance de fase acuosa recogida es superior al obtenido cuando el soporte sólo está compuesto por carbón activo (Tabla 4.36, entradas 4 y 5). Puede concluirse, entonces, que el trifurano **13** puede reaccionar junto con el difurano **12** en el reactor de hidrodeshidrogenación sin la necesidad de una etapa de destilación o separación previa dando lugar a una mezcla de alcanos con los principales componentes de 6-pentilundecanos (**22**) y 6-butilundecanos (**18d**).

4.2.3.4 Mecanismo de hidrodeshidrogenación

El objetivo de esta última etapa del “Proceso Sylvan” es la hidrogenación completa de cualquiera de los mono-, di- o trifuranos obtenidos en la primera etapa. Por tanto, deben hidrogenarse las insaturaciones de los

anillos furánicos y, además, eliminar los átomos de oxígeno presentes en cada molécula en forma de agua. Todo este proceso debe llevarse a cabo sin craqueo de la molécula precursora, es decir, sin hidrogenólisis de ningún enlace C–C y pérdida de algún átomo de carbono, pues la elección de los sustratos en la primera etapa ha sido en base al número de carbonos que debe tener el compuesto final.

La hidroxigenación del difurano **10a** (precursor modelo utilizado para evaluar el comportamiento de la reacción de hidroxigenación) empleando el catalizador de platino bajo las condiciones de la Tabla 4.33, entrada 6, se llevó a cabo en el laboratorio durante más de 140 horas ininterrumpidas, obteniéndose una actividad catalítica y selectividad constante tal como se muestra arriba en la Figura 4.41. La mayor selectividad a la salida del reactor en la fracción líquida orgánica se observó en el producto 6-propilundecano (**18a**, Esquema 4.47), que es el alcano generado por la completa hidrogenación de todos los enlaces insaturados del difurano **10a** y completa hidrogenólisis de todos los enlaces carbono-oxígeno (Esquema 4.54). Esta es la molécula esperada para la segunda etapa del “Proceso Sylvan”. Para obtenerla, los dos anillos furánicos han sufrido una escisión del enlace C–O y tanto las insaturaciones como “formalmente” los enlaces carbono-oxígeno han sido hidrogenados. Teniendo en cuenta que es necesario un equivalente de hidrógeno por cada doble enlace del anillo y dos equivalentes para eliminar cada uno de los oxígenos de la molécula, son necesarios 8 equivalentes de hidrógeno para reducir el precursor difuránico **10a** para obtener el alcano ramificado esperado **18a**. Esta hidroxigenación completa da lugar, como subproducto de la reacción, a 2 moléculas de agua por cada molécula hidrogenada.

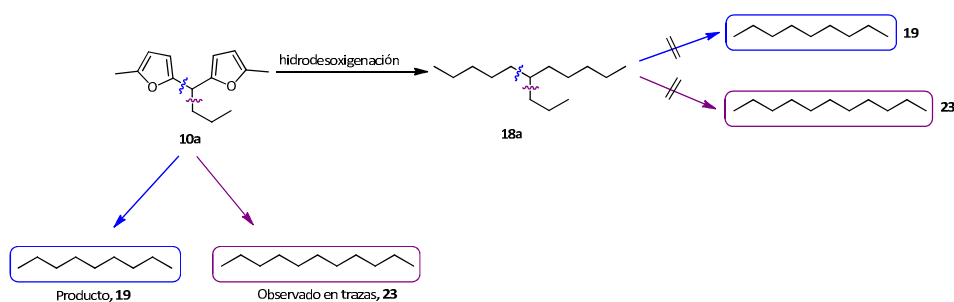


Esquema 4.54. Alcanos observados en la hidrodesoxigenación del precursor de diesel **10a**.

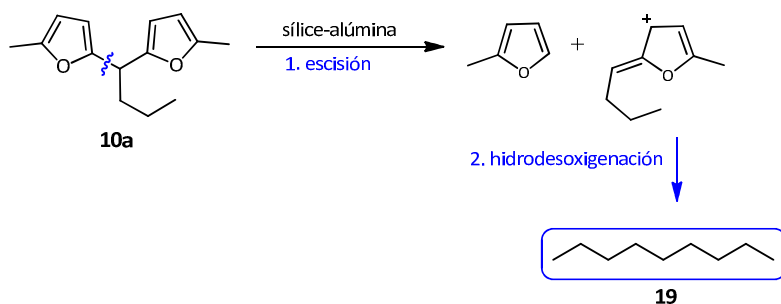
El segundo alcano más abundante (17%) en este proceso de hidrodesoxigenación es *n*-nonano (**19**) (Esquema 4.54). Otras fragmentaciones minoritarias tienen lugar durante la hidrodesoxigenación además de isomerizaciones, que dan lugar a alcanos de fórmula molecular C₁₂H₂₆ (3%) y C₁₄H₂₈ (8%). La aparición de estos dos últimos compuestos indica que la presencia de acidez en el medio debe ser evitada para eliminar el hidrocrqueo del alcano primario y minimizar así la aparición de estos dos últimos. De esta forma, el catalizador presentará una buena función de hidrogenación y desoxigenación y se producirá una escisión mínima de enlaces carbono-carbono por hidrogenólisis.

Un estudio detenido de la relación de compuestos en la fase orgánica líquida de la reacción de hidrodesoxigenación del difurano **10a** revela una distribución de productos en la que se produce como subproducto *n*-undecano (**23**), además de *n*-nonano (**19**), aunque únicamente en trazas. Ambos se forman a través de un mismo mecanismo de craqueo previo a la etapa de hidrodesoxigenación catalítica del precursor **10a** como se detalla a continuación. Mientras *n*-nonano (**19**) se produce por la ruptura de la cadena de pentilo del precursor **10a**, *n*-undecano (**23**) se forma a partir de la ruptura de

la cadena de propilo, es decir, por la escisión del enlace carbono-carbono adyacente al átomo del carbono terciario (Esquema 4.55). Se llegó a esta conclusión porque en el hidrocarburo **19a** no existe diferencia en los enlaces para formar mayoritariamente alguno de los alcanos lineales que se observan, *n*-nonano o *n*-undecano. Por ello se esperaría una distribución 50 : 50 de los dos y esto no es lo que se observa experimentalmente. Por tanto, la rotura debe ocurrir en un paso anterior.



Esquema 4.55. Mecanismo propuesto de formación de alcanos en la reacción de hidrogenación del difurilbutano (**10a**).



Esquema 4.56. Formación propuesta de *n*-nonano (**19**) a partir de la hidrogenación de difurilbutano **10a**. Tratando difurilbutano **10a** con un catalizador de sílice-alúmina se observan fragmentos con la fórmula de C_9H_{12} cuya hidrogenación daría *n*-nonano (**19**).

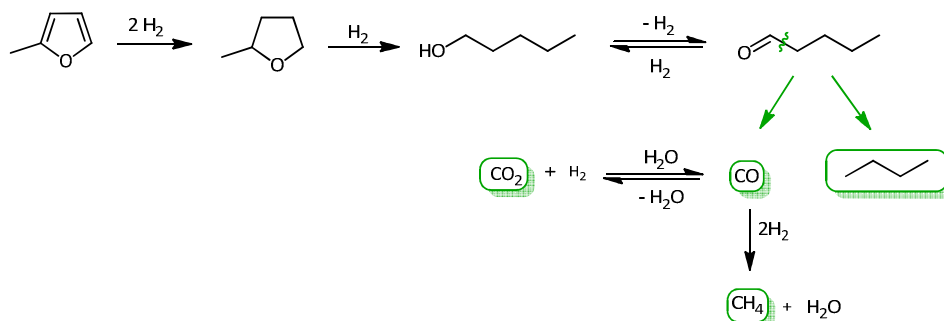
Con el fin de obtener algo más de información y dilucidar cómo se forman estos alcanos, se diseñó un experimento en el que el difurano **10a** se pasó a través de un lecho catalítico de sílica-alúmina amorfa ácida a 350 °C. Durante la reacción 2-metilfurano (**8**) se detectó con un rendimiento superior al 50%, junto con varios compuestos de fórmula molecular C_9H_{12} (Figura 4.58). Este resultado confirma una escisión preferencial del enlace entre el furano y el átomo del carbono terciario en el difurano **10a**. Esta fragmentación puede considerarse como una reacción de alquilación inversa de la última etapa durante la síntesis del precursor de diesel, dando lugar a 2-metilfurano (**8**) y un carbocatión (o compuesto insaturado después de la desprotonación de éste). En la reacción de hidrodeshidrogenación no se observa como tal 2-metilfurano (**8**) en la mezcla gaseosa, como es de esperar al ser un compuesto fácilmente hidrogenable en condiciones de hidrogenación. En ésta, los principales compuestos fueron *n*-butano, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono pero todos ellos derivan de 2-metilfurano (**8**), tal como se representa en los Esquemas 4.58 y 4.59.



Esquema 4.57. Formación de productos en al fase gaseosa a partir del precursor difuránico **10a** vía 2-metilfurano (**8**) en la reacción de hidrodeshidrogenación.

Así, monóxido de carbono y butano son productos típicos de hidrogenólisis de metiltetrahidrofurano^[147] y este último es el producto primario de la hidrogenación del anillo furánico en el intermedio 2-metilfurano (**8**). Siguiendo este esquema de reacción, dióxido de carbono debe ser producido a partir de agua y monóxido de carbono (reacción de *water gas*

shift), mientras que metano puede ser generado por hidrogenación de este último (Esquema 4.58). La formación de todos estos productos confirma que los precursores de diesel deben craquearse incluso en presencia de centros ácidos débiles.



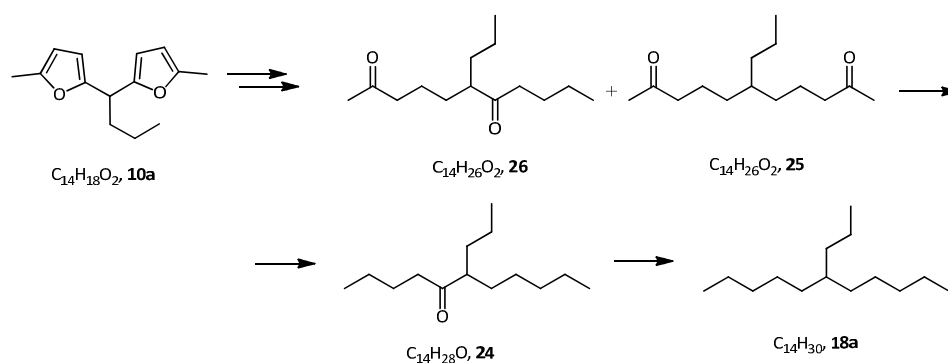
Esquema 4.58. Productos identificados (marcados en verde) en la fase gaseosa de la reacción de hidrogenación de los precursores difuránicos, y mecanismo propuesto para la formación de la distribución de productos para la hidrogenación de 2-metiltetrahydrofurano^[148]. Se ha supuesto que 2-metilfuran (**8**) se hidrogena a 2-metiltetrahydrofurano en la etapa inicial.

Por otra parte, del estudio llevado a cabo en el apartado 4.2.3.1 de este mismo capítulo durante 140 horas puede obtenerse también información sobre el mecanismo de formación del alcano principal, 6-propilundecano (**18a**), es decir, conocer con más detalle el mecanismo de la etapa de hidrogenación. A medida que el tiempo de reacción aumenta, el catalizador pierde actividad, factor que se puede concluir de la observación de una creciente cantidad de compuestos oxigenados. Estos compuestos revelan o pueden dar indicios de cuáles son los precursores del producto 6-propilundecano (**18a**).

El primer subproducto que se observa es la cetona 6-propil-5-undecanona (**24**) (Esquema 4.59), por lo que se asume que éste es el precursor

directo del alcano deseado **18a**. Por el contrario, no se detectan ni el alcohol correspondiente (6-propil-5-undecanol) ni la olefina 6-propil-4-undeceno, y ambos deben formarse en el camino de síntesis de la cetona al hidrocarburo **18a** a partir de la cetona **24**, como se discutirá a continuación.

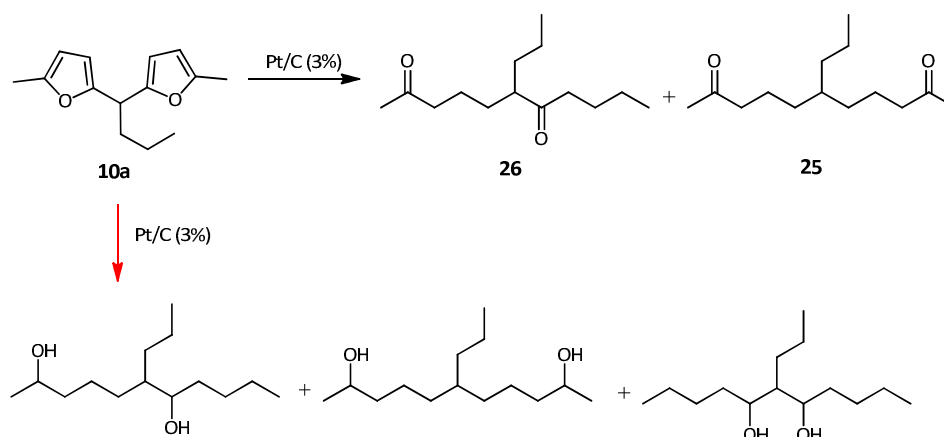
Con el fin de sintetizar los compuestos previos a esta cetona se llevó a cabo la reacción de hidrogenación del difurano **10a** bajo las mismas condiciones de reacción y en presencia del mismo, catalizador Pt/C (3% en peso) pero con la diferencia de la presión, que se trabajó a presión atmosférica y no a 50 bar. Las dicetonas 6-propil-2,10-undecanodiona (**25**) y 6-propil-2,7-undenodiona (**26**) fueron los productos que se observaron en estas condiciones. El Esquema 4.60 resume los productos observados experimentalmente y los productos se han ordenado según su orden lógico de formación. Para caracterizar ambas dicetonas se aislaron del crudo de reacción mediante una columna cromatográfica (ver parte experimental, apartado 4.4.3.2).



Esquema 4.59. Intermedios detectados experimentalmente en la hidrogenación del difurano **10a** al alcano **18a**. La cetona **24** debe proceder de la dicetona **26** únicamente.

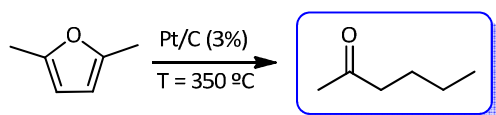
La aparición de estas dos cetonas demuestra que la reacción no sigue el camino más directo, mostrado en el Esquema 4.60. Tras la completa

hidrogenación de los anillos heteroatómicos, se esperarían los alcoholes del Esquema 4.60, productos de hidrogenólisis de los enlaces cíclicos C-O. Por ello, se analizó este paso de la reacción más profundamente en un sistema más simple que hiciese más fácil la caracterización de los productos.



Esquema 4.60. Intermedios de la reacción de hidrogenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano) (**10a**) según el mecanismo más directo para obtener el hidrocarburo **18a** a partir del precursor **10a**.

La conversión del anillo furánico en un compuesto carbonílico se encontró en la literatura^[127] y se confirmó en las condiciones experimentales empleadas haciendo pasar 2,5-dimetilfurano sobre un lecho fijo de Pt/C al 3% (Esquema 4.61). El mismo experimento se realizó con 2-metilfurano (**8**). En ambos casos se obtuvo una fase líquida y se analizó a su vez la fase gaseosa. 2-Hexanona y 2-pentanona (**7a**) se obtuvieron como productos en la fase líquida con un balance de masas del 89% cuando se hace pasar 2,5-dimetilfurano y tan sólo del 63% cuando se trata del furano **8** (Esquema 4.61 y Esquema 4.62, respectivamente). En ambos casos la selectividad de la cetona correspondiente es del 98% en la fase líquida y la conversión del anillo furánico es del 80% en el caso del 2,5-dimetilfurano y del 93% cuando el sustrato es 2-metilfurano (**8**).



Esquema 4.61. Hidrogenación de 2,5-dimetilfurano en presencia de Pt/C (3%) como catalizador.

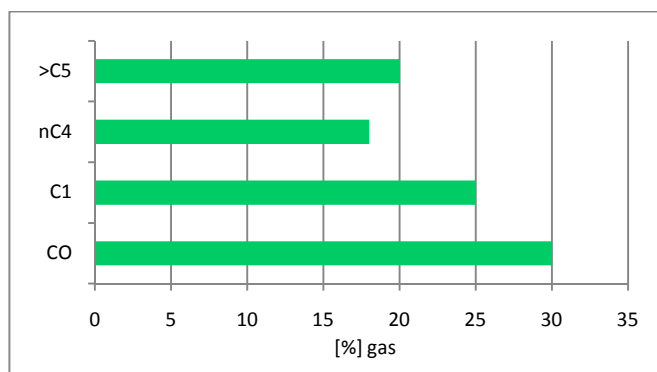
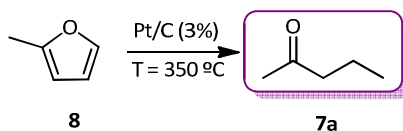


Figura 4.48. Gases formados en la reacción de hidrogenación de 2,5-dimetilfurano en presencia de Pt/C como catalizador.



Esquema 4.62. Hidrogenación de 2-metilfurano (**8**) en presencia de Pt/C (3%) como catalizador.

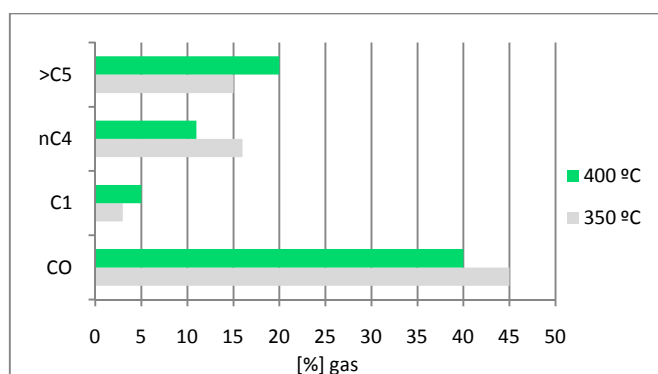
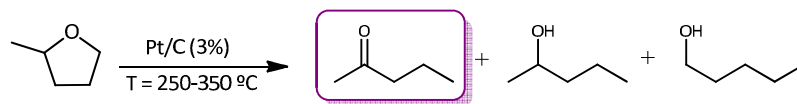


Figura 4.49. Gases formados en la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano (**8**) en presencia de Pt/C como catalizador a presión atmosférica y diferentes temperaturas.

Puede suponerse que los correspondientes tetrahidrofuranos, esto es, 2,5-dimetiltetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano, son los intermedios de las reacciones de hidrogenación de 2,5-dimetilfurano^[149] y 2-metilfurano (**8**). De hecho, si 2-metiltetrahidrofurano se somete a condiciones de hidrogenación (Esquema 4.63) y de nuevo, a la temperatura de reacción de 350 °C, se observa 2-pentanona con una alta selectividad (Tabla 4.37, entrada 3). Si la temperatura de reacción se disminuye a 250 °C el correspondiente alcohol 2-pentanol se observó en una concentración mayor que la 2-pentanona (**7a**, Tabla 4.37, entrada 1) por lo que estos resultados indican que la deshidrogenación está favorecida termodinámicamente a altas temperaturas. De hecho, cuando 2-pentanol se pasó a través del reactor a 350 °C se convirtió cuantitativamente en la correspondiente cetona 2-pentanona (**7a**).

En resumen, experimentalmente se observa en la hidrogenación de 2-metilfurano (**8**), a 350 °C y presión atmosférica, 2-pentanona (**7a**) como producto, igual que a partir de 2-metiltetrahidrofurano o 2-pentanol (Figura 4.65). A una temperatura más baja, a 250 °C en vez de 350 °C, se observa como producto mayoritario (Figura 4.65) 2-pentanol. Estos resultados demuestran

que la deshidrogenación de un alcohol secundario a una cetona está favorecida termodinámicamente en las condiciones de reacción a altas temperaturas (350 °C). Por esto, se puede concluir que la presión de hidrógeno que se aplica en la reacción es requerida por razones termodinámicas con el fin de convertir la cetona en el correspondiente alcano^[149].



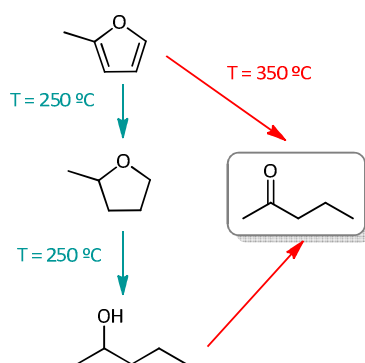
Esquema 4.63. Hidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano en presencia de Pt/C (3%) como catalizador. Las conversiones y selectividades están resumidas en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37. Hidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano en presencia de Pt/C (3%) como catalizador en un reactor de flujo continuo de lecho fijo a presión atmosférica y diferentes temperaturas^[a].

Entrada	T [°C]	Conv. [%]	Selectividad				B.M ^[b] [%]
			2-pentanona (7a) [%]	2-pentanol [%]	1-pentanol [%]	Otros [%]	
1	250	50	40	46	11	3	46
2	300	68	66	28	5	1	50
3	350	98	90	9	0	1	35

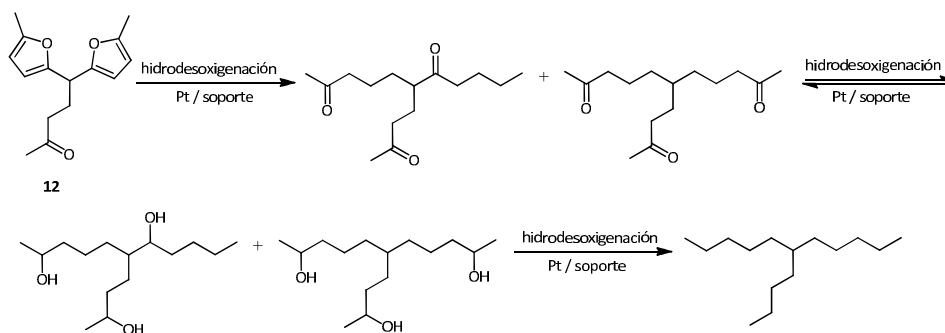
^[a] Condiciones de reacción: 10 mL de sustrato se introdujeron en el reactor con un flujo de hidrógeno de 100 mL/min a una velocidad de 0.15 mL/min a la temperatura indicada en cada caso.

^[b] Balance de masas, calculado únicamente de la fracción líquida, no se tuvieron en cuenta los gases formados en la reacción.



Esquema 4.64. Reacciones experimentales para esclarecer el mecanismo de reacción de un compuesto furánico a un compuesto carbonílico durante la hidrogenación. Experimentalmente se ha comprobado que se obtiene 2-pentanona (**7a**) a partir de 2-metilfurano (**8**) a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión ambiente, probablemente vía hidrogenación a 2-metiltetrahidrofurano, hidrogenólisis a 2-pentanol y deshidrogenación a 2-pentanona (**7a**).

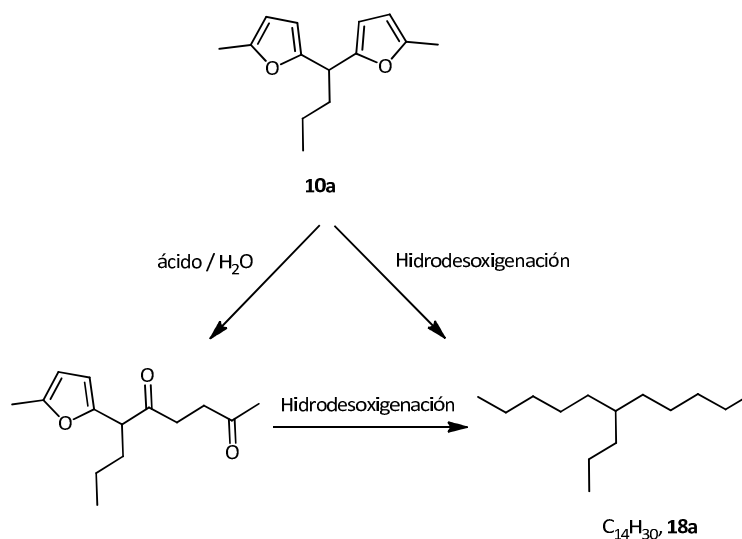
Según todos los resultados anteriores puede confirmarse que el mecanismo de formación del alcano mediante la hidrogenación del precursor difuránico transcurre a través de compuestos carbonílicos, es decir, que los compuestos carbonílicos no son los intermedios directos pero pueden aislarse como intermedios por razones termodinámicas. Por analogía, el mecanismo de formación de **18d** debe transcurrir a través de los intermedios del Esquema 4.65.



Esquema 4.65. Hidrodesoxigenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) empleando un catalizador de Pt.

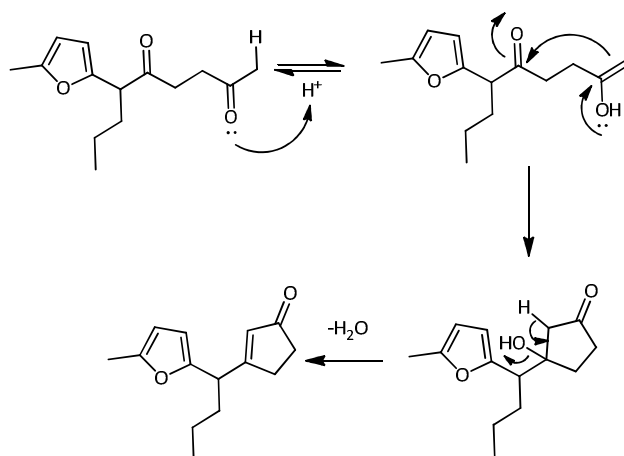
Durante el proceso de hidrogenación se observan concentraciones bajas de isómeros con fórmula molecular $C_{14}H_{28}$ y $C_{14}H_{30}$, como ya se comentó al inicio de este capítulo. El alcano principal obtenido a partir del difurano **10a**, el compuesto **18a**, tiene como fórmula molecular $C_{14}H_{30}$ por lo que aquellos que tienen la misma fórmula molecular deben proceder de reordenamientos del precursor **10a** previos a la hidrogenación o de los intermedios. Por el contrario, aquellos alcanos con fórmula molecular $C_{14}H_{28}$ deben contener alguna insaturación o un ciclo en su estructura.

En apartados anteriores se discutió que en medio ácido acuoso se produce la hidrólisis del anillo furánico dando lugar a dicetonas (compuestos **12**, **15** y **17**). Si este proceso tiene lugar en el precursor **10a** se formaría la dicetona correspondiente según el Esquema 4.66. Su hidrodesoxigenación daría lugar al mismo alcano que la hidrodesoxigenación de **10a**, al igual que ocurría con los precursores **15** y **17**.

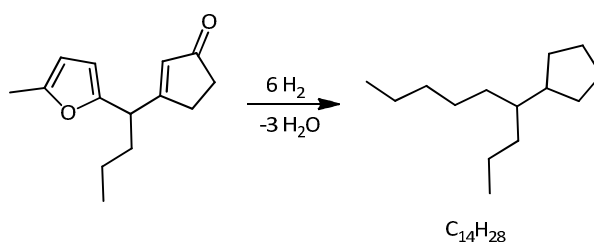


Esquema 4.66. Formación del alcano C₁₄H₃₀ a partir de precursores oxigenados de 14 átomos de carbono. La dicetona se formaría únicamente en baja concentración y en condiciones ácidas acuosas.

El producto de hidrólisis del precursor **10a**, puede sufrir, a su vez, una condensación aldólica intramolecular al entrar en contacto con los centros ácidos del catalizador^[150]. En medio ácido, esta condensación transcurre a través de la forma tautomérica del grupo cetona, el enol, por ataque al segundo grupo carbonilo. El producto de adición se deshidrata en la etapa final para dar lugar un compuesto carbonílico insaturado según el mecanismo mostrado en el Esquema 4.67.



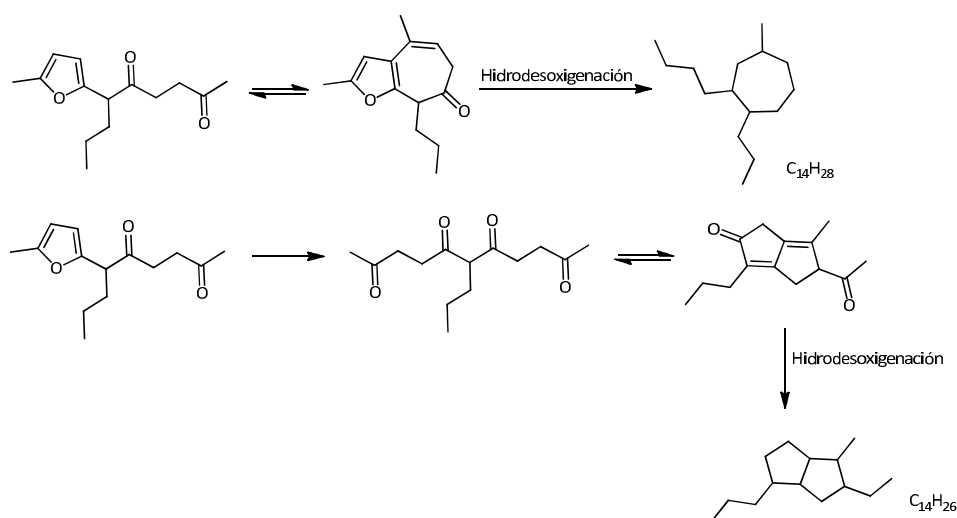
Esquema 4.67. Condensación aldólica intramolecular en medio ácido del precursor de diesel oxigenado **18a**.



Esquema 4.68. Hidrodesoxigenación completa del compuesto carbonílico insaturado resultado de la condensación intramolecular en medio ácido de **18a**.

Esta condensación aldólica puede implicar a diferentes grupos carbonilos y, por tanto, dar lugar a diferentes cetonas insaturadas y cíclicas^[150]. Dos ejemplos mencionados en la literatura recientemente se muestran en el Esquema 4.68. Su hidrodesoxigenación completa daría lugar a isómeros con fórmula molecular $C_{14}H_{28}$ y pueden coincidir con las estructuras con las mismas fórmulas detectados en la fase orgánica líquida en la hidrodesoxigenación de **10a**. De la misma forma se puede suponer que estas condensaciones aldólicas

pueden ocurrir durante la etapa de hidrodesoxigenación con las dicetonas **25** o **26**.



Esquema 4.69. Posibles condensaciones aldólicas (en el primer caso con un enol incorporado en el anillo heteroaromático) seguidas de una hidrodesoxigenación que da lugar a compuestos cíclicos o bicíclicos. Estas secuencias se pueden dar durante la síntesis del precursor de diesel en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.

El mecanismo de hidrodesoxigenación en otros precursores de diesel diferentes se explicaría de la misma forma que para el difurano **10a**. Si se asume que la fragmentación predominante en la reacción de hidrodesoxigenación, es decir, la eliminación de 2-metilfurano (**8**) del precursor (Figura 4.50), tiene lugar a través de un intermedio carbocatiónico (que se desprotona a un furanilalqueno) tal como se ha establecido anteriormente (Esquema 4.56), la estabilización de las especies será diferente en función del precursor que se esté hidrodesoxigenando en cada caso. Es decir, la reacción de fragmentación dependerá de la sustitución del átomo de carbono entre los grupos heteroatómicos en los diferentes precursores de diesel así como de la selectividad de la hidrogenación. Si se emplean aldehídos alifáticos (etanal,

butanal y pentanal) en la síntesis del difurano, el resultado de la pérdida de 2-metilfurano (**8**) conduce a la formación de un carbocatión secundario (Figura 4.50, ejemplo difurano **10a**). Si por el contrario se emplea como alimentación el trifurano procedente de la condensación de 2-metilfurano (**8**) y 5-metilfurfural (**9**) el carbocatión resultante de la pérdida de una molécula de 2-metilfurano (**8**) es también secundario pero con una estabilización mayor que el carbocatión anterior debido a la presencia de dos grupos heteroatómicos adyacentes (Figura 4.50, ejemplo trifurano **13**). El difurano resultante de la alquilación de 2-metilfurano (**8**) y diferentes cetonas, por el contrario, da lugar a un carbocatión terciario por pérdida de 2-metilfurano (**8**), es decir, un carbocatión muy estable (Figura 4.50, ejemplo difurano **14a**). La estabilización del intermediario de reacción en este último caso debe ser la razón por la que existe una fragmentación también mayor durante la reacción de hidrodeshidrogenación (Tabla 4.39). Por tanto, tras este estudio, puede concluirse que los difuranos procedentes de la condensación de aldehídos alifáticos, son los precursores de diesel más adecuados para llevar a cabo la etapa de hidrodeshidrogenación, conclusiones a las que se había llegado a la vista de todos los ensayos con difuranos con diferente sustitución.

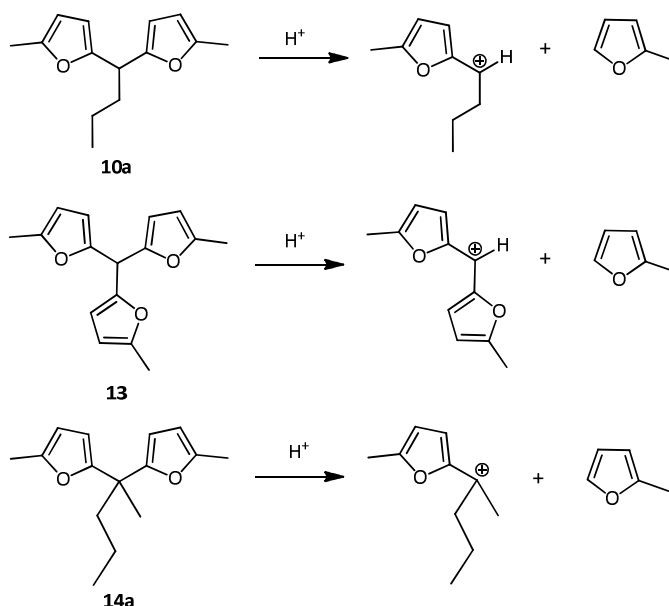


Figura 4.50. Intermedios carbocatiónicos formados por pérdida de un grupo de 2-metilfurano (**8**) del precursor.

4.2.3.5 Propiedades del diesel obtenido en el “Proceso Sylvan”

Dos muestras de diesel se produjeron a gran escala (1 L) para una evaluación más profunda de sus propiedades. La primera de las muestras se obtuvo a partir del ciclo largo de hidroxigenación del precursor destilado **10a** (Tabla 4.33, entrada 2 y Figura 4.41) y su calidad se examinó sin ningún tratamiento posterior. La segunda muestra está formada por la mezcla de las fracciones orgánicas de diferentes reacciones empleando como precursor el producto de trimerización **12** eliminando la fracción de bajo punto de ebullición.

A partir de los resultados de la Tabla 4.38 puede afirmarse que el diesel obtenido a partir del “Proceso Sylvan” tiene propiedades muy interesantes. Ambas muestras tienen un índice de cetano muy alto, 70.9 la mezcla obtenida a

partir del difurano **10a** y 72.2 el procedente de la reacción de trimerización (**12**). Además, la ramificación en la mitad de todas las moléculas obtenidas a partir del “Proceso Sylvan”, es decir, la estructura 6-alkilundecano, resulta ser beneficiosa para las propiedades de *upper pour point*, *cloud point* y el punto de obstrucción de filtros fríos (POFF). Estas temperaturas son muy bajas, lo que indica propiedades óptimas de fluidez en condiciones frías, tal como se refleja en la Tabla 4.38. Estos valores demuestran que el diesel Sylvan es de excelente calidad y puede ser usado para mezclarse con fracciones de diesel comerciales.

Tabla 4.38. Propiedades del diesel obtenido a partir del precursor **10a** mediante el “Proceso Sylvan”^[a].

	Diesel 10a	Diesel 12	Norma	Especificación
Densidad 15 °C	0.7628	0.7834	EN ISO 12185	0.820-0.840
Sulfuro	< 1	<1	ASTM D-2622	< 10 ppm
Nitrogeno	< 1	<1	ASTM D-4629	-
Índice de cetano	70.9	72.2	ASTM D-613/08	Min. 51
Upper pour point [°C] ^[a]	-90	-75	ASTM D-97	-
Cloud Point [°C]	<-91	-80.6	ASTM D-2500	-
POFF [°C] ^[c]	<-51	-48	UNE-EN 116-98	Invierno < -10

^[a] Temperatura de descongelación.

^[b] Punto de turbidez: Temperatura a la cual los sólidos disueltos dejan de ser solubles.

^[c] Punto de obstrucción de filtros fríos, es decir, temperatura a la cual el combustible deja de fluir a través de un filtro debido a una disminución en la temperatura. Mide las propiedades de fluidez del combustible a baja temperatura.

Se llevó a cabo también la destilación simulada de ambos productos hidrodesoxigenados según la norma D-2887 para determinar la proximidad de los cortes de la mezcla con las de un diesel convencional (Figura 4.51 y Figura 4.52). Se observa que en el caso del diesel formado por **10a** el punto de ebullición del compuesto es algo bajo para ser empleado directamente como combustible (Figura 4.51). No obstante, es un compuesto idóneo para ser empleado como queroseno o como aditivo en diesel convencional. El mismo

estudio empleando el producto resultante de la hidrodeseoxigenación de **12** demuestra que éste tiene propiedades más similares al diesel procedente de materias fósiles (Figura 4.52). Según la Figura 4.52 y considerando un corte de 180 °C como límite inferior para el diesel, todo el producto obtenido puede ser empleado directamente como diesel o como aditivo para ser mezclado con el combustible convencional.

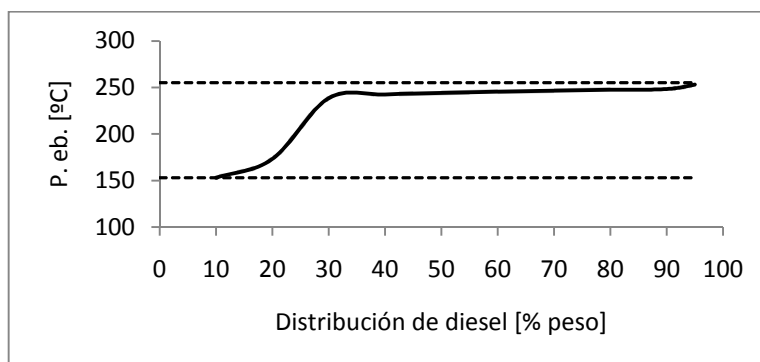


Figura 4.51. Destilación simulada del producto obtenido por hidrodeseoxigenación del difurano **10a** según la norma ASTM D-2887.

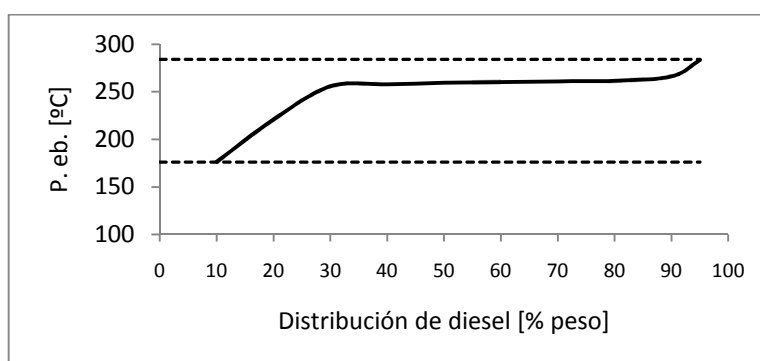


Figura 4.52. Destilación simulada del producto obtenido por hidrodeseoxigenación del difurano **12** según la norma ASTM D-2887.

Si bien las propiedades en frío del combustible obtenido mediante el “Proceso Sylvan” y el índice de cetano se adaptan a las especificaciones exigidas para el diesel procedente de crudo de petróleo (Tabla 4.38), la densidad es algo menor a la exigida para este combustible según la norma EN ISO 12185. Esto debe tenerse en cuenta a la hora de emplear el combustible obtenido mediante el “Proceso Sylvan” directamente en los motores actuales mezclándolo con otros cortes adecuados.

Para corregir este valor y evaluar las posibilidades de introducir el diesel procedente del “Proceso Sylvan” en una refinería convencional, se hizo un estudio para determinar qué cantidad es necesaria añadir de este biocombustible a una corriente de SRGO (fracción procedente de la destilación directa del crudo) para co-procesarlas en un proceso de hidrotreatmento. Los resultados son los que se muestran en la Tabla 4.39. Para alcanzar la densidad exigida por la normativa, puede introducirse hasta un 40% y un mínimo del 22% del diesel producido a partir de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**) para alcanzar las densidades exigidas por la norma EN ISO 12185. El límite máximo de cantidad que puede ser mezclada con una corriente SRGO a partir del producto de la trimerización de 2-metilfurano (**8**) es un 10% superior, resultado que concuerda con los cortes obtenidos a partir de la destilación simulada. En este último caso es posible añadir hasta un 51% del diesel sintetizado.

Tabla 4.39. Densidades de la mezcla de dos biocombustibles obtenidos en el “Proceso Sylvan” y SRGO^[a].

	Diesel 10a	Diesel 12	Diesel 10a	Diesel 12
Densidad SRGO	0.86	0.86	0.86	0.86
Densidad diesel 10a	0.7628	0.7834	0.7628	0.7834
% SRGO ^[a]	60	49	78	73
% diesel Proceso Sylvan	40	51	22	27
Densidad de la mezcla	0.821	0.821	0.839	0.839

^[a] *Straight Run Gas Oil*: Corriente de petróleo procedente de la destilación directa del crudo, sin llevar a cabo una destilación a vacío posterior.

Todos los resultados anteriores confirman que la fase orgánica líquida obtenida a partir del “Proceso Sylvan” tiene unas excelentes propiedades para ser empleada como diesel. El rango del punto de ebullición coincide perfectamente con las especificaciones y la muestra tiene un alto índice de cetano y excelentes propiedades de fluidez en frío. La densidad puede ser ajustada fácilmente con otras corrientes de refinería para cumplir con la norma.

4.2.3.6 Integración del “Proceso Sylvan” en una biorrefinería

2-Metifurano (**8**), materia prima del “Proceso Sylvan”, se obtiene a partir de las pentosas. Éstas proceden de los azúcares que contiene una fracción de la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa, tal como se ha descrito en detalle en el apartado 4.2.1.

El “Proceso Sylvan”, según los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis doctoral, es un proceso muy interesante desde el punto de vista ecológico, pues los azúcares de cinco átomos de carbono son convertidos en diesel siendo el agua el único subproducto. Pero para que el “Proceso Sylvan” pueda ser llevado a cabo a nivel industrial debe poder incluirse dentro de los procesos de una biorrefinería (apartado 1.1.3 del capítulo 1), donde estarán contenidos todos los procesos de obtención de biocombustibles y productos químicos a

partir de biomasa. Es decir, el “Proceso Sylvan” debe poder combinarse dentro de un proceso global en el que se aprovechen todas las fracciones de la materia prima. Por tanto, debe evaluarse tanto el potencial volumen de producción de este biodiesel de segunda generación como estimar los costes de dicha producción.

Si se acepta que las fibras de celulosa son el principal producto en la producción de una biorrefinería, ésta última podría diseñarse a partir de una industria papelera. La fracción de celulosa es el principal constituyente de la biomasa lignocelulósica y ésta es utilizada a nivel industrial en aplicaciones para producir papel o fibras naturales en una escala de $200 \cdot 10^6$ t/a^[151]. Tanto la lignina como la hemicelulosa se valorizan energéticamente al final del proceso por incineración. Si ambas fracciones pueden emplearse para otros fines, hemicelulosa y lignina sería fácilmente accesibles en una escala superior a $100 \cdot 10^6$ t/a a partir de las industrias papeleras.

Las industrias papeleras convierten la fracción de biomasa fibrosa, principalmente celulosa, en pulpa que luego es procesada para obtener el papel. Esta separación de la celulosa del resto de componentes de la biomasa se lleva a cabo normalmente a través del denominado *Proceso Kraft*, que emplea hidróxido de sodio y sulfuro de sodio para llevar a cabo la extracción. El producto obtenido es lo que se conoce como *white liquor*. Por el contrario, los residuos generados en esta separación y que incluyen a la fracción de hemicelulosa es lo que se conoce como *black liquor*.

En lo que a volumen de producción se refiere, la producción anual de furfural actual es muy pequeña si se compara con el consumo de diesel. Por tanto, nuevas fuentes de furfural deben ser buscadas. En una industria papelera, el efluente de *black liquor* obtenido a partir de la madera con

hemicelulosa rica en pentosas, contiene un mayor porcentaje de pentosas que la biomasa empleada en la producción de furfural, por lo que ésta sería una fuente interesante de materia prima para llevar a cabo el “Proceso Sylvan”. Por otra parte, la síntesis de este combustible diesel requiere hidrógeno que puede ser suministrado a partir del gas de síntesis que puede obtenerse por gasificación de residuos de la producción del furfural o a partir del *black liquor* del proceso de molienda^[149].

Esta estrategia de producción de diesel añadiría nuevas corrientes en la industria papelera, convirtiéndola en una biorrefinería integrada de material lignocelulósico pero proporcionando también biocombustible de segunda generación. Esta biorrefinería tendría un volumen de producción considerable a partir de compuestos ricos en pentosas de la fracción lignocelulósica de biomasa, infravalorada hasta ahora.

La introducción del “Proceso Sylvan” en esta industria permitiría aprovechar esta última corriente que no posee valor en la actualidad por no ser aprovechable. De esta forma, los dos componentes de la biomasa lignocelulósica (hemicelulosa y celulosa) serían explotados para obtener productos de alto valor, fibras y biocombustibles. La lignina, aunque es una fracción que no es aprovechable en ningún caso en el “Proceso Sylvan”, tiene un alto poder calorífico y por ello puede utilizarse tanto para generar electricidad como para obtener calor por combustión.

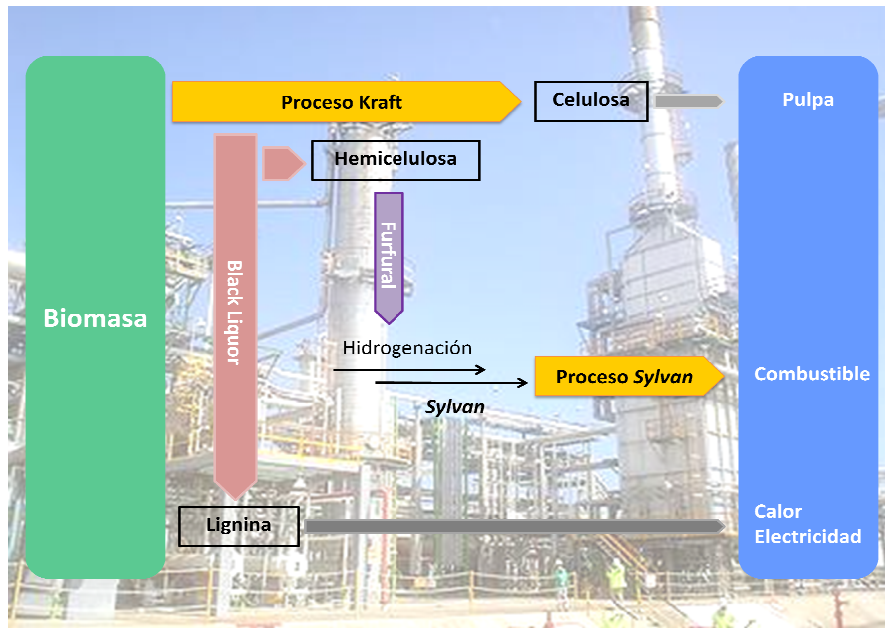


Figura 4.53. Integración del “Proceso Sylvan” en una industria papelera.

4.3 CONCLUSIONES

- En este capítulo se ha demostrado que es posible obtener diesel de alta calidad en un proceso en cuatro etapas denominado “Proceso Sylvan”. Los resultados obtenidos permiten afirmar que 2-metilfurano (**8**) es el intermedio clave en este proceso. Este derivado furánico presenta diversas ventajas frente a otros compuestos de la misma familia, entre las que destaca la minimización de reacciones de polimerización, muy frecuentes en otros derivados furánicos, por la presencia de un grupo metilo en posición α .
- El estudio de la síntesis del precursor reveló que es posible obtener un difurilalcano a partir de una reacción de hidroxialquilación/alquilación de

dos moléculas de 2-metilfurano (**8**) con un compuesto carbonílico en reactores *batch* en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”. Por otra parte, se demostró que en la cuarta etapa el precursor oxigenado puede ser transformado por hidrodeshidrogenación en un alcano ramificado. Se confirmó, además, que éste mantiene en gran medida el número de átomos de carbono del precursor sintetizado en la tercera etapa. Se estudiaron algunas propiedades físicas del crudo de la reacción de hidrodeshidrogenación y se confirmó que éste cumple con las características del diesel actual procedente de combustible fósil, lo que permite emplearlo en los motores del parque de vehículos actual en mezcla con el carburante diesel convencional. La cantidad de compuestos ligeros que se obtuvo fue pequeña.

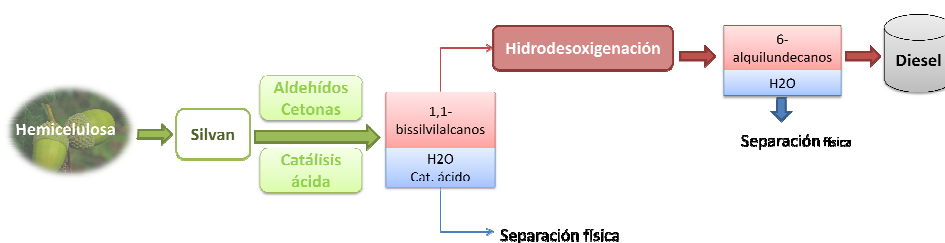


Figura 4.54. Esquema de obtención de diesel a partir de hemicelulosa a través del “Proceso Sylvan”.

- En la tercera etapa del “Proceso Sylvan” se observó que la reactividad de los compuestos carbonílicos varía según sea su función: aldehído o cetona. La mayor reactividad del grupo carbonilo aldehído se reflejó en los valores superiores de rendimiento del producto final para un mismo número de átomos de carbono de la cadena.
- En la trimerización de 2-metilfurano (**8**) se aprovechó la formación *in situ* del aldehído 4-oxopentanal (**11**), lo que permitió reducir el número de

sustratos empleados en la reacción. De esta forma, se simplificó el proceso para una posible aplicación industrial y se optimizó desde el punto de vista de la sostenibilidad.

- Cuando se emplearon cetonas α,β -insaturadas el ataque ocurrió en posición β y no en el grupo carbonilo como en el resto de los casos. Por ello, el principal precursor oxigenado formado procedió de la reacción en esta posición, dando lugar a un producto monoarilado, con un sólo grupo furánico en su estructura.
- Se estudió la influencia de la acidez Brönsted en el tercer paso del proceso y se observó un rendimiento del 88% empleando el catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico con aldehídos alifáticos como compuestos carbonílicos. Cuando se usó la resina ácida Amberlyst-15 se observó un 79% de rendimiento y fue posible reusarla en ciclos posteriores sin pérdida de selectividad, aunque con una disminución de la actividad. Cuando el aldehído procede de la apertura de 2-metilfurano (**8**) *in situ* en el medio de reacción, H₂SO₄ diluido al 24% en agua resultó ser el mejor catalizador, obteniéndose un 75% de rendimiento del difurilalcano. Fue posible reusar este último hasta en 14 ciclos posteriores manteniendo la selectividad del difurilalcano. El precursor de diesel formado a partir de 5-metilfurfural (**9**) y 2-metilfurano (**8**) fue sintetizado empleando tanto ácido *para*-toluensulfónico (93% de rendimiento) como H₂SO₄ diluido al 24% en agua (77% de rendimiento). En este último caso se obtuvo como subproducto el trímero de 2-metilfurano (**8**, 20% de rendimiento), que puede emplearse igualmente en la última etapa del “Proceso Sylvan”. En todas las síntesis de precursores de diesel los rendimientos son superiores a los publicados en la bibliografía^[140].

- En la cuarta etapa del “Proceso Sylvan” se demostró que la formulación del catalizador fue esencial para obtener un alto rendimiento en hidrocarburos en el rango del diesel. Para ello se empleó una combinación adecuada de las funciones de hidrogenación y desoxigenación, minimizando la cantidad de derivados oxigenados restantes y reacciones de fragmentación. El platino resultó ser el metal más adecuado para llevar a cabo esta etapa.
- El estudio de la reacción de hidrodeshidrogenación reveló que es fundamental el control del tiempo de contacto, W/F, definido como la relación de la cantidad de catalizador (g) y la velocidad de alimentación ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$). Éste debe ser suficientemente largo para eliminar derivados oxigenados en el producto final y permitir que se llegue hasta la hidrogenación total del precursor.
- Se demostró que cualquiera de los precursores sintetizados en la tercera etapa a partir de compuestos carbonílicos de cuatro y cinco átomos de carbonos son válidos como alimentación en la hidrodeshidrogenación de la última etapa del “Proceso Sylvan”. En estos casos se obtuvieron alcanos con un número de átomos de carbono adecuado para ser empleados como diesel. El estudio de la hidrodeshidrogenación reveló que los subproductos formados a partir de esta hidrólisis de un anillo heteroaromático de los precursores son también válidos para esta etapa. Además, se demostró que es posible evitar la etapa de purificación del precursor de diesel en el paso anterior sin que esto afecte a la selectividad o al rendimiento.
- En el paso de la hidrodeshidrogenación se obtuvo una mezcla con un 95% de alcanos con las características del diesel actual a partir del precursor difuránico 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) en presencia de un

catalizador. A partir del producto de trimerización de 2-metilfurano (5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)) se obtuvo un crudo formado por alcanos aptos para ser empleados como combustible diesel con un rendimiento del 93%. En este caso el catalizador fue una mezcla de Pt/C-TiO₂ y el precursor empleado como sustrato no fue separado por destilación anteriormente.

- El estudio del mecanismo de hidroxigenación reveló que existen dicetonas como intermedios. Además, se demostró que los alcanos de menor peso molecular que se formaron en esta última etapa del “Proceso Sylvan” (C₄H₁₀, nonano, undecano) se obtuvieron a partir del craqueo del difurilalcano y no a partir del alcano principal. Se demostró también que los compuestos gaseosos que se obtuvieron en baja proporción (C₄H₁₀, CH₄, CO y CO₂) se formaron a partir de una molécula de 2-metilfurano (**8**) que se eliminó en este paso de la molécula precursora.
- En este trabajo se confirmó que en las dos etapas estudiadas del “Proceso Sylvan” existe un máximo aprovechamiento de los materiales de partida y en ningún caso es necesario un disolvente diferente a los sustratos de la reacción. Este máximo aprovechamiento implica un bajo factor E, indicador de un proceso químico sostenible.
- Según todo lo anterior, el “Proceso Sylvan”, descrito por primera vez en esta tesis, transforma partes de la lignocelulosa en un carburante diesel de alta calidad de forma sencilla y sostenible, tanto medioambientalmente como económicamente. El máximo rendimiento global encontrado para el “Proceso Sylvan” es del 87% a partir de 2-metilfurano (**8**). Se propuso un esquema de biorrefinería incorporando este proceso en una planta de

fabricación de fibras de celulosa a partir de madera, aprovechando las partes de biomasa que hoy en día son incineradas.

4.4 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.4.1 Reactivos de partida y catalizadores empleados

2-Metilfurano, butanal, etanal, propanal, pentanal, 5-metilfurfural, 2-pentanona, 4-metil-3-penten-2-ona, acetona, *n*-nonano, *n*-dodecano, ácido *para*-toluensulfónico, amberlyst-15, Dowex 50WX-2, Dowex 50WX-4, Dowex 50WX-8, ácido sulfúrico (98%), ácido metilsulfónico, ácido clorhídrico, ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado, nitrato de paladio y alúmina se compraron a proveedores químicos estándares tales como Sigma-Aldrich, Acros o Scharlab. El soporte carbón activo utilizado en los catalizadores de las reacciones de hidroximetilación se obtuvo de Norit, el soporte óxido de titanio a partir de ChemPur, y silica-alúmina con una relación Si/Al de 13 de Crosfield. Todas las zeolitas USY y las zeolitas Beta comerciales empleadas en la tercera etapa del "Proceso Sylvan" se sintetizaron y caracterizaron de acuerdo a los procedimientos específicos de la literatura en medio fluoruro^[152] y en medio alcalino^{[153], [154]}. De igual forma se sintetizaron las muestras nanocristalinas^{[154], [156]}, los materiales ordenados mesoporosos MCM-41 y las zeolitas deslaminadas ITQ-2. Todos ellos se obtuvieron siguiendo los métodos establecidos de la literatura.

4.4.2 Técnicas de caracterización y análisis de los compuestos obtenidos

El seguimiento de la cinética de todas las reacciones y el análisis de los productos obtenidos en las reacciones de alquilación e hidrogenación se llevaron a cabo por cromatografía de gases en un equipo Agilent Technologies GC 7890A equipado con un detector de ionización llama (FID) y una columna capilar HP-5 (30 m, 0.320 mm de diámetro interno, espesor 0.25 µm).

Todas las sustancias obtenidas en cada uno de los experimentos se identificaron, si fue posible, por comparación con los productos comerciales y, además de por cromatografía de gases, por espectroscopía de masas y resonancia magnética nuclear (RMN). Los análisis de GC-MS se llevaron a cabo en un cromatógrafo de Agilent Technologies 6890N acoplado con un Detector Selectivo de Masas Agilent 5973 Network. Los espectros ¹H RMN se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance-300 a una frecuencia de 300 MHz y los espectros de ¹³C RMN y DEPT con el mismo espectrómetro pero a una frecuencia de 75 MHz. Para cada una de las medidas se disolvió el compuesto puro en CDCl₃ y se utilizaron los diferentes campos en función del tipo de experimento a realizar: ¹H RMN, ¹³C RMN o DEPT.

Los análisis de espectroscopía de masas de alta resolución (HRMS) llevados a cabo para los compuestos 6-(5-metil-2-furanyl)-6-metil-2,5-nonadiona (**15**), 6-propil-2,10-undecanodiona (**25**) y 6-propil-2,7-undecanodiona (**26**) se llevo a cabo en un aparato UPLC Xevo Q ToF.

Las mezclas de los productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (**12**) y 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanyl)furano (**13**) se analizaron, además, en un cromatógrafo de gases de dos dimensiones Agilent Technologies GC 7890A con

hidrógeno como gas portador y equipado con un detector de ionización de llama (FID), dos columnas capilares y un modulador de flujo. La primera columna es una columna HP-5 (30 m, 0.25 mm de diámetro interno, espesor 0.5 μm) con un flujo de hidrógeno de 1.26 mL/min y una segunda columna Innowax (5 m, 0.25 mm de diámetro interno, espesor 0.15 μm) con un flujo de hidrógeno de 24 mL/min. El periodo de modulación es de 1.0 s para la recogida del analito y de 0.12 s para la inyección en la segunda columna. Se empleó el programa informático gcimage para análisis en 2D (www.gcimage.com) comercializado por Zoex. Los picos obtenidos se clasificaron como hidrocarburos $\text{C}_9\text{-C}_{16}$ pertenecientes a la fracción diesel (lineales, ramificados, monocíclicos y bicíclicos), como hidrocarburos de bajo peso molecular ($\text{C}_3\text{-C}_8$) o como componentes polares nombrados como oxigenados. La presencia de oxígeno se confirmó por análisis de las mismas muestras en un espectrómetro GC-MS unidimensional.

Las muestras gaseosas procedentes de la hidrod Descarboxilación de los precursores de diesel en el reactor de hidrod desoxigenación se analizaron en un equipo Varian 3800-GC equipado con tres detectores: dos detectores de conductividad térmica (TCD) para el análisis de H_2 (separado en una columna de tamiz molecular de 2 m de longitud y 5 Å espesor) y de CO , CO_2 y N_2 (separados en una columna de tamiz molecular 13X de 2.5 m). El tercer detector es un detector de ionización de llama (FID) para el análisis de hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ separados en una columna Plot/ Al_2O_3 de 50 m de longitud. El hidrógeno de la reacción se empleó como patrón interno.

4.4.3 Reacción de hidroxialquilación/alquilación

4.4.3.1 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de *Sylvan* (**8**) con butanal (**6a**)

Procedimiento general para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano a partir de *Sylvan* (**8**) y butanal (**6a**) en presencia de catalizadores solubles (ácido para-toluensulfónico y H₂SO₄/H₂O) en un reactor batch.

En un matraz de vidrio de 10 mL de dos bocas y fondo redondo, 1.30 g (18.0 mmol) de butanal se mezclaron con 3.00 g (36 mmol) de 2-metilfurano (**8**) y 200 mg de dodecano como patrón interno. Sobre esta disolución se adicionaron 50 mg de ácido para-toluensulfónico o 2 ó 3 g de una disolución acuosa de H₂SO₄ al 25%. La mezcla de reacción se sumergió en un baño de silicona a 50 °C durante 6 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción.

Procedimiento para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano a partir de *Sylvan* (**8**) y butanal (**6a**) en una relación 2 : 1 en presencia de ácido para-toluensulfónico en un reactor tipo batch (Tabla 4.4, entrada 1)

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 248.2 g, 3.00 mol) y ácido para-toluensulfónico (8 g). Bajo agitación y a temperatura ambiente se adicionó butanal (**6a**, 107 g, 1.49 mol) con una bomba perfusora a una velocidad de 60 mL/h. Una vez adicionado todo el aldehído la mezcla se calentó a 50 °C y se agitó durante 6 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción empleando dodecano como patrón externo.

La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con MgSO_4 . Tras destilar el crudo de reacción se obtuvo el producto deseado 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) como un líquido incoloro con un 99% de pureza (105–110 °C, 3 HPa; 253 g, 1.16 mol, 78% de rendimiento). Se obtuvieron 23.6 g de residuo en la destilación.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.96 (d, $J=3.0$, 2H), 5.91 – 5.89 (m, 2H), 3.98 (t, $J=7.6$, 1H), 2.29 (d, $J=0.9$, 6H), 1.96 (ddd, $J=9.7$, 7.7, 5.6, 2H), 1.42 – 1.30 (m, 2H), 0.96 (t, $J=7.3$, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 154.1, 150.3, 106.0, 105.9, 38.6, 35.2, 20.6, 13.9, 13.6.

MS m/z (%): 218 (10) [M^+], 175 (100), 176 (12), 43 (11), 95 (33), 77 (24).

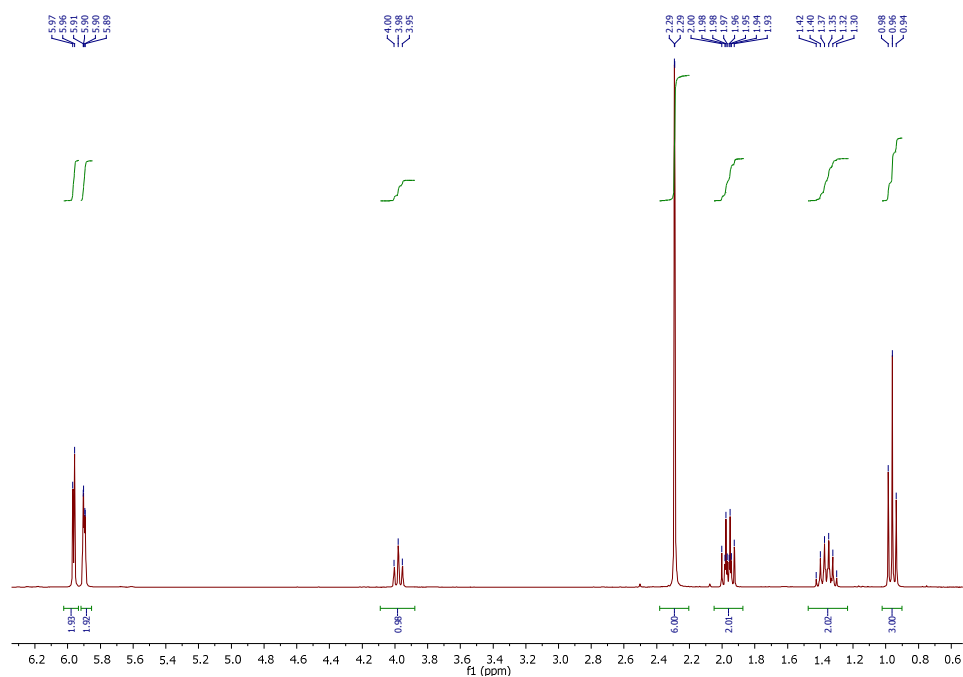


Figura 4.55. Espectro $^1\text{H RMN}$ de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**).

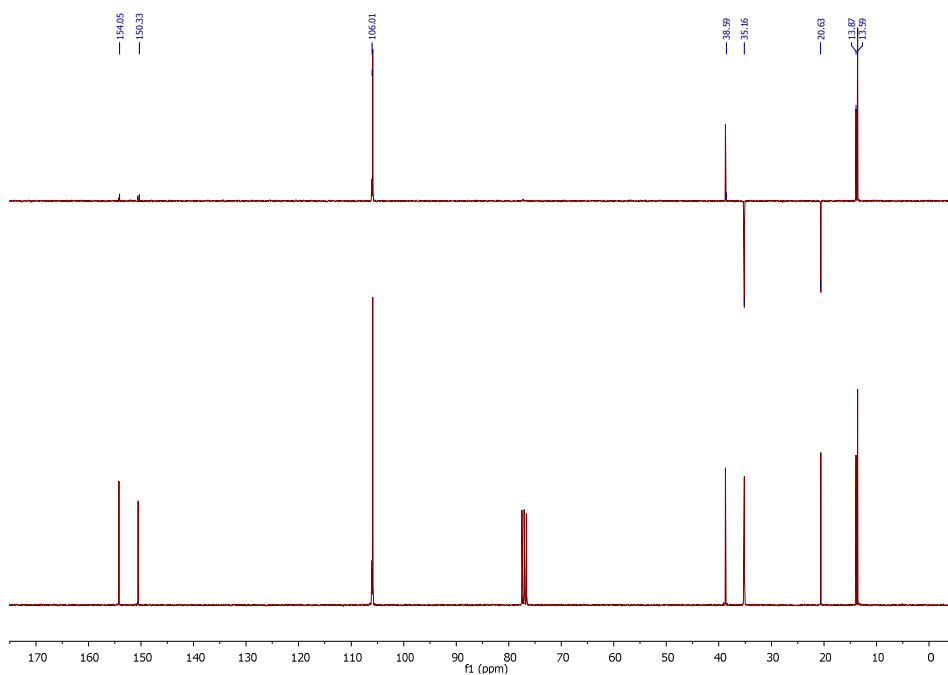


Figura 4.56. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**).

Procedimiento para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano a partir de Sylvan (**8**) y butanal (**6a**) en una relación 3 : 1 en presencia de ácido *para*-toluensulfónico en un reactor batch (Tabla 4.4, entrada 2)

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 600 g, 7.30 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (13 g). Bajo agitación y a temperatura ambiente se adicionó butanal (**6a**, 174.5 g, 2.42 mol) con una bomba perfusora a una velocidad de 120 mL/h. Una vez adicionado todo el aldehído la mezcla se calentó a 50 °C y se agitó durante 8 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción empleando dodecano como patrón externo.

La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con MgSO_4 . Tras destilar el crudo de reacción se obtuvo el producto deseado 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) como un líquido incoloro con un 98% de pureza (105–110 °C, 3 HPa; 442 g, 1.16 mol, 84% de rendimiento). Se obtuvieron 31.1 g de residuo en la destilación.

*Procedimiento para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano a partir de Sylvan (**8**) y butanal (**6a**) en una relación 3.5 : 1 en presencia de ácido para-toluensulfónico en un reactor batch (Tabla 4.4, entrada 3)*

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 546 g, 6.70 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (10.5 g). Bajo agitación y a temperatura ambiente se adicionó butanal (**6a**, 137.0 g, 1.90 mol) con una bomba perfusora a una velocidad de 120 mL/h. Una vez adicionado todo el aldehído la mezcla se calentó a 50 °C y se agitó durante 6 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción empleando dodecano como patrón externo.

La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con MgSO_4 . Tras destilar el crudo de reacción se obtuvo el producto deseado 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) como un líquido incoloro con un 99% de pureza (105-110 °C, 3 HPa; 365 g, 1.67 mol, 88% de rendimiento). Se obtuvieron 20.7 g de residuo en la destilación.

Procedimiento general para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano a partir de Sylvan (**8**) y butanal (**6a**) en presencia de catalizadores sólidos (zeolitas, resinas, $H_3O_{40}PW_{12}aq$ y MCM-41) en un reactor batch

En un matraz de vidrio de 10 mL de dos bocas y fondo redondo, 1.30 g (18.0 mmol) de butanal (**6a**) se mezclaron con 3.00 g (36 mmol) de 2-metilfurano (**8**) y 200 mg de dodecano como patrón interno. Sobre esta disolución se adicionaron 50 mg del catalizador correspondiente y la mezcla de reacción se sumergió en un baño de silicona a 50 °C durante 8 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción.

Procedimiento general para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)-butano a partir de Sylvan (**8**) y butanal (**6a**) en presencia de agua empleando resinas y $H_3O_{40}PW_{12}aq$ como catalizadores.

En un matraz de vidrio de 10 mL de dos bocas y fondo redondo, 1.30 g (18.0 mmol) de butanal (**6a**) se mezclaron con 3.00 g (36 mmol) de 2-metilfurano (**8**) y 200 mg de dodecano como patrón interno. Sobre esta disolución se adicionaron 50 mg de $H_3O_{40}PW_{12}aq$ o Amberlyst-15 y 0.1 g o 0.05 g de H_2O , respectivamente. La mezcla de reacción se sumergió en un baño de silicona a 50 °C durante 8 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción.

Procedimiento para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano a partir de Sylvan (**8**) y butanal (**6a**) en presencia de ITQ-2 ($Si/Al = 15$, $A = 800 m^2/g$) a gran escala.

En un matraz de vidrio de 100 mL de dos bocas y fondo redondo, 13.0 g (180 mmol) de butanal (**6a**) se mezclaron con 30.0 g (360 mmol) de 2-

metilfurano (**8**). Sobre esta disolución se adicionaron 0.5 g de ITQ-2 (Si/Al = 15, A = 800 m²/g) y la mezcla de reacción se sumergió en un baño de silicona a 50 °C durante 8 horas. Una vez finalizada la reacción se filtró el catalizador y se regeneró siguiendo el programa de temperatura de la Figura 4.55. El material recuperado se utilizó en ciclos catalíticos sucesivos escalando los sustratos según la cantidad de material recuperado en cada uno de los ciclos.

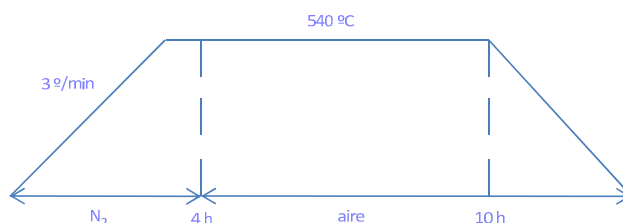


Figura 4.57. Rampa de calcinación para la activación de los catalizadores ITQ-2.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción empleando dodecano como patrón externo.

4.4.3.2 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de *Sylvan* (8**) con 4-oxopentanal (**11**) (reacción de trimerización de *Sylvan*)**

Procedimiento general para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)^[123] a partir de *Sylvan* (**8**) en presencia de ácido para-toluensulfónico como catalizador

En un matraz de vidrio de 50 mL de dos bocas y fondo redondo se añadieron 9.1 g (109 mmol) de 2-metilfurano (**8**) y 375 mg de dodecano como patrón interno. Sobre esta disolución se adicionaron 180 mg de ácido para-toluensulfónico y la mezcla de reacción se sumergió en un baño de silicona a 60 °C durante 2 horas.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción (Tabla 4.17).

*Procedimiento para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)^[123] a partir de Sylvan (**8**) en presencia de ácido sulfúrico como catalizador (Tabla 4.18, entrada 7)*

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 328 g, 4.00 mol), ácido sulfúrico (98%, 78.7 g, 0.802 mol, 24 % en peso) y agua (249 g, 76 % en peso). La mezcla se calentó a 60 °C y se agitó durante 16 horas. La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con NaHCO₃ y con MgSO₄. Tras destilar el crudo de reacción se obtuvo el producto deseado 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) como un líquido incoloro con un 98% de pureza (140 °C, 3 HPa; 249 g, 1.01 mol, 76% de rendimiento). Se obtuvieron 25.7 g de residuo en la destilación.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.95 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H), 5.88 – 5.87 (m, 2H), 3.95 – 4.0 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.46 – 2.47 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.24 – 2.22 (m, 2H), 2.1 (s, 3H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ = 208.1, 153.2, 151.1, 106.4, 105.7, 41.3, 38.1, 30.0, 26.7, 13.6.

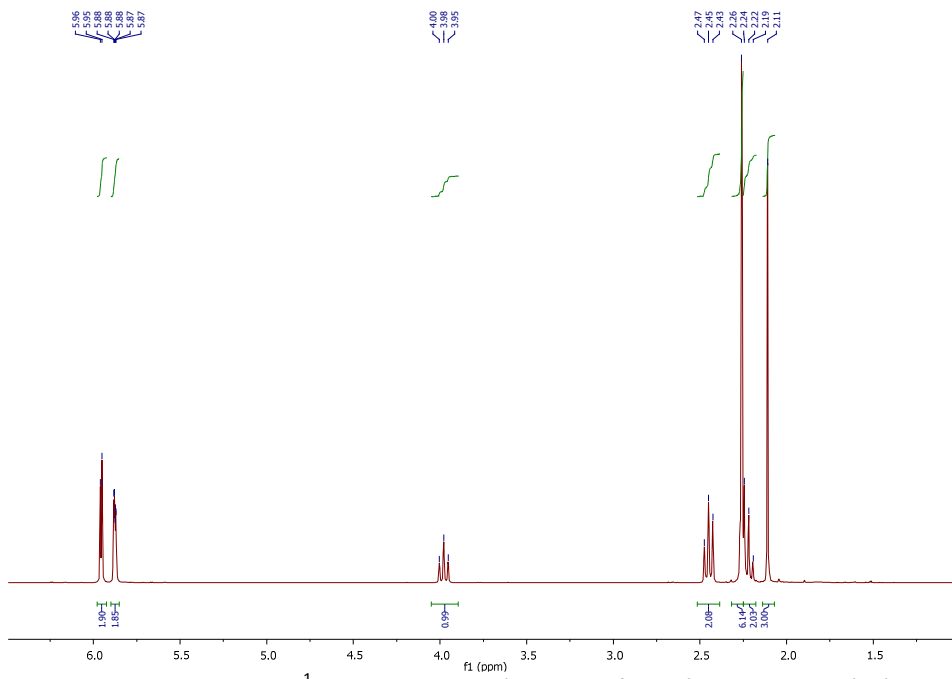


Figura 4.58. Espectro ^1H RMN de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (**12**).

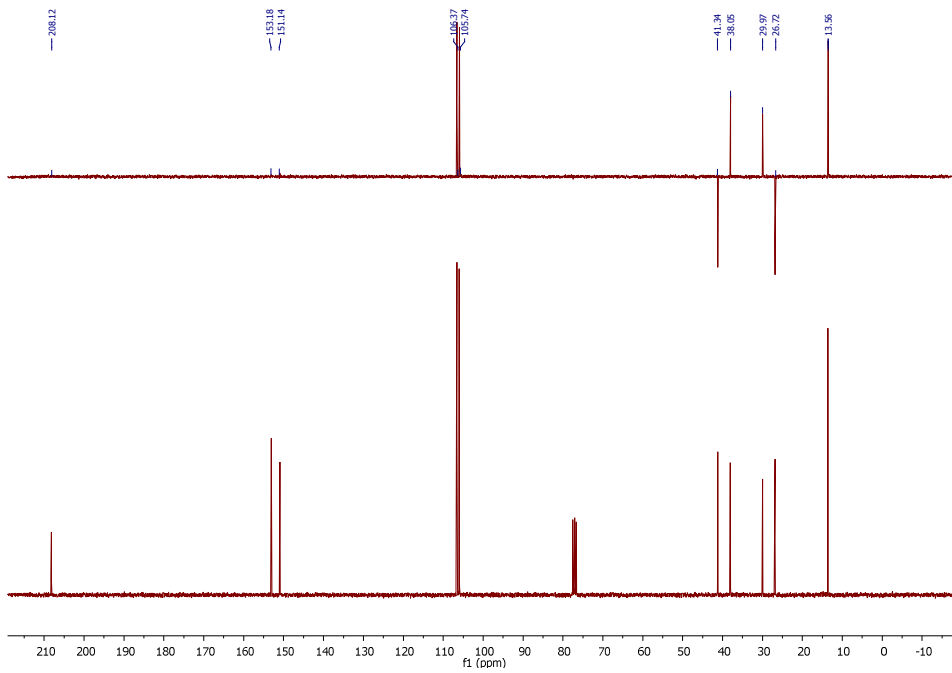


Figura 4.59. Espectro ^{13}C RMN de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (**12**).

Las reacciones de la Tabla 4.18, entradas 2, 4 y 5 y las reacciones de la Tabla 4.19 se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento pero variando en cada caso las cantidades añadidas de 2-metilfurano (**8**) y H₂SO₄/H₂O, indicadas en la tabla.

*Procedimiento general para la síntesis del crudo de la mezcla de reacción de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)^[123] a partir de Sylvan (**8**) en presencia de ácido sulfúrico como catalizador*

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 328 g, 4.00 mol), ácido sulfúrico (98%, 78.7 g, 0.802 mol, 24 % en peso) y agua (249 g, 76 % en peso). La mezcla se calentó a 60 °C y se agitó durante 16 horas. La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se guardó para reacciones posteriores (se recuperó el 96% de la cantidad inicial). La fase orgánica se trató con NaHCO₃ y con MgSO₄ y se filtró con gel de sílice. Se obtuvo un líquido marrón que contenía un 79–80% del producto deseado (GC), 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**, 308 g, 1.25 mol, 94% de rendimiento).

La fase acuosa recuperada se empleó en otras reacciones bajo las mismas condiciones sin ningún tipo de tratamiento previo. Ácido nuevo diluido (25%) se añadió (aproximadamente 4% en peso) para sustituir la cantidad perdida debido a la manipulación.

*Procedimiento general para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)^[123] a partir de Sylvan (**8**) en presencia de ácido metilsulfónico como catalizador*

En un matraz de vidrio de 10 mL de dos bocas y fondo redondo se añadieron 3.0 g (36.0 mmol) de 2-metilfurano (**8**) y 200 mg de dodecano como

patrón interno. Sobre esta disolución se adicionaron 600 mg (678 mmol) de MeSO_3H y la cantidad de H_2O indicada en cada caso en la Tabla 4.21. La mezcla de reacción se sumergió en un baño de silicona a 60 °C durante un período de tiempo comprendido entre 5 y 16 horas, según la cantidad de H_2O adicionada.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción, empleando dodecano como patrón externo.

*Procedimiento para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)^[123] a gran escala partir de Sylvan (**8**) en presencia de ácido metilsulfónico como catalizador (Tabla 4.22)*

En un matraz de vidrio de 50 mL de fondo redondo se adicionó 2-metilfurano (**8**, 15 g, 180 mmol), ácido metilsulfónico (3 g, 0.031 mol, 33% en peso) diluido con agua (6 g, 66% en peso). La mezcla se calentó a 60 °C y se agitó magnéticamente durante 8 horas. La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se guardó para reacciones posteriores (se recuperó el 96% de la cantidad inicial).

La fase acuosa recuperada se empleó en otras reacciones bajo las mismas condiciones sin ningún tipo de tratamiento previo. Ácido nuevo diluido (33%) se añadió para sustituir la cantidad perdida debido a la manipulación.

*Procedimiento para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**)^[123] a gran escala a partir de Sylvan (**8**) en presencia de ácido metilsulfónico como catalizador (Tabla 4.23)*

En un matraz de vidrio de 1 L de fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 300 g, 3.60 mol), ácido metilsulfónico (70.0 g, 0.729 mol, 54 % en peso) diluido con agua

(60 g, 46 % en peso). La mezcla se calentó a 60 °C y se agitó magnéticamente durante 8 horas. La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se guardó para reacciones posteriores.

La fase acuosa recuperada se empleó en otras reacciones bajo las mismas condiciones sin ningún tipo de tratamiento previo. Ácido nuevo diluido (54%) se añadió para sustituir la cantidad perdida debido a la manipulación.

Procedimiento para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12)^[12] a partir de Sylvan (8) en presencia de ácido sulfúrico inmovilizado sobre sílice (Tabla 4.25)

En un matraz de 250 mL de fondo redondo y dos bocas se adicionaron 10 g de SiO₂ (35-60 μm). Sobre este material se añadió gota a gota una disolución preparada previamente de H₂SO₄/H₂O al 24% en peso para las reacciones de las entradas 1, 2 y 4 y al 10% en peso para la reacción de la entrada 5. Se agita esta mezcla y se rotaevapora a vacío y a temperatura ambiente hasta que queda como un polvo blanco.

En un matraz de 250 mL de fondo redondo y dos bocas al que se le acopló un refrigerante se adicionaron 100 mL de 2-metilfurano y el catalizador inmovilizado previamente. La mezcla se agitó magnéticamente a 60 °C.

Se extrajeron alícuotas periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción, empleando dodecano como patrón externo.

En la Tabla 4.25, entrada 3 no se utilizó H₂SO₄ inmovilizado, se añadió la disolución acuosa directamente a la mezcla de reacción.

En la Tabla 4.25, entradas 6, 7, 8 y 9, se añadió la disolución acuosa de H_2SO_4 y SiO_2 por separado, es decir, no se inmovilizó el ácido previamente.

4.4.3.3 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8) y 5-metilfurfural (12)

Procedimiento para la síntesis de 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanil)furano (13) a partir de Sylvan (8) y 5-metilfurfural (6) en presencia de ácido para-toluensulfónico

En un matraz de vidrio 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 600 g, 7.25 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (13.8 g, 80.1 mmol). Bajo agitación, 5-metilfurfural (**9**, 160 g, 1.45 mol) se adicionó con una bomba perfusora a una velocidad de 120 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 6 horas. Se paró la reacción cuando la conversión fue completa.

La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con NaHCO_3 y con MgSO_4 y el exceso de 2-metilfurano se destiló en un rotavapor. Tras la destilación se obtuvo el producto deseado 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanil)furano (**13**) como un líquido incoloro con una pureza del 97% (120 °C, 2 HPa; 365 g, 1.35 mol, 93% de pureza). Se obtuvieron 49.1 g de residuo de la destilación.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.00 (d, J = 3.1, 3H), 5.94-5.92 (m, 3H), 5.41 (s, 1H), 2.29 (d, J =0.8, 9H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 151.3, 150.6, 107.6, 106.4, 39.2, 13.5.

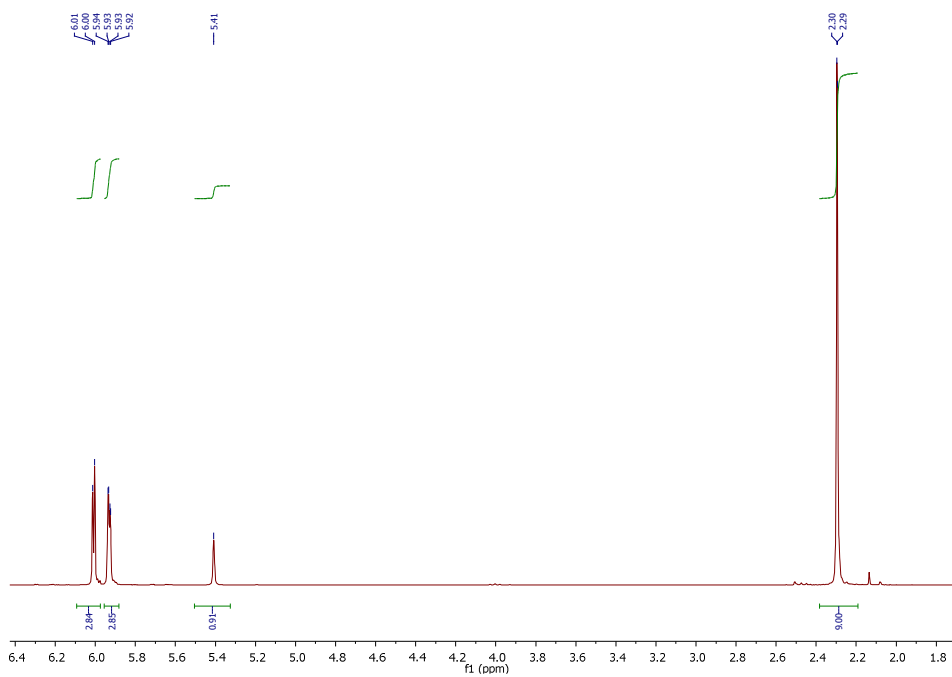


Figura 4.60. Espectro ^1H RMN 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanyl)furano (**13**).

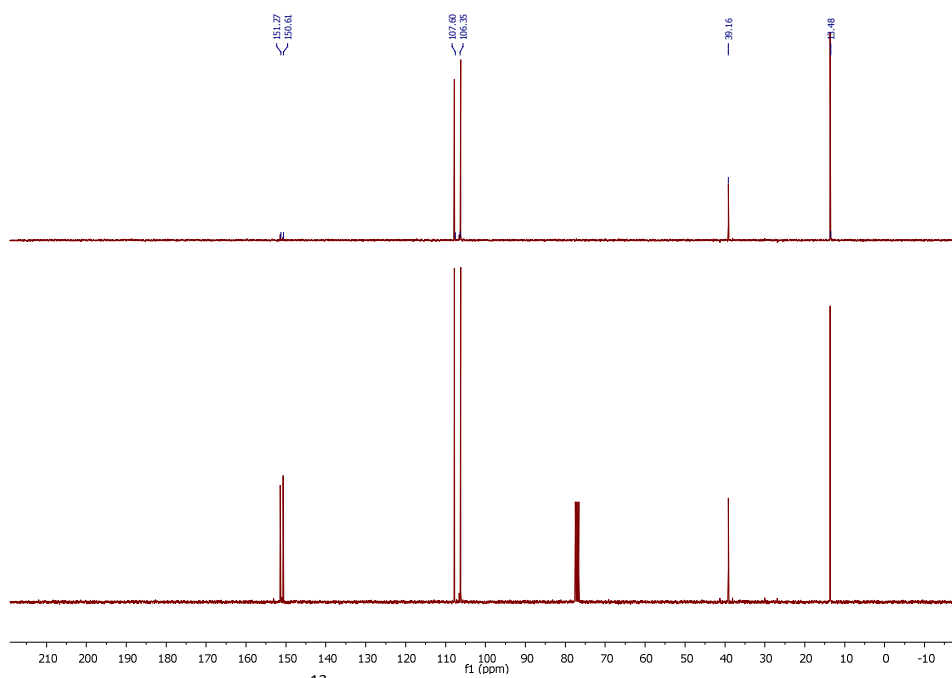


Figura 4.61. Espectro ^{13}C RMN 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanyl)furano (**13**).

Procedimiento general para la síntesis de 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanil)furano (**13**) a partir de Sylvan (**8**) y 5-metilfurfural (**9**) en presencia de ácido sulfúrico

En un matraz de vidrio 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 300 g, 3.63 mol) y ácido sulfúrico al 25% (300 g, 0.765 mol). Bajo agitación, 5-metilfurfural (**9**, 80.3 g, 0.765 mol) se adicionó con una bomba perfusora a una velocidad de 240 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 7.5 horas. Se paró la reacción cuando la conversión fue completa.

La fase acuosa se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con NaHCO₃ y con MgSO₄ y el exceso de 2-metilfurano se destiló en un rotavapor. Tras la destilación se obtuvieron 202 g de 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanil)furano (**13**, 77% de la mezcla, 156 g, 0.608 mol, 83% de rendimiento) y 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**, 23% de la mezcla, 45.7 g). Se obtuvieron 11.9 g de residuo en la destilación.

4.4.3.4 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan (8**) con aldehídos alifáticos**

Procedimiento general para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)etano (**10b**) a partir de Sylvan (**8**) y etanal (**6b**)

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 600 g, 7.31 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (12.0 g, 69.6 mmol, para una relación molar ácido *para*-toluensulfónico: paraldehído (**6b**) de 3.3%; 10.1 g, 58.8 mmol, para una relación molar ácido *para*-toluensulfónico: paraldehído (**6b**) de 2.8%; 7.20 g, 41.8 mmol para una relación molar ácido *para*-toluensulfónico: paraldehído 2.0%). Bajo agitación mecánica, se adicionó paraldehído (**6b**, 92.0

g, 2.09 moles del monómero etanal (**6b**) a una velocidad de 120 mL/h con una bomba perfusora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 50 °C durante 5 h.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción, empleando dodecano como patrón externo de la reacción. Se paró la reacción cuando la conversión fue completa.

La fase acuosa formada se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con NaHCO₃ para eliminar la posible acidez resultante y con MgSO₄ para eliminar los restos de agua en esta fase. El exceso de 2-metilfurano se destiló en un rotavapor. El producto puro se obtuvo por destilación a vacío del crudo de reacción resultante y se analizó por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo. La destilación dio lugar al producto deseado 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)etano (**10b**) como un líquido incoloro con un 99% de pureza (344g, 1.81 mol, 87% de rendimiento, 90–104 °C, 6–10 HPa y 31.5 g de residuo en la destilación para una relación molar ácido *para*-toluensulfónico : paraldehído (**6b**) de 3.3%; 303 g, 1.59 mol, 76% de rendimiento de difurano **10b** y 23.9 g de residuo de la destilación para una relación molar ácido *para*-toluensulfónico : paraldehído (**6b**) de 2.0%; 262 g, 1.38 mol, 66% de rendimiento de difurano **10b** y 9.02 g de residuo de la destilación para una relación molar ácido *para*-toluensulfónico : paraldehído de 2.0%).

10b: ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.93 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H), 5.89 – 5.90 (m, 2H), 4.12 (q, *J* = 7.2, 1H), 2.29 (d, *J* = 0.6, 6H), 1.60 – 1.57 (d, *J* = 7.2, 3H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.1, 150.4, 105.9, 105.2, 33.0, 18.4, 13.7.

MS m/z (%): 190 (33) [M⁺], 175 (100), 176 (11), 43 (7), 191 (4), 147 (3).

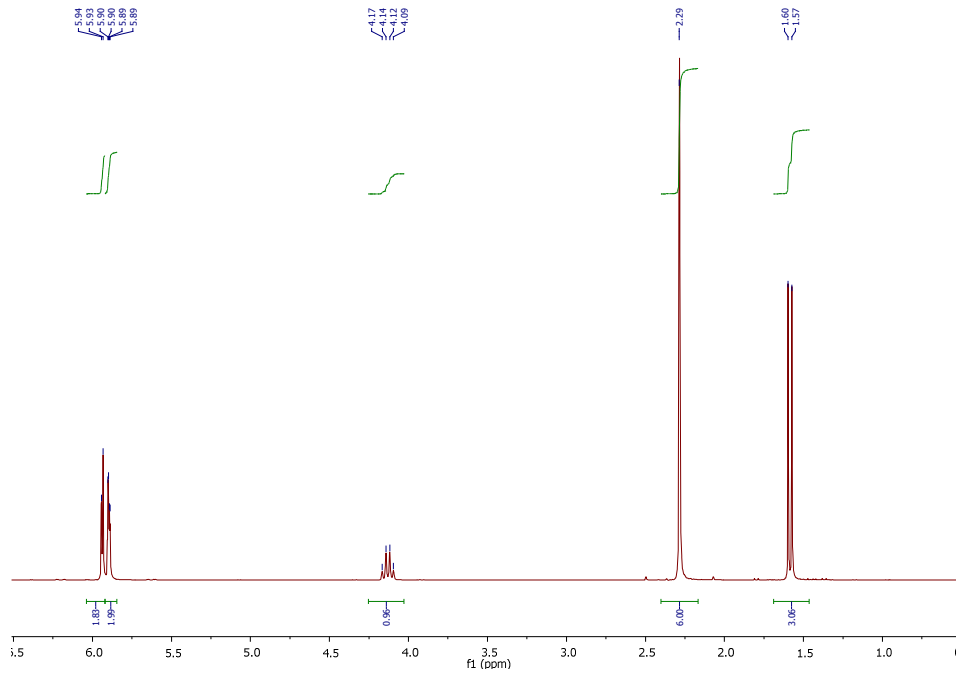


Figura 4.62. Espectro ¹H RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)etano (**10b**).

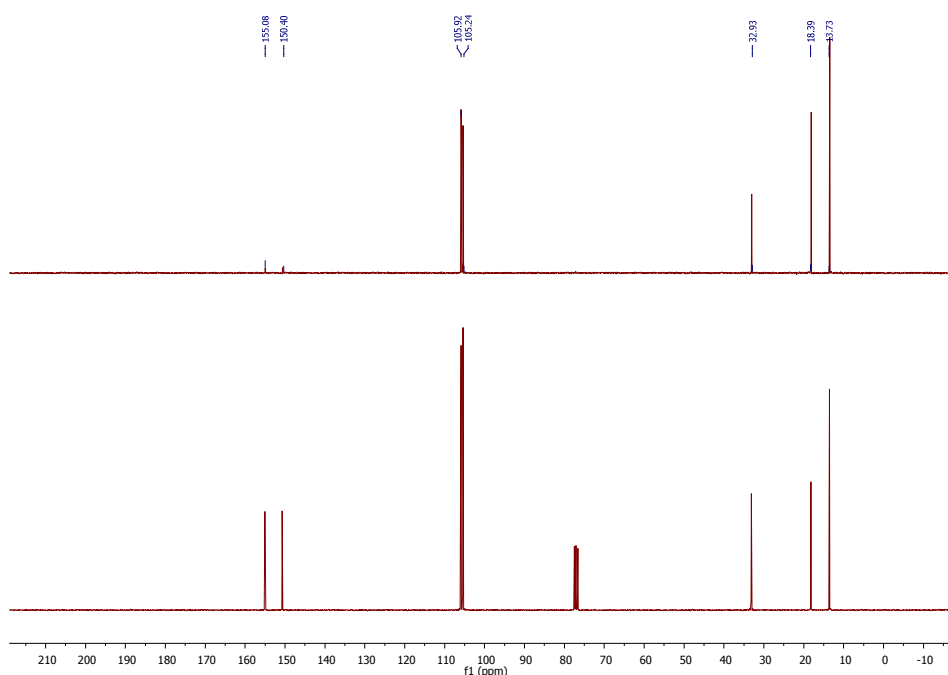


Figura 4.63. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)etano (**10b**).

Procedimiento para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)propano (10c) a partir de Sylvan (8) y propanal (6c)

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 546 g, 6.65 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (8.59 g, 49.9 mmol). Bajo agitación mecánica, se adicionó propanal (**6c**, 110 g, 1.90 mol) con una bomba perfusora a una velocidad de 120 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 50 °C durante 6 h. Se paró la reacción cuando la conversión fue completa.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción, empleando dodecano como patrón externo.

La fase acuosa formada se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con NaHCO_3 y con MgSO_4 . El exceso de 2-metilfurano se destiló en un rotavapor. El producto puro se obtuvo por destilación a vacío del crudo de reacción y se analizó por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo. La destilación dio lugar al producto deseado 1,1-bis(5-metil-2-furanil)propano (**10c**) como un líquido incoloro con un 99% de pureza (88% de rendimiento, 341 g, 1.67 mol, 99 °C, $5 \cdot 10^2$ Pa). Se obtuvieron 19.5 g de residuo de la destilación.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.95 - 5.94$ (d, $J = 3.0$, 2H), 5.89 - 5.87 (m, 2H), 3.88 - 3.79 (t, $J = 7.5$, 1H), 2.27 (s, 6H), 2.04 - 1.94 (m, $J = 7.4$, 2H), 0.96 - 0.91 (t, $J = 7.4$, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.0, 150.4, 106.0, 105.9, 40.7, 26.2, 13.6, 12.1$.

MS m/z (%): 204 (60) [M^+], 175 (100), 176 (65), 43 (43), 77 (15), 131 (13).

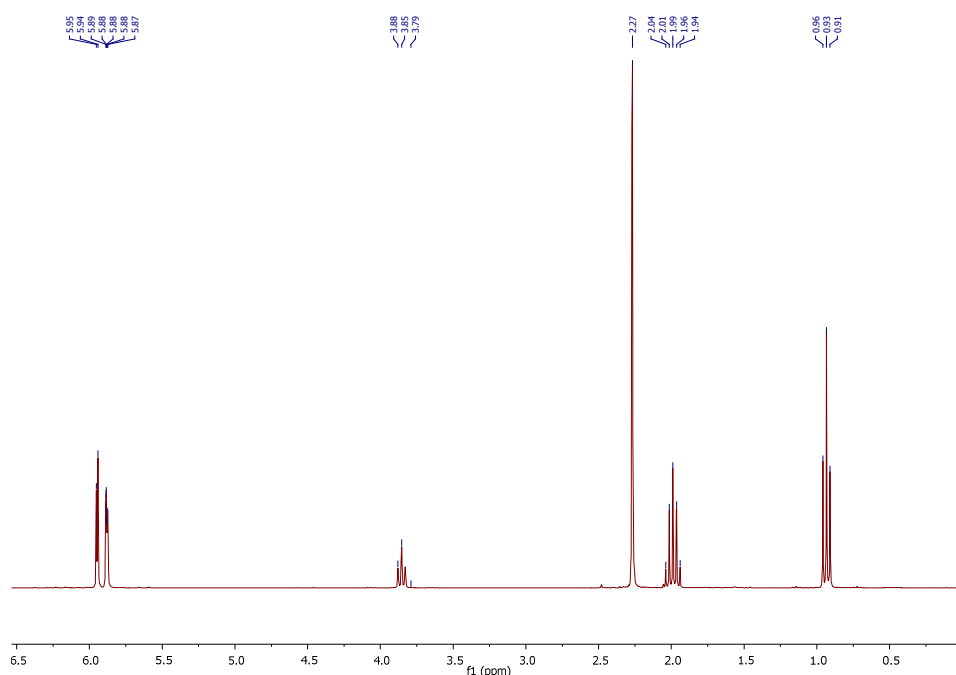


Figura 4.64. Espectro $^1\text{H RMN}$ de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)propano (**10c**).

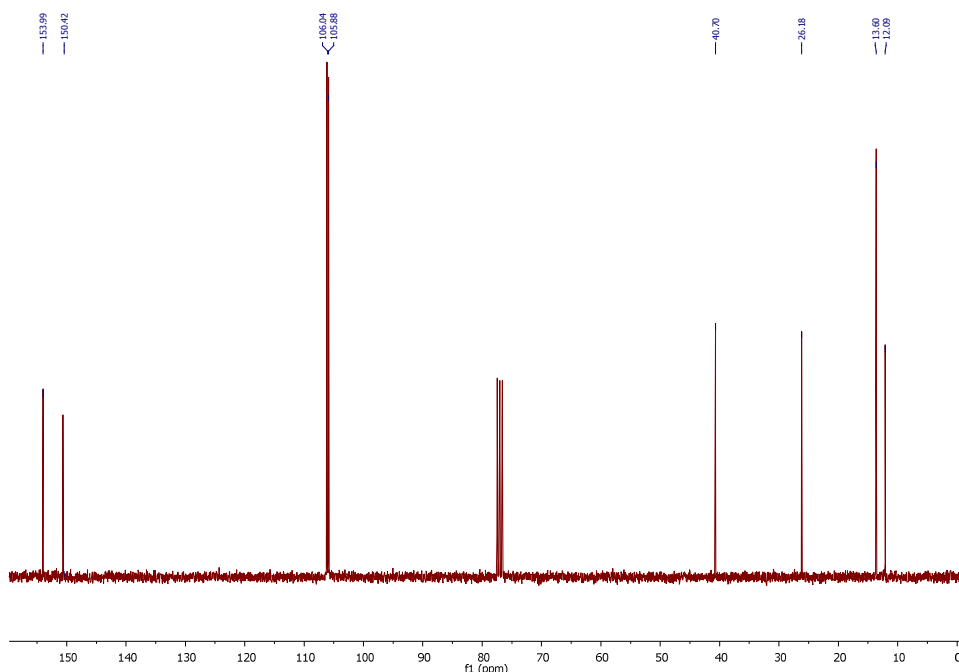


Figura 4.65. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)propano (**10c**).

Procedimiento para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)pentano (**10d**) a partir de Sylvan (**8**) y pentanal (**6d**)

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 546 g, 6.65 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (8.59 g, 49.9 mmol). Bajo agitación mecánica, se adicionó pentanal (**6d**, 162 g, 1.88 moles) con una bomba perfusora a una velocidad de 120 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 50 °C durante 7.5 h.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción, empleando dodecano como patrón externo de la reacción. Se paró la reacción cuando la conversión fue completa.

La fase acuosa formada se separó en un embudo de decantación y se desechó. La fase orgánica se trató con NaHCO_3 y con MgSO_4 . El exceso de 2-metilfurano se destiló en un rotavapor. El producto puro se obtuvo por destilación a vacío del crudo de reacción y se analizó por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo. La destilación dio lugar al producto deseado 1,1-bis(5-metil-2-furanil)pentano (**10d**) como un líquido incoloro con un 99% de pureza (87% de rendimiento, 382 g, 1.64 mol, 103 °C, $3 \cdot 10^2$ Pa). Se obtuvieron 25.7 g de residuo en la destilación.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.94 – 5.93 (d, J = 3.0, 2H), 5.88 – 5.87 (m, 2H), 3.95 – 3.90 (t, J = 7.6, 1H), 2.27 (d, J = 0.9, 6H), 1.99 – 1.92 (m, 2H), 1.36 – 1.26 (m, 4H), 0.96 – 0.88 (t, J = 7.0, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3): δ = 154.1, 150.4, 106.0, 105.8, 39.1, 32.7, 29.7, 22.5, 14.0, 13.6.

MS m/z (%) = 232 (55) [M^+], 175 (100), 176 (66), 43 (14), 174 (10), 131 (85).

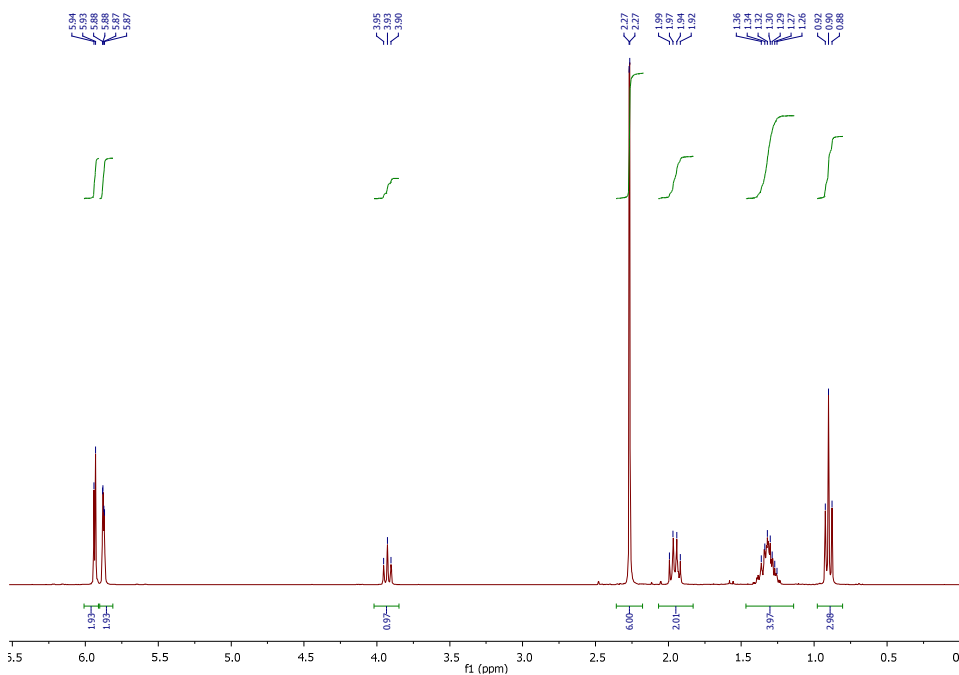


Figura 4.66. Espectro ^1H RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)pentano (**10d**).

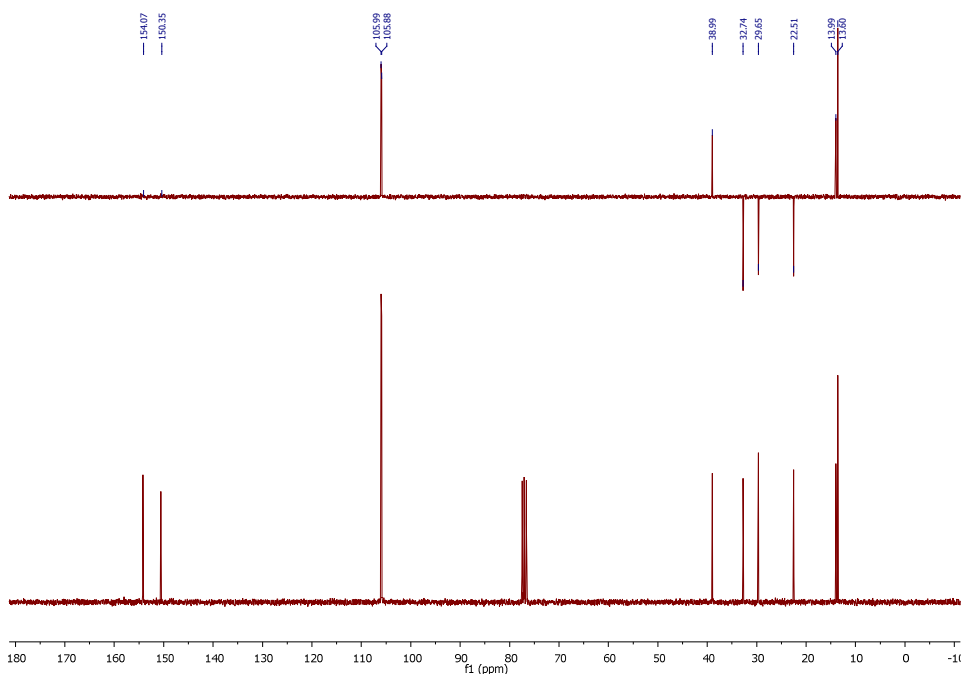


Figura 4.67. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)pentano (**10d**).

4.4.3.5 Reacción de hidroxialquilación/alquilación de Sylvan y cetonas

Procedimiento para la síntesis de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (14a)^[136] a partir de Sylvan (8) y 2-pentanona (7a) en una proporción molar 2.5 : 1 con ácido para-toluensulfónico como catalizador a 60 °C.

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 500 g, 6.09 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (14.2 g, 82.5 mmol). Bajo agitación mecánica, se adicionó 2-pentanona (**7a**, 210 g, 2.44 mol) con una bomba perfusora a una velocidad de 240 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 60 °C y, tras 7 h de reacción, se adicionó una segunda porción de catalizador (7.2 g, 41.8 mmol). La reacción se paró a las 22.5 h de reacción.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

Procedimiento para la síntesis de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano^[136] (14a) a partir de Sylvan (8) y 2-pentanona (7a) en una proporción molar 2.5 : 1 con ácido para-toluensulfónico como catalizador a 100 °C.

En un bote de vidrio Schott de 1 L de capacidad se introdujo 2-metilfurano (**8**, 62.8 g, 0.765 mol), ácido *para*-toluensulfónico (1.83 g, 10.6 mmol) y 2-pentanona (**7a**, 26.3 g, 0.306 mol). El bote se cerró con un tapón al que se le incorporó un manómetro. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente y se calentó a 80 °C durante 30 min y posteriormente a 90 °C hasta un total de 85 min de reacción. Tras los 85 minutos, se aumentó la

temperatura a 100 °C y la reacción se paró a las 3 horas. La presión en el interior del recipiente no superó los 1.5 bar de presión.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

Procedimiento para la síntesis de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano^[136] (14a) a partir de Sylvan (8) y 2-pentanona (7a) en una proporción molar 2.5 : 1 con ácido sulfúrico como catalizador a 60 °C.

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 333 g, 4.06 mol) y una disolución acuosa al 34% de ácido sulfúrico (253 g). Bajo agitación mecánica, se adicionó 2-pentanona (**7a**, 140 g, 1.63 mol) con una bomba perfusora a una velocidad de 240 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 60 °C durante 9.5 h y se paró la reacción cuando la conversión fue completa.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

Procedimiento para la síntesis de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano^[136] (14a) a partir de Sylvan (8) y 2-pentanona (7a) en una proporción molar 2.5 : 1 con ácido sulfúrico como catalizador a 100 °C.

En un bote de vidrio Schott de 1 L de capacidad se introdujo 2-metilfurano (**8**, 319 g, 3.88 mol), una disolución acuosa al 49% de ácido

sulfúrico (72.0) y 2-pentanona (**7a**, 113 g, 1.31 mol). El bote se cerró con un tapón al que se le incorporó un manómetro. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente y se calentó a 100 °C durante 60 min. La presión en el interior del recipiente no superó los 2 bar de presión.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

*Procedimiento para la síntesis de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano^[136] (**14a**) a partir de Sylvan (**8**) y 2-pentanona (**7a**) en una proporción molar 1 : 2 con ácido para-toluensulfónico como catalizador a 100 °C*

En un bote de vidrio Schott de 1 L de capacidad se introdujo 2-metilfurano (**8**, 164 g, 2.00 mol), ácido para-toluensulfónico (12.0 g, 69.7 mmol) y 2-pentanona (**7a**, 340 g, 3.94 mol). El bote se cerró con un tapón al que se le incorporó un manómetro. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente y se calentó a 100 °C durante 90 min. La presión en el interior del recipiente no superó los 1.5 bar de presión.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

El producto 6-(5-metil-2-furanil)- 2,5-nonadiona (**15**) se aisló y purificó a través de una columna cromatográfica en gel de sílice. En una primera columna se pasaron 50 mL de producto crudo y 200 mL de *n*-pentano. En las primeras fracciones se obtuvo el difurano **14a**. Posteriormente, se pasaron 100 mL de

dietiléter y se recuperó la dicetona **15**. Las correspondientes fracciones se juntaron y el disolvente se evaporó en el rotavapor. La dicetona **15** se purificó de nuevo en una segunda columna con gel de sílice flash con una mezcla de pentano : dietiléter en una relación 9 : 1.

14a: $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.93 - 5.88$ (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), $5.88 - 5.82$ (m, 2H), $2.33 - 2.20$ (d, $J = 1.1$ Hz, 6H), $2.02 - 1.89$ (m, 2H), $1.63 - 1.52$ (s, 3H), $1.30 - 1.12$ (m, 2H), $0.99 - 0.81$ (m, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.0, 150.4, 105.6, 105.2, 41.4, 40.9, 23.0, 17.7, 14.5, 13.6$.

15: $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.00 - 5.99$ (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), $5.85 - 5.82$ (m, 1H), $2.55 - 2.46$ (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), $1.81 - 1.76$ (m, 2H), 1.29 (s, 3H), $1.11 - 1.06$ (m, 2H), $0.87 - 0.80$ (m, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 210.4, 207.3, 155.3, 151.5, 107.0, 106.1, 52.5, 38.0, 36.7, 31.8, 29.9, 20.0, 17.2, 14.4, 13.6$.

HRMS: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$, calculada 273.1467; encontrada 273.1479.

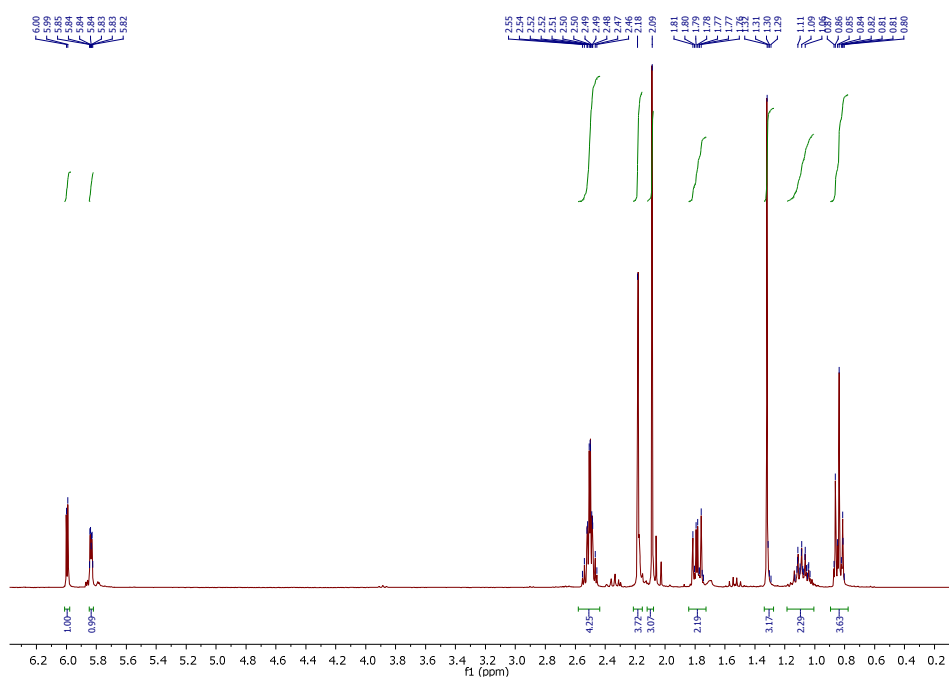


Figura 4.68. Espectro ^1H RMN de 6-(5-metil-2-furanyl)- 2,5-nonadiona (**15**).

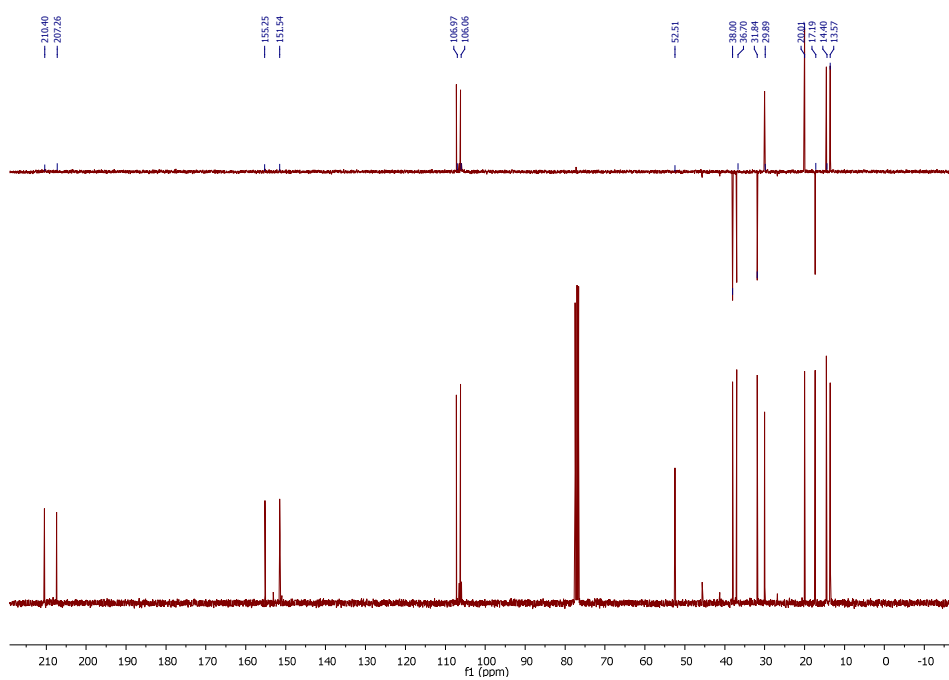


Figura 4.69. Espectro ^{13}C RMN de 6-(5-metil-2-furanyl)- 2,5-nonadiona (**15**).

Procedimiento para la síntesis de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)metano (**14b**) a partir de Sylvan (**8**) y 2-propanona (**7b**)

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 546 g, 6.65 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (13.6 g, 79.0 mmol). Bajo agitación mecánica, se adicionó 2-propanona (**14b**, 154 g, 2.66 mol) con una bomba perfurosra a una velocidad de 120 mL/h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 60 °C y, tras 7 h de reacción, se adicionó una segunda porción de catalizador (13.6 g, 79.0 mmol). La reacción se paró a las 10 h de reacción.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

La fase acuosa se separó y se desechó. La fase organica se trató con NaHCO₃ y con MgSO₄ y el exceso de 2-metilfurano se destiló en un rotavapor. La destilación del crudo de reacción dio lugar al producto deseado 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)metano (**14b**) como un líquido incoloro con un 99% de pureza (80-85 °C, 1.3·10² Pa; 376 g, 1.84 mol, 69% de rendimiento). Se obtuvieron 41.6 g como residuo de la destilación.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.90 – 5.88 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 5.87 – 5.85 (dd, *J* = 3.0 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2H), 2.26 (d, *J* = 1.0 Hz, 6H), 1.61 (s, 6H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ 158.6, 150.5, 105.7, 104.5, 37.2, 26.5, 13.6.

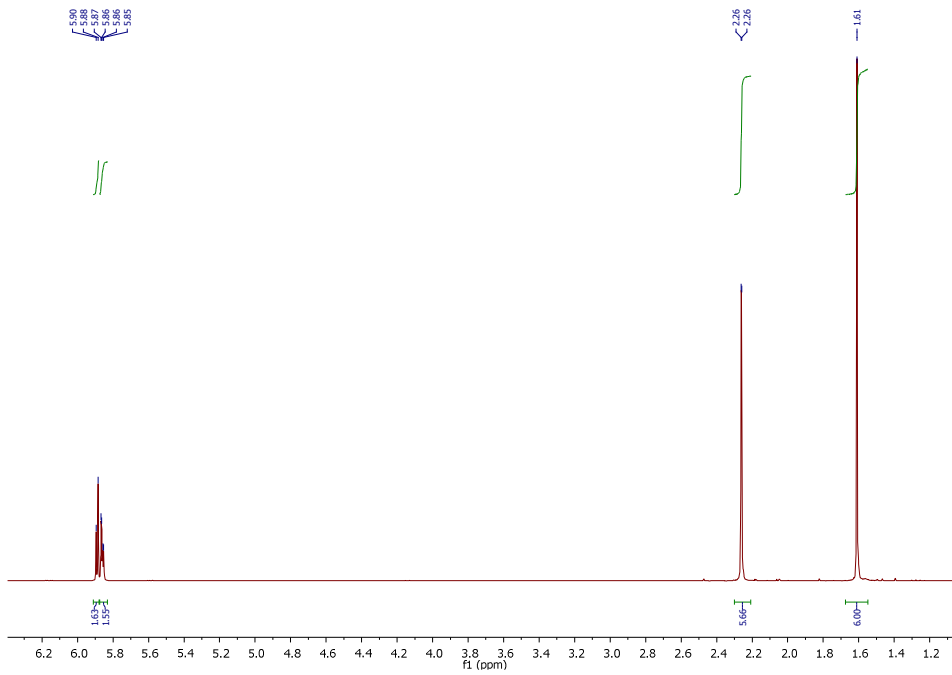


Figura 4.70. Espectro ^1H RMN de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)metano (**14b**).

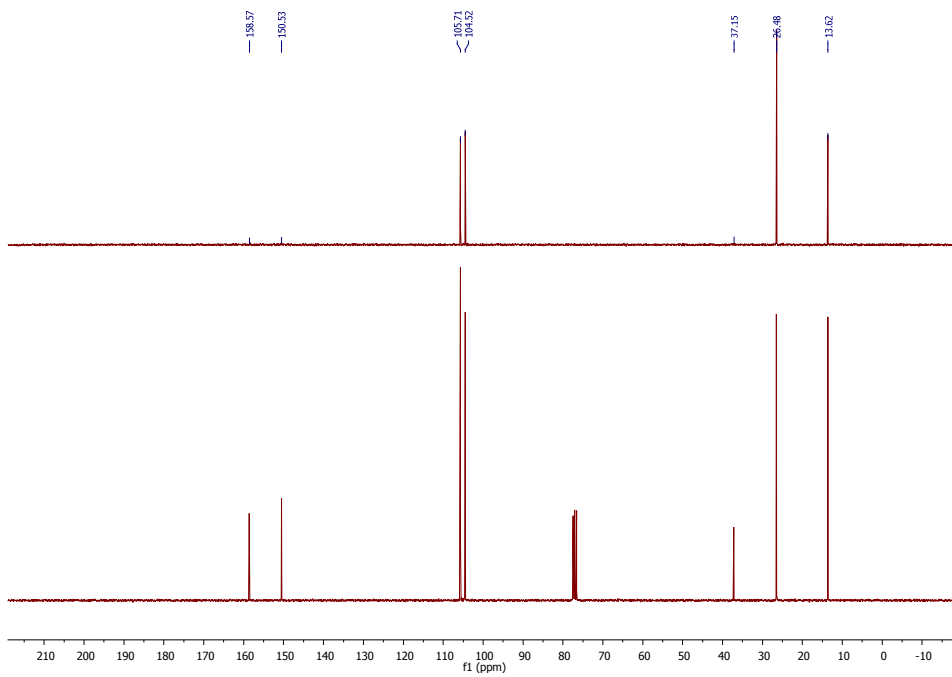


Figura 4.71. Espectro ^{13}C RMN de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)metano (**14b**).

Procedimiento general para la síntesis de 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona^[148] (**16**) a partir de Sylvan (**8**) y 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**) con ácido para-toluensulfónico o ácido sulfúrico como catalizador

En un matraz de vidrio de 10 mL de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 1.5 g, 18.4 mol), 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**, 1.80 g, 18.4 mmol), dodecano (200 mg) como patrón interno y ácido *para*-toluensulfónico (50 mg, 0.292 mmol, 1.59 mol%) o ácido sulfúrico (disolución acuosa al 24%, 3.30 g, 4.59 mmol, 25 mol%). La mezcla de reacción se agitó y calentó a la temperatura deseada (30 o 60 °C). Cuando la reacción fue completa (6 ó 24 horas) se analizó por cromatografía de gases. Asimismo, se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción que se analizaron también por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción.

La reacción de la Tabla 4.31, entrada 2 se llevó a cabo a gran escala:

En un matraz de vidrio de 1 L de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 360 g, 3.67 mol) y ácido *para*-toluensulfónico (10.2 g, 48.4 mmol, 1.3 mol%). Bajo agitación mecánica, se adicionó 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**, 302 g, 3.68 mol) a una velocidad de 240 mL/h con una bomba perfusora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se continuó agitando a 60 °C durante 22.5 h.

Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción. El producto crudo se analizó también por cromatografía de gases, empleando dodecano como patrón externo.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.85 - 5.82$ (m, 2H), 2.66 (s, 2H), 2.24 - 2.22 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.31 (s, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 208.2, 159.3, 150.4, 105.9, 104.2, 54.5, 35.2, 31.2, 26.8, 13.5$.

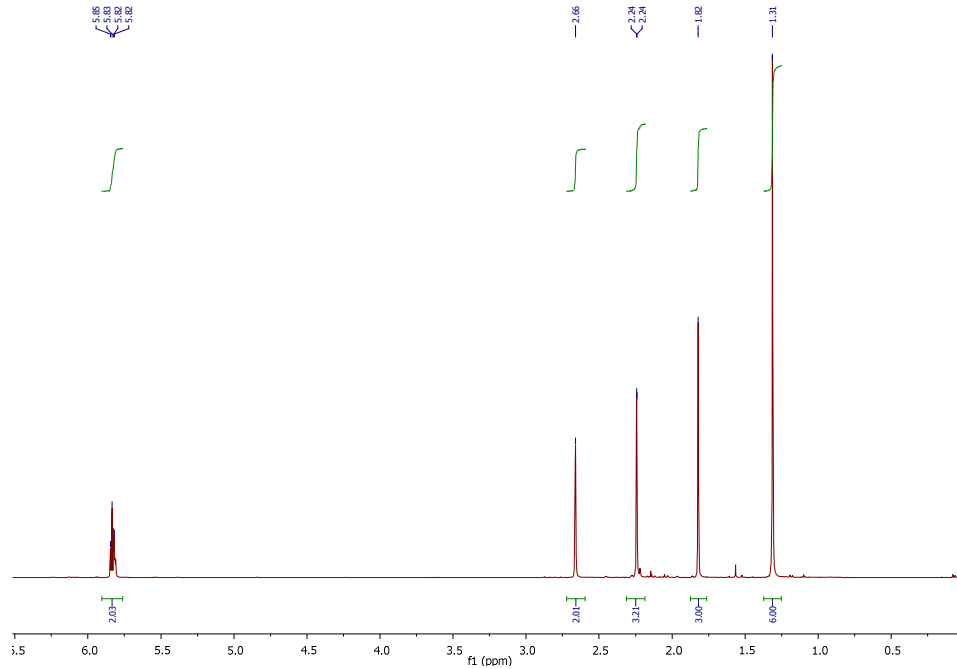


Figura 4.72. Espectro ^1H RMN de 4-metil-4-(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (16).

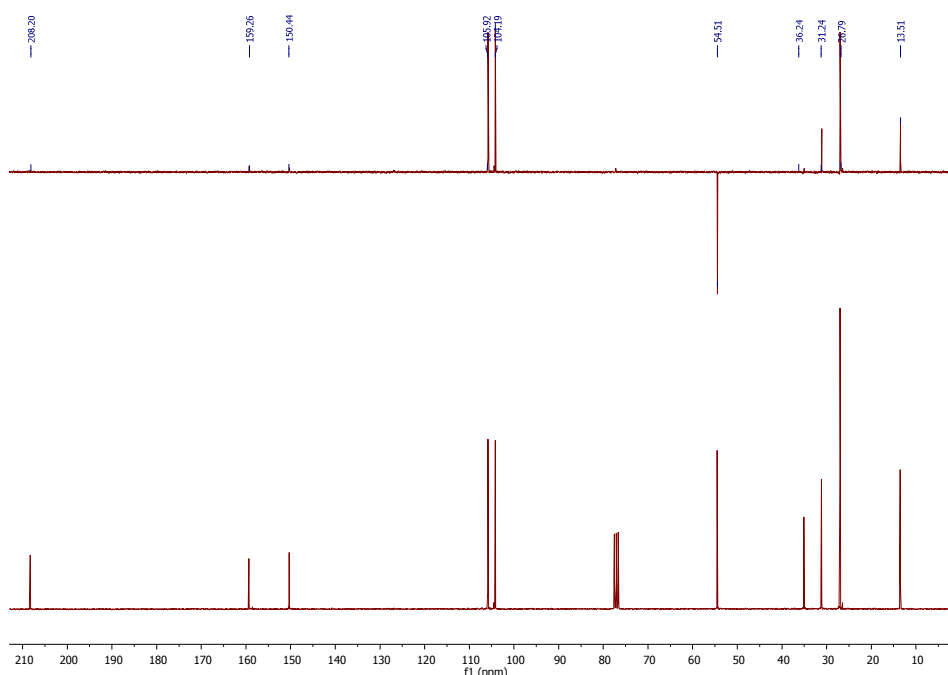


Figura 4.73. Espectro ^{13}C RMN de 4-metil-4-(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (**16**).

Procedimiento general para la síntesis de 4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona^[163] (**17**) a partir de 2-metilfurano (**8**) y 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**) con ácido clorhídrico como catalizador

En un matraz de vidrio de 10 mL de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y se adicionó 2-metilfurano (**8**, 1.5 g, 18.4 mol), 4-metil-3-penten-2-ona (**7c**, 1.80 g, 18.4 mmol), y ácido clorhídrico (disolución acuosa al 37%, 0.8 mL, 9.73 mmol, 53 mol%). La mezcla de reacción se agitó y calentó a la temperatura deseada (25, 40 o 60 °C). Cuando la reacción fue completa (1 o 5 horas), el crudo de la mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Asimismo, se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos de reacción que se analizaron también por cromatografía de gases para seguir la evolución de la cinética de la reacción.

Procedimiento general para la síntesis de 4,4-dimetil-2,5,8-nonatriona^[142] (**17**) a partir de 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**16**) con ácido clorhídrico como catalizador

En un matraz de vidrio de 10 mL de tres bocas y fondo redondo se acopló un refrigerante y un agitador mecánico y se adicionó 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**16**, 3.2 g, 16.4 mmol) y ácido clorhídrico (disolución acuosa al 37%, 0.8 mL, 9.73 mmol, 59 mol%). La mezcla de reacción se agitó y calentó 40 °C. Tras 5 min el crudo de reacción se analizó por cromatografía de gases y se observó 4,4-dimetil-2,5,8-nonatriona (**17**) con un 74% de rendimiento de 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**16**) a una conversión del 85%.

La identificación de los picos en el espectro de RMN se llevó a cabo por comparación con los datos recogidos de la literatura.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.83 – 2.79 (m, 1H), 2.79 – 2.65 (s, 3H), 2.23 – 2.19 (m, 2H), 2.15 – 2.13 (s, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.30 (s, 6H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ 213.4, 207.4, 206.8, 53.5, 44.8, 36.9, 31.6, 30.2, 29.9, 24.9.

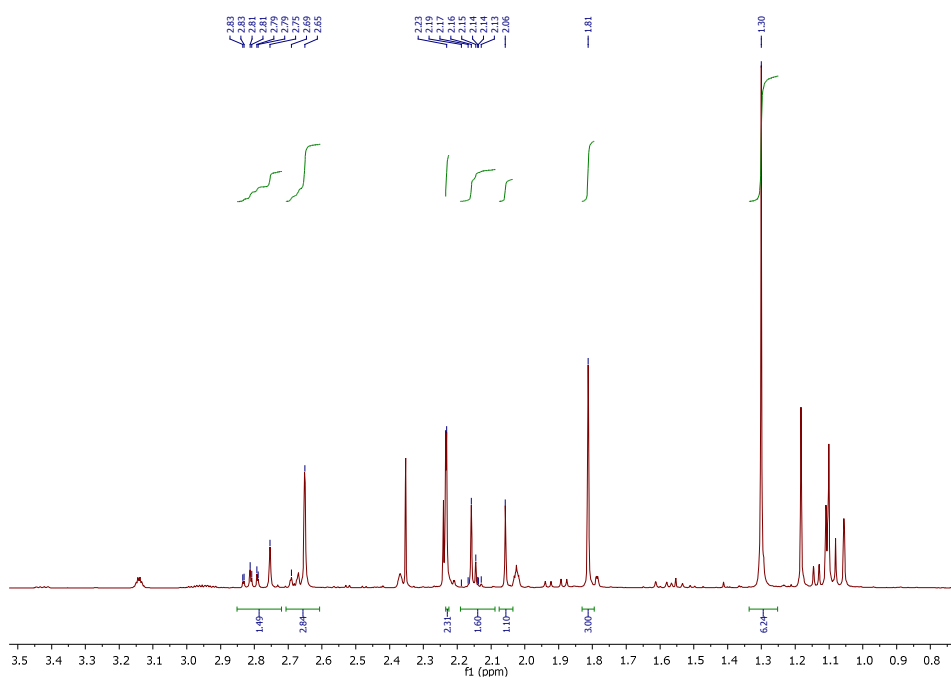


Figura 4.74. Espectro ^1H RMN de 4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona (17).

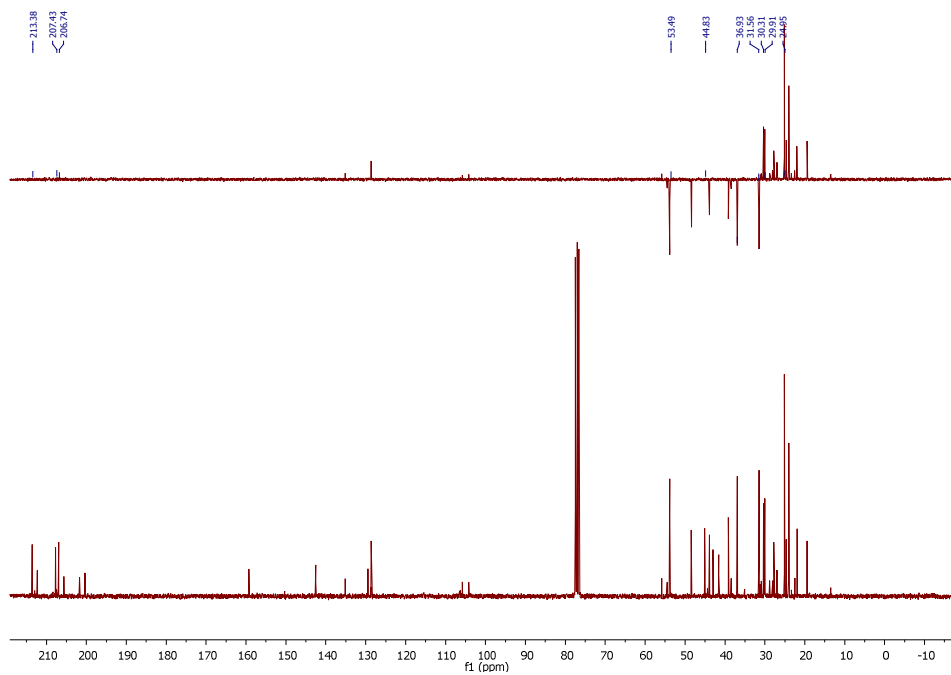


Figura 4.75. Espectro ^{13}C RMN de 4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona (17).

4.4.4 Reacción de hidrodeseoxigenación del precursor furánico

4.4.4.1 Procedimiento general para la preparación de los catalizadores empleados en la reacción de hidrodeseoxigenación

Todos los catalizadores se prepararon siguiendo el procedimiento de impregnación húmeda incipiente. La cantidad de agua añadida fue determinada por tratamiento del soporte prensado y tamizado con un tamaño de partícula comprendido entre 0.425–0.850 mm, es decir, carbón activo, alúmina o titanio, con agua desionizada. La cantidad deseada del precursor metálico, ácido hexacloroplatínico para el platino y nitrato de paladio para el paladio, se disolvió en la cantidad de agua determinada previamente y se impregnó el soporte. En el caso en el que se adiciona sodio al lecho catalítico, éste se depositó sobre el soporte de alúmina por el mismo procedimiento de impregnación húmeda incipiente. En este último caso, antes de impregnar con platino el soporte de alúmina modificado con sodio, se calcinó durante 3 horas a 500 °C.

En la reacción de hidrodeseoxigenación del difurilalcano procedente de la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**), se secó el catalizador a 60 °C durante toda una noche, se colocó en el interior de un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 7 mm y una longitud de 30 cm cuando se emplean 5 g de catalizador, con un diámetro interno de 11 mm y una longitud de 18 cm cuando se emplean 6-6.5 g de catalizador o con un diámetro interno de 11 mm y una longitud de 24 cm cuando se emplean 8 g de catalizador, y se activó a 400 °C durante una hora a 5 MPa de presión de hidrógeno y un flujo también de hidrógeno de 450 mL/min. Cuando el platino se usó en el lecho catalítico sobre dos soportes diferentes, el catalizador se añadió como una mezcla física.

4.4.4.2 Puesta a punto y procedimiento del reactor de lecho fijo de flujo continuo para la etapa de hidrodesoxigenación

La presión del reactor se controló con un regulador de presión antirretorno Swagelok (KPB, 0-68.9 bar). El flujo de hidrógeno al reactor se controló usando un controlador de flujo másico Bronkhorst EL-FLOW (F-201CV). La alimentación líquida se bombió al reactor con una bomba Gilson 305 equipada con una cabeza de bomba 5.SC y se mezcló con el flujo de hidrógeno antes de entrar al reactor.

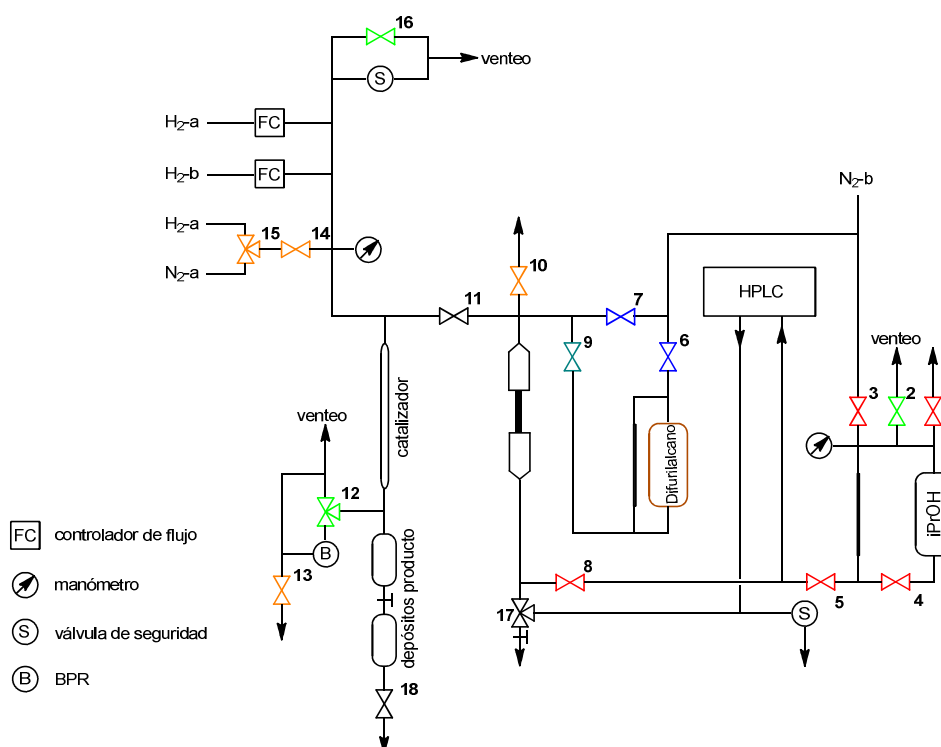


Figura 4.76. Esquema del reactor de lecho fijo de flujo continuo empleado en la reacción de hidrodesoxigenación.

Comprobación de fugas

Antes de empezar una reacción debe comprobarse que no existen fugas en el equipo. Para ello, se presuriza el reactor con 45 bar de N₂. Todas las válvulas deben estar cerradas excepto 14. La válvula 15 estará posicionada en N₂ de alta presión. Se carga N₂ con la válvula 14 hasta la presión deseada, indicada en el manómetro.

Control de la temperatura

El reactor está diseñado para poder medir dos temperaturas en dos posiciones diferentes del tubo de lecho fijo. Una de las temperaturas se mide en la parte inferior. Para ello, un termopar está introducido en una vaina por dicho extremo del reactor. La temperatura superior se mide con un termopar externo conectado a la manta situada en la parte superior del reactor. El termopar interno controla la temperatura del lecho catalítico mientras que la segunda manta, el termopar colocado en la parte superior, regula la temperatura de la parte superior del lecho.

Llenado del depósito de almacenamiento de la alimentación

Debe comprobarse y asegurarse que no existe presión alguna en el depósito de alimentación antes de su llenado. Para ello se abre la válvula 6. El depósito se rellena manualmente con un embudo, quitando las uniones de los racores. De este depósito se alimenta la jeringuilla de carga. Para rellenar esta jeringuilla la carga saldrá por la parte inferior del depósito a través de la válvula 9.

Llenado del depósito de almacenamiento de *i*-PrOH:

El depósito de *i*-PrOH debe estar presurizado durante la reacción. Para ello, se carga con N₂ a través de la válvula 3. A través de la válvula 2 se despresuriza este depósito y se rellena a través de la válvula 1.

Sistema de llenado de las jeringuillas de alimentación

Existe un sistema de dos jeringuillas acopladas para alimentar al reactor. Una de ellas se rellena de alimentación mientras que la segunda se rellena con isopropanol (*i*-PrOH). Este sistema de jeringuillas se impulsa con *i*-PrOH a través de una bomba de HPLC. Cuando la jeringuilla que inyecta la alimentación al reactor se va vaciando, la que impulsa a ésta se va llenando de *i*-PrOH. Para que el sistema de jeringuillas funcione, es necesario que haya presión en el depósito.

El depósito de la alimentación debe estar presurizado mientras que el sistema de jeringuillas debe estar despresurizado. Para comprobarlo, la válvula 8 debe estar cerrada para impedir que la conexión entre el depósito de *i*-PrOH y la jeringuilla de *i*-PrOH y abrir la válvula 10 situada en la parte superior de la jeringuilla de alimentación. A través de la válvula 7 es posible llenar la jeringuilla de alimentación con N₂, es decir, vaciarla para poder relllarla manualmente a través de la válvula 10.

Durante el relleno de la jeringuilla, la válvula 1 del depósito de *i*-PrOH debe permanecer abierta así como las válvulas 4, 5 y 8. A través de la válvula 9 se rellena la jeringuilla de alimentación. Cuando el émbolo llegue al final, deben cerrarse las llaves 1, 8 y 9.



Figura 4.77. Sistema de jeringuillas empleado en el reactor de hidrogenación.

Activación del catalizador

La activación del catalizador se lleva a cabo pasando un flujo de hidrógeno de 450 mL/min desde la cabeza del reactor a 400 °C y 5MPa de presión de hidrógeno durante una hora. La presión de hidrógeno está controlada a través del regulador de presión antirretorno (BPR) con la válvula 12 colocada en la posición 2. Debe mantenerse el catalizador en estas condiciones durante 1 hora.

Reacción

Durante la reacción, la válvula 17 debe estar posicionada hacia la jeringuilla para permitir el paso de *i*-PrOH procedente de la bomba de HPLC, mientras que la válvula 1 del depósito de *i*-PrOH debe estar cerrada.

Este depósito debe estar presurizado con N₂ de baja presión. Se carga a través de la válvula 3 hasta alcanzar una presión de aproximadamente 3 bar. Antes de comenzar la reacción, además, deben ajustar las dos temperaturas del lecho hasta el valor deseado.

Para que pueda comenzar la reacción, la jeringuilla de alimentación debe estar rellena de la carga que se vaya a emplear en cada caso y la jeringuilla de *i*-PrOH vacía, de forma que cuando la jeringuilla de alimentación se vacíe, la primera pueda ir llenándose del disolvente y permitir así que el émbolo de la anterior avance. La fuerza necesaria para el avance de las jeringuillas la proporciona una bomba de HPLC. Una vez se alcanza la temperatura adecuada y se ha establecido el tiempo de contacto y la velocidad de la bomba de HPLC, se permite el paso de la alimentación hacia el lecho catalítico a través de la válvula 11 y se enciende la bomba de HPLC.

Recogida de muestra

Para parar de adicionar la alimentación, debe apagarse la bomba de HPLC y cerrar la válvula 11. Durante la recogida de muestra debe perderse la mínima presión de H₂ en el sistema por lo que deben aislarse los dos depósitos de recogida de muestra cerrando la válvula de aguja que los comunica. Se debe abrir la válvula 18 lentamente debido a la existencia de presión en los depósitos y recoger la muestra que contiene este depósito inferior. Cerrar de nuevo la válvula 18, volver a conectar los dos depósitos para permitir que la posible carga contenida en el depósito superior pase al inferior y repetir el procedimiento de recogida de muestra. Es posible sacar también muestra en continuo cerrando la válvula de aguja y recogiendo la muestra que contiene el segundo depósito. La válvula de aguja que conecta ambos depósitos juega un papel fundamental en la presurización/despresurización de dichos depósitos. Así, evita despresurizar completamente o cargar de golpe el sistema.

Si tras la recogida de muestra la presión de H₂ ha disminuido, debe cargarse el sistema de nuevo hasta 45 bar.

El depósito de recogida de muestra está a temperatura ambiente y los productos de la reacción se analizan *off-line*. Durante la reacción se recogen también las muestras gaseosas (5 L), tomadas después de la válvula BPR, y se analizan también *off-line*.

El reactor se rellena con el lecho catalítico según las medidas que se indican en la Figura. De esta forma se diferenciarán claramente las dos temperaturas generadas por la posición de las mantas y termopares. En la parte inferior del reactor se colocan 4 g de Zn cortados en pequeños trozos para proteger al reactor contra la corrosión y mezclados con carburo de silicio hasta ocupar una longitud del tubo de 5 cm. Sobre esta mezcla se coloca el catalizador elegido en cada caso y, sobre el catalizador, 5 cm de carburo de silicio.

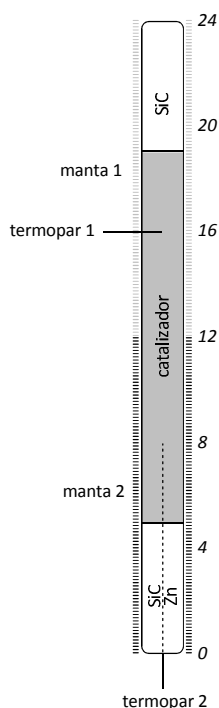


Figura 4.78. Esquema del lecho fijo empleado en la reacción de hidrodesoxigenación.



Figura 4.79. Reactor de lecho fijo de flujo continuo empleado en la reacción de hidrodeseoxigenación (1).

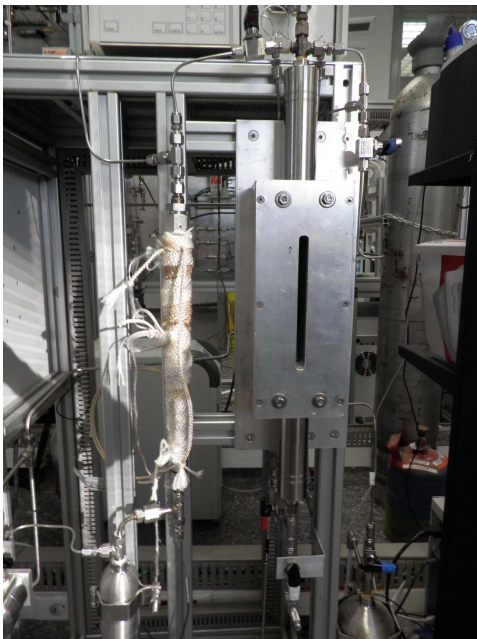


Figura 4.80. Reactor de lecho fijo de flujo continuo empleado en la reacción de hidrodeseoxigenación (2).

4.4.4.3 Procedimiento general para el estudio de la reacción de hidrodesoxigenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (10a)

Se emplearon diferentes reactores tubulares de acero inoxidable variando la longitud y el diámetro en función de las condiciones de reacción. Para las condiciones de hidrodesoxigenación en las que se adicionan 3.0 g de catalizador se empleó un reactor con un diámetro interno de 7 mm y una longitud de 20 cm y con un tiempo de contacto W/F (definido como peso de catalizador en g / peso de alimentación en g pasado durante 1 h) de 0.33 horas y con un tiempo de contacto W/F de 0.55 horas (Tabla 4.33, entradas 1–5). Para las condiciones de hidrodesoxigenación en las que se adicionan 5.0 g de catalizador se empleó un reactor con un diámetro interno de 7 mm y 30 cm y con un tiempo de contacto W/F de 0.33 horas (Tabla 4.33, entrada 6).

Cuando se emplea platino sobre carbón activo o alúmina como lecho catalítico, el catalizador se colocó de forma que la alimentación entra en contacto en primer lugar con el catalizador Pt/C y en segundo lugar con el de Pt/alúmina.

A la temperatura de reacción de 350 °C se pasó la alimentación a la velocidad indicada en la Tabla 4.33 para las diferentes condiciones de hidrodesoxigenación. El producto se almacenó en un depósito a temperatura ambiente a la salida del reactor y la mezcla obtenida se analizó *off-line* tal como se ha descrito en los apartados anteriores. Las muestras gaseosas (5L) se tomaron después del regulador de presión antirretorno y se analizaron también *off-line*.

El crudo de la mezcla de reacción de la Tabla 4.33, entrada 1, se destiló y se obtuvo una fracción con un 74% de 6-propilundecano (**18a**) (92 °C, 7.0 HPa). Una purificación posterior mediante columna cromatográfica con gel de

sílice flash se consideró adecuada para confirmar la estructura por espectroscopía ^{13}C RMN.

18a: ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.2, 36.1, 33.7, 32.4, 26.4, 22.7, 19.8, 14.6, 14.1$.

HRMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{ONa}$, calculada 235.2038; encontrada 235.2044.

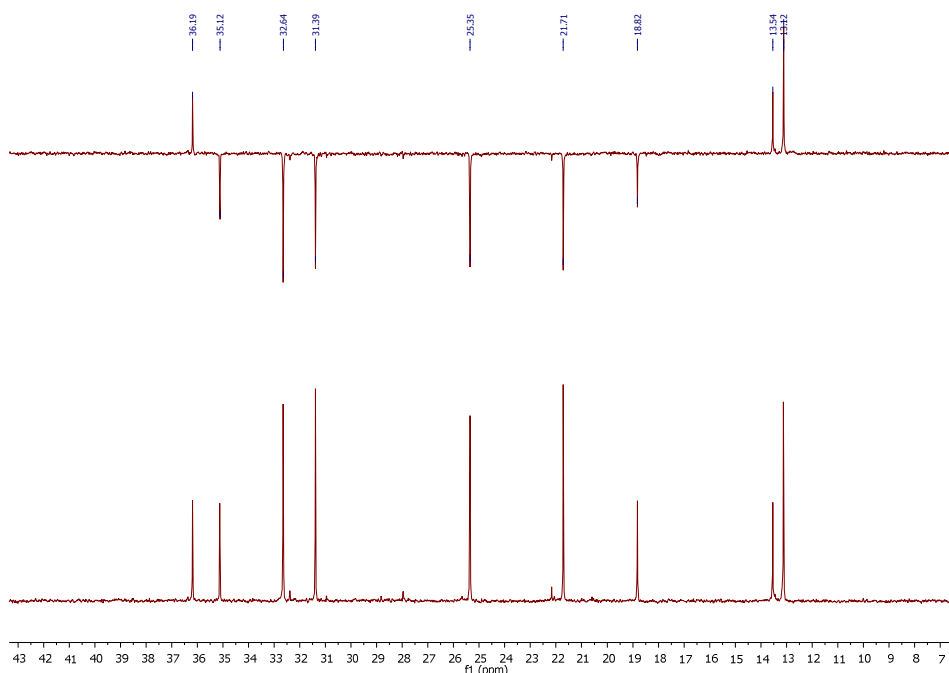


Figura 4.81. Espectro ^{13}C RMN 6-propilundecano (**18a**).

4.4.4.4 Procedimiento general para el estudio de la reacción de hidrodeshidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12)

Tras secar el catalizador durante toda una noche a 60 °C se colocó en el reactor tubular de acero inoxidable y se activó con un flujo de hidrógeno de 450 mL/min a 400 °C y una presión de H_2 de 5 MPa durante 1 hora. Para una cantidad de catalizador de 6.5 g y con un flujo de alimentación de 0.15 mL/min se obtuvo un tiempo de contacto de 0.72 horas (Tabla 4.34, entradas 1 y 2)

mientras que para una cantidad de catalizador de 6.0 g y una velocidad de flujo de 0.10 mL/min el tiempo de contacto W/F se prolongó a 1 hora (Tabla 4.34, entradas 4, 6 y 7). Empleando 8.0 g de catalizador y una velocidad de flujo de 0.12 mL/min se alcanzó un tiempo de contacto W/F de 67 min (Tabla 4.34, entradas 3 y 8). Bajo estas condiciones la presión de hidrógeno se limitó a 4.5 HPa en lugar de 5.0 HPa como en otros casos.

Cuando se emplea platino en el lecho catalítico sobre carbón activo y titanio como soportes los catalizadores se añadieron como una mezcla física.

A la temperatura de reacción de 350 °C la alimentación se pasó a la velocidad arriba indicada para las diferentes condiciones de hidrodeshidrogenación. El producto se almacenó en un depósito a temperatura ambiente a la salida del reactor y la mezcla se analizó *off-line* tal como se ha descrito en los apartados anteriores. Las muestras gaseosas (5L) se tomaron después del regulador de presión antirretorno y se analizaron también *off-line*.

4.4.4.5 Reacción de hidrodeshidrogenación de diferentes precursores de diesel

Se emplearon diferentes reactores tubulares de acero inoxidable variando la longitud y el diámetro en función de las condiciones reacción. Las dimensiones del reactor y las cantidades de catalizador son las mismas que las descritas en el apartado 4.4.4.1. Para las condiciones de hidrodeshidrogenación en las que se adicionan 5.0 g de catalizador se empleó un reactor con un diámetro interno de 7 mm y 30 cm de longitud. Para las condiciones de hidrodeshidrogenación en las que se adicionan 6.0 o 6.5 g de catalizador se empleó en un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 1.11 cm y una longitud de 18 cm. Para las condiciones de hidrodeshidrogenación

en las que se adicionan 8.0 g de catalizador se empleó un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 1.11 cm y una longitud de 24 cm.

Se emplearon 5.0 g de catalizador para alcanzar un tiempo de contacto W/F de 33 min (Tabla 4.35, entradas 1-5 y entrada 9) y de 0.70 a 0.83 horas (Tabla 4.35, entradas 6-8 y entrada 10). Para el tiempo de contacto de 0.33 horas y 0.55 horas la alimentación se pasó a una velocidad de 0.15 mL/min mientras que para 0.7 horas y 0.83 horas se empleó una velocidad de flujo de 0.12 mL/min y 0.10 mL/min, respectivamente.

Cuando se emplea platino sobre carbón activo o alúmina como lecho catalítico, el catalizador se colocó de forma que la alimentación entra en contacto en primer lugar con el catalizador Pt/C y en segundo lugar con el de Pt/alúmina.

A la temperatura de reacción de 350 °C la alimentación se pasó a la velocidad arriba indicada para las diferentes condiciones de hidrodeshidrogenación. El producto se almacenó en un depósito a temperatura ambiente a la salida del reactor y la mezcla se analizó *off-line* tal como se ha descrito en los apartados anteriores. Las muestras gaseosas (5L) se tomaron después del regulador de presión antirretorno y se analizaron *off-line*.

4.4.4.6 Mecanismo de hidrodeshidrogenación

Procedimiento para la reacción de fragmentación de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a) en presencia de silica-alumina

1.5 g de silica-alumina con una relación Si/Al de 13 se colocaron en un reactor continuo de lecho fijo y se calentaron a 350 °C haciendo pasar un flujo de N₂ a una velocidad de 50 mL/min. 1,1-Bis(5-metil-2-furanyl)butano se pasó a una velocidad de 0.5 mL/min durante 4 horas y los productos de reacción se

recogieron (65% en peso) en una trampa enfriada con nitrógeno líquido (25% en peso).

Los análisis de los productos recogidos se llevaron a cabo por cromatografía de gases y se verificaron por espectrometría de masas.

Procedimiento general para la hidrogenación de 2,5-dimetilfurano, 2-metilfurano (8), 2-metiltetrahidrofurano y 2-pentanol a presión atmosférica

Se empleó un reactor de lecho fijo continuo tubular de acero inoxidable y se utilizó un flujo de hidrógeno de 100 mL/min que se pasó junto al sustrato sobre un lecho de catalizador de 1.0 g de Pt/C (3% en peso). El reactor se calentó a la temperatura deseada en cada caso y se introdujeron 10 mL de sustrato en el reactor con ayuda de una bomba perfusora a una velocidad de 0.15 mL/min. El producto de reacción se recogió en un recipiente a temperatura ambiente y se analizó por cromatografía de gases. A continuación se utilizó una trampa con etanol y hielo seco para condensar los compuestos más volátiles formados en la reacción y, además, los gases formados se recogieron en una bolsa de gases y se analizaron también mediante cromatografía de gases.

Para reactivar el catalizador se calentó el reactor de lecho fijo a 350 °C y se dejó pasar un flujo de hidrógeno de 100 mL/min durante 1 hora.



Figura 4.82. Reactor de flujo continuo y lecho fijo en el que se estudió el mecanismo de hidrodesoxigenación del precursor **10a**.

*Procedimiento para el aislamiento y caracterización de la cetona 6-propil-5-undecanona (**24**) a partir del producto crudo de la mezcla de reacción procedente de la etapa de hidrodesoxigenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**)*

67.2 g del producto crudo de reacción de la etapa de hidrodesoxigenación de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) y con un 8.5% de 6-propil-5-undecanona (**24**) analizado por cromatografía de gases, se destiló a baja presión. Se obtuvieron 1.63 g de una fracción con un 38.1% (GC) de la cetona **24** (85 °C, $5.7 \cdot 10^2$ Pa). 0.57 g de esta mezcla se purificaron por columna cromatográfica. La fracción no polar se separó usando hexano como eluyente y después se recuperó la cetona **24** con acetato de etilo.

24: ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3): δ = 215.1, 52.2, 42.0, 34.0, 32.0, 31.8, 27.2, 25.8, 22.5, 22.2, 20.7, 14.2, 14.0, 13.9.

HRMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{ONa}$, calculada 235.2038; encontrada 235.2044.

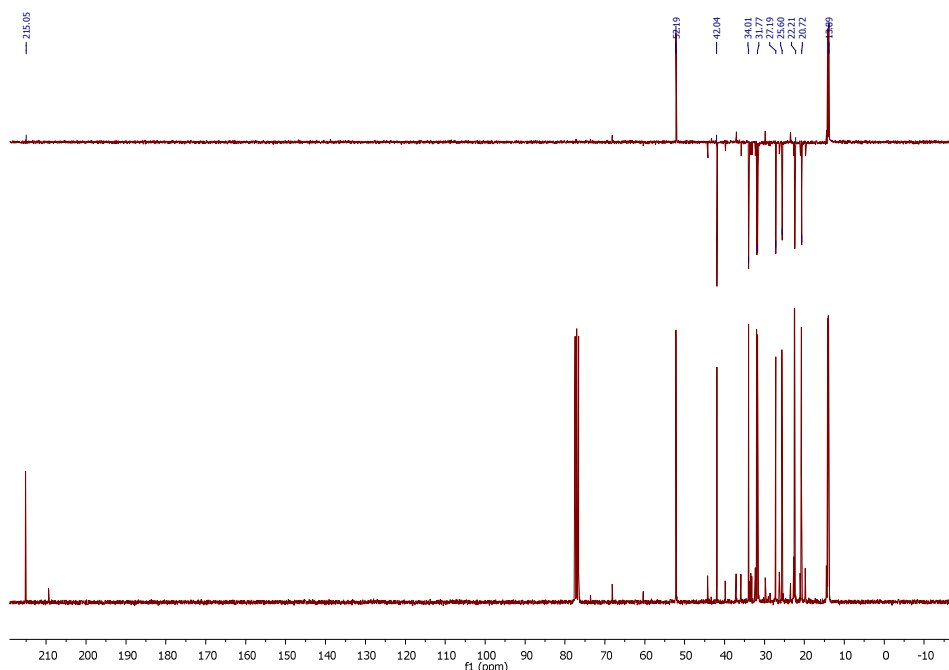


Figura 4.83. Espectro ^{13}C RMN de 6-propil-5-undecanona (**24**).

Procedimiento para la hidrogenación de 1,1'-bis[5-metil-2-furanyl]butano (**10a**) a presión atmosférica y caracterización de las dicetonas 6-propil-2,10-undecanodiona (**25**) y 6-propil-2,7-undecanodiona (**26**)

En un reactor tubular de flujo continuo de acero inoxidable se añadieron 1.0 g de Pt/C (3% en peso) en forma de lecho fijo y se calentó a 350 °C. Un flujo de hidrógeno de 100 mL/min se pasó junto con el 1,1'-bis[5-metil-2-furanyl]butano (**10a**). 50 mL de este último se introdujeron en el reactor con una bomba perfusora a una velocidad de 0.15 mL/min. La mezcla de producto (45.4 g, balance de masas 91%) se recogió en un recipiente a temperatura ambiente. El producto se analizó por cromatografía de gases siendo el 56% de la mezcla las dicetonas 6-propil-2,10-undecanodiona (**25**) y 6-propil-2,7-undecanodiona (**26**) en una relación 1 : 2. El contenido en dicetona se incrementó hasta alcanzar un 75% por destilación de la mezcla anterior (90–92

°C, 0.4 HPa). En este último caso se obtuvo un 39.8% de la dicetona **25** y un 35.5% de la dicetona **26**.

Parte de esta mezcla (0.5 g) se separó mediante columna cromatográfica (hexano : dietiléter 60 : 40, dicetona **25** $R_f = 0.36$; dicetona **26** $R_f = 0.55$) y se obtuvieron 0.18 g de la dicetona **25** y 0.17 g de la dicetona **26** como aceites incoloros. La separación de ambas dicetonas se comprobó revelando la placa cromatográfica en una disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina en HCl.

25: $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.36 - 2.31$ (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.06 (s, 6H), 1.52 - 1.41 (m, 4H), 1.22 - 1.11 (m, 9H), 0.82 - 0.78 (m, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 209.2, 44.2, 36.9, 35.5, 32.6, 29.6, 20.6, 19.9, 14.4$.

HRMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$, calculada 249.1831; encontrada 249.1829.

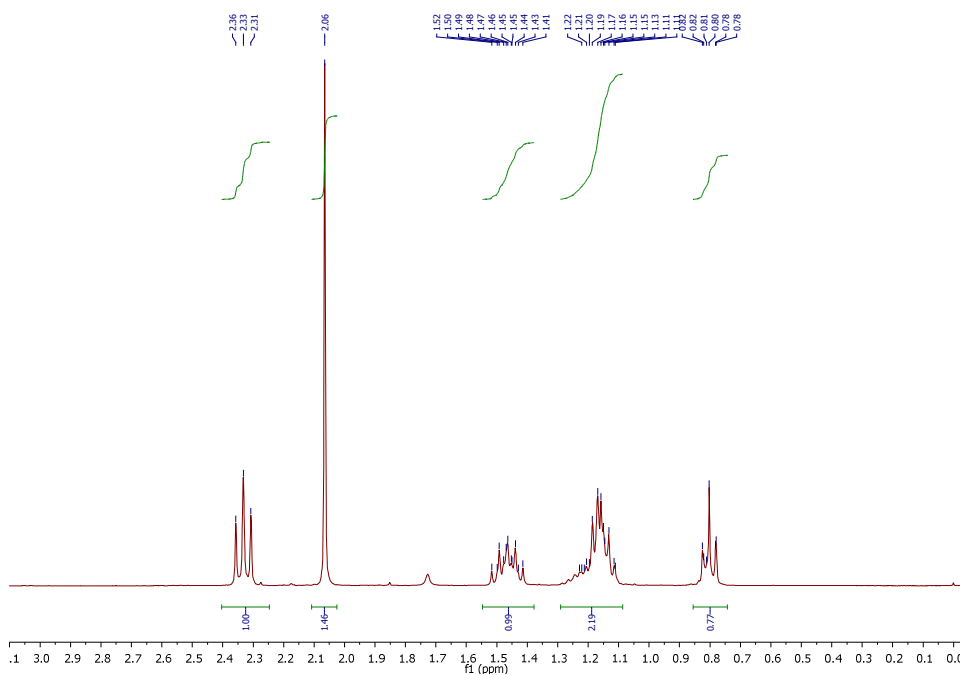


Figura 4.84. Espectro $^1\text{H RMN}$ de 6-propil-2,10-undecanodiona (**25**).

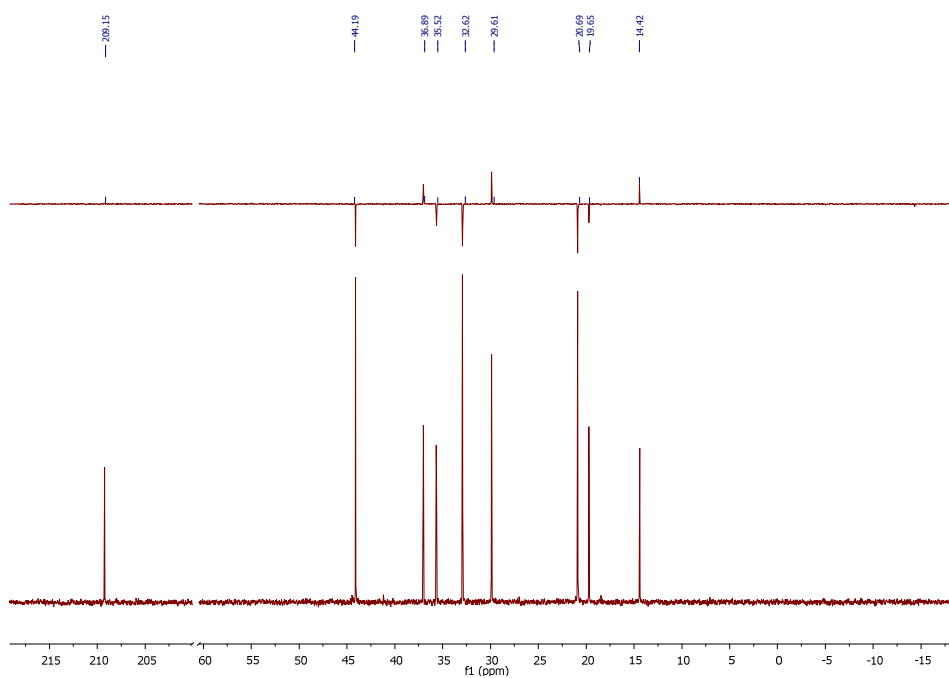


Figura 4.85. Espectro ^{13}C RMN de 6-propil-2,10-undecanodiona (**25**).

26: ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.44 – 2.32 (m, 5H), 2.06 (s, 3H), 1.63 – 1.14 (m, 12H), 0.96 – 0.79 (q, J = 7.2 Hz, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3): δ = 214.7, 208.6, 51.9, 43.6, 42.0, 34.0, 30.8, 30.0, 25.6, 22.4, 21.6, 20.6, 14.2, 13.9.

HRMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$, calculada 249.1831; encontrada 249.1822.

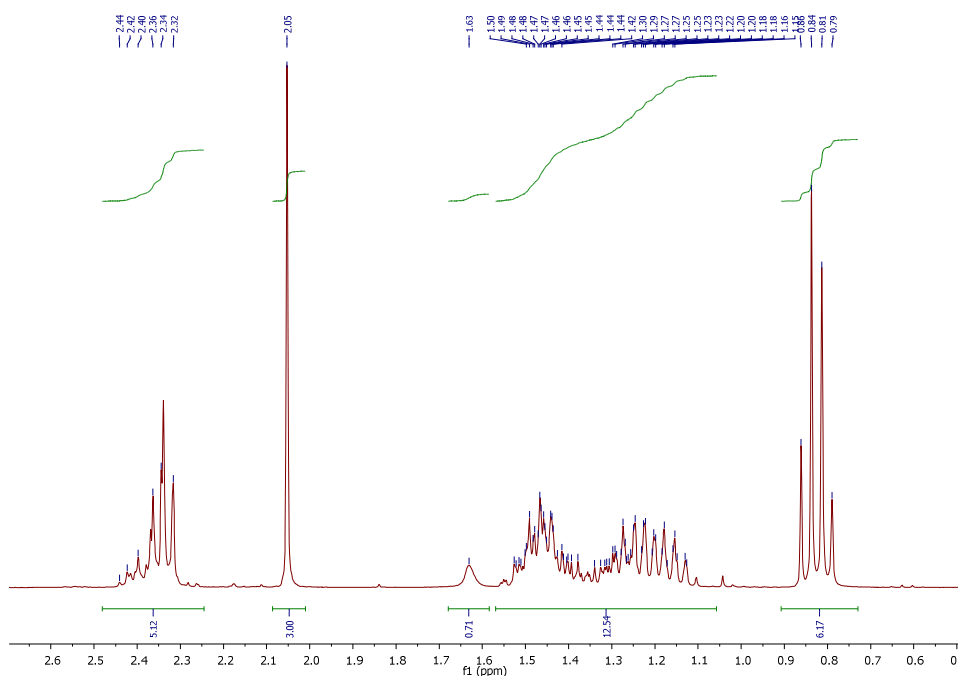


Figura 4.86. Espectro ^1H RMN de 6-propil-2,7-undecanodiona (26).

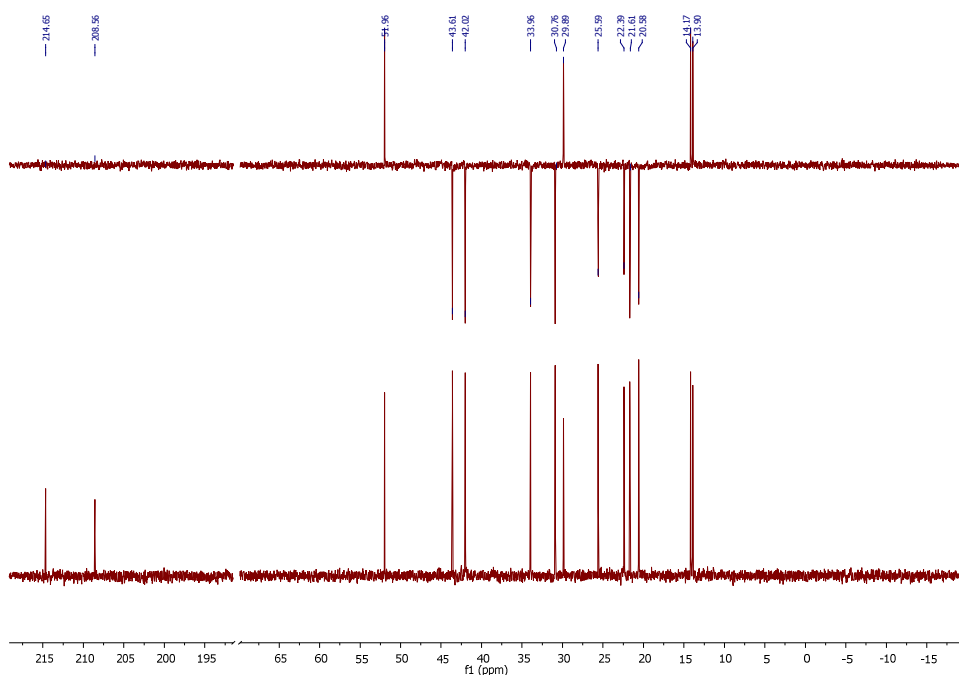


Figura 4.87. Espectro ^{13}C RMN de 6-propil-2,7-undecanodiona (26).

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem* **2000**, 72, 1233–1246.
- [2] R. A. Bourne, M. Poliakoff, *Mendeleev Commun.* **2011**, 21, 235–238.
- [3] R.A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, 9, 1273–1283.
- [4] B. M. Trost, *Science*, **1991**, 254, 1471–1477.
- [5] O. Hutzinger, *The Greening of Chemistry* **1999**, 123.
- [6] P. T. Anastas, *Tetrahedron* **2010**, 66, 1026–1027.
- [7] P. Ballesteros, R. M. Claramunto, D. Sanz del Castillo, E. Teso Vilar, *Química Orgánica Avanzada* **2001**, UNED, 125–127.
- [8] A. Corma, H. García, *Chem Rev.* **2003**, 103, 4307–4365.
- [9] M. A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal.* **2001**, 221, 45–62.
- [10] J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2002**, 4, 5431–5441.
- [11] S. Valencia, A. Corma, *US Patent 5968473* **1999**.
- [12] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, 216, 298–312.
- [13] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Micropor. and Mesopor. Mat.* **1998**, 25, 59–74.
- [14] J. C. van der Waal, H. van Bekkum, *J. Molec. Catal. A: Chem* **1997**, 124, 137–146.
- [15] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, M. Renz, *Catal. Today* **2007**, 121, 39–44.
- [16] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* **2004**, 227, 1–10.
- [17] A. Corma, F. X. Llabrés y Ximena, C. Prestipino, M. Renz, S. Valencia, *J. Phys. Chem C* **2009**, 113, 11306–11315.
- [18] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, P. M. Viruela, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7067–7077.

5. Bibliografía

- [19] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2137–2145.
- [20] C. Prieto, T. Blasco, J. Pérez-Pariente, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1383–1387.
- [21] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, P. M. Viruela, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7067–7077.
- [22] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 75–88.
- [23] J. C. van der Waal, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *124*, 137–146.
- [24] A. Corma, F. X. Llabrés i Xamena, C. Prestipino, M. Renz, S. Valencia, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11306–11315.
- [25] P. J. Kunkeler, J. C. van der Waal, J. Bremmer, B. J. Zuurdeeg, R. S. Downing, H. van Bekkum, *Catalysis Letters* **1998**, *53*, 135–138.
- [26] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, M. Renz, *Catal. Today* **2007**, *121*, 39–44.
- [27] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21168–21174.
- [28] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, G. Sastre, P. M. Viruela, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6905–6915.
- [29] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* **2004**, *227*, 1–10.
- [30] A. Corma, F. J. Llopis, C. Martínez, G. Sastre, S. Valencia, *J. Catal.* **2009**, 9–17.
- [31] Dai, *US Patent 5534135*, **1996**.
- [33] M. S. Galletero, A. Corma, B. Ferrer, V. Fornés, H. García, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1135–1141.
- [34] T. Li, S. Cheng, J. F. Lee, L. Y. Jang, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 139–149.
- [35] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.

- [36] A. Dhakshinamoorthy, M. Álvaro, A. Corma, H. García, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6344–6360.
- [37] A. Corma, M. Iglesias, F. X. Llabrés i Ximena, F. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9789–9795.
- [38] I. J. Kang, N. A. Khan, E. Haque, S. H. Jung, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6437–6442.
- [39] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7353–7363.
- [40] A. Centrone, Y. Yang, S. Speakman, L. Bromberg, G. C. Rutledge, T. A. Hatton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15687–15691.
- [41] K. Barthelet, J. Marrot, G. Férey, D. Riou, *Chem. Commun.* **2004**, 520–521.
- [42] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8508–8517.
- [43] X. Zhang, F. X. Llabrés i Ximena, A. Corma, *Journal of Catalysis* **2009**, 265, 155–160.
- [44] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, 34, 2366–2388.
- [45] A. Ali, A. P. Singh, R. Gupta, *J. Chem. Sci.* **2010**, 122, 311–320.
- [46] M. A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal.* **2001**, 221, 45–62.
- [47] W. D. Van de Graaf, J. P. Lange, *WO Patent 2007/023173* **2007**.
- [48] The Dow Chemical Company, *Dowex Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins*.
- [49] C. Perego, D. Bianchi, *CatBior 2011, 1st International Congress on catalysis for biorefineries*, **2011**.
- [50] J. P. Lange, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2007**, 1, 39–48.
- [51] L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.* **2006**, 8, 861–867.
- [52] *Second European Conference on Polygeneration* **2011**.

5. Bibliografía

- [53] G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2006**, 119–132.
- [54] J. H. Clark, V. Budarin, F. E. I. Deswarte, J. J. E. Hardy, F. M. Kerton, A. J. Hunt, R. Luque, D. J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodriguez, O. Samuel, S. J. Tavener, R. J. White, A. J. Wilson, *Green Chem.* **2006**, 8, 853–860.
- [55] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, R. Tschaplinski, *Science* **2006**, 311, 484–489.
- [56] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7164–7183.
- [57] Y. H. Percival Zhang, *Process Biochemistry* **2011**, 46, 2091–2110.
- [58] T. vom Stein, P. M. Grande, H. Kayser, F. Sibilla, W. Leitner, P. Domínguez de María, *Green Chem.* **2011**, 13, 1722–1725.
- [59] C. Lucarelli, A. Vaccari, *Green Chem.* **2011**, 13, 1941–1949.
- [60] C. S. Sell, *“The Chemistry of Fragrances”, from Perfumer to Consumer*, 2nd Edition, RSC Publishing **2006**.
- [61] M. Gautschi, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Chimia* **2001**, 55, 379–387.
- [62] P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2980–3010.
- [63] W. J. W. Watson, *Green Chem.* **2012**, 14, 251–259.
- [64] C. Chapuis, D. Jacoby, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 93–117.
- [65] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307–4365.
- [66] Karl A. D. Swift, *Top. Catalysis* **2004**, 27, 143–155.
- [67] N. Ravasio, F. Zaccheria, M. Guidotti, R. Psaro, *Top. Catal.* **2004**, 27, 157–168.

- [68] D. V. Banthorpe, D. Whittaker, *Chem. Reviews* **1966**, 643–656.
- [69] A. Deagostino, P. B. Tivola, C. Prandi, P. Venturello, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **2001**, *1*, 2856–2860.
- [70] A. Stoke, B. Ondraschka, *Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, *80*, 92–100.
- [71] D. Vos, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 8251–8254.
- [72] A. Corma, M. Renz, M. Susarte, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1182–1189.
- [73] S. Zhong, Y. Tan, Z. Fu, Q. Xie, F. Xie, X. Zhou, Z. Ye, G. Peng, D. Yin, *J. Catal.* **2008**, 154–158.
- [74] D. Xiong, Z. Fu, S. Zhong, X. Jiang, D. Yin, *Catal. Lett.* **2007**, *113*, 155–159.
- [75] J. Braz, *Chem. Soc.* **2001**, *12*, 142–146.
- [76] N. D. Gillit, J. Domingo, C. A. Bunton, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 603–607.
- [77] R. D. Bach, J. W. Knight, *Org. Synth.* **1990**, *60*, 126.
- [78] M. M. Reddy, T. Punniyamurthy, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 159–162.
- [79] J. J. Jayasree, C. S. Narayanan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 89–94.
- [80] D. E. Chastain, N. Mody, G. Majetich, *US Pat. 5 994 598* **1999**.
- [81] *Deut. Apotheker Zeit* **1995**, *135*, 32–44.
- [82] V. Papandreou, P. Magiatis, I. Chinou, E. Kalpoutzakis, A. L. Skaltsounis, A. Tsarbopoulos, *J. Ethnopharmacol.* **2002**, *81*, 101–104.
- [83] M. Jalali-Heravi, H. Paraster, H. Sereshti, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *623*, 11–21.
- [84] G. Carr, G. Dosanjh, A. P. Millar, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1994**, 1419–1422.

5. Bibliografía

- [⁸⁵] M. F. T. Gomes, O. A. C. Antunes, *Catal. Lett.* **1996**, *42*, 213–215.
- [⁸⁶] E. P. Romanenko, E. V. Starokon, G. I. Panov, A. V. Tkachev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 1239–1243.
- [⁸⁷] A. Kergomard, M. J. Philibert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1381–1385.
- [⁸⁸] V. S. Joshi, S. Dev, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2955–2957.
- [⁸⁹] W. Zhou, P. Sun, P. Zhang, A. Navrotsky, *Microp. Mesop. Mat.* **2011**, *142*, 749–753.
- [⁹⁰] S. P. Naik, J. B. Fernandes, *Indian J. Chem. Tech.* **1998**, *5*, 405–406.
- [⁹¹] www.appa.es (diciembre **2012**)
- [⁹²] J. P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 150–166.
- [⁹³] J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–89.
- [⁹⁴] R. D. Cortright, P. Blommel, *CatBior 2011, 1st International Congress on catalysis for biorefineries* **2011**.
- [⁹⁵] *Diálogo de políticas sobre desarrollo industrial e innovación en biocombustibles en América Latina y el Caribe*, **2011**.
- [⁹⁶] E. Santacesaria, *CatBior 2011, 1st International Congress on catalysis for biorefineries* **2011**.
- [⁹⁷] F. Schüth, R. Rinaldi, *CatBior 2011, 1st International Congress on catalysis for biorefineries* **2011**.
- [⁹⁸] J. A. Dumesic, *CatBior 2011, 1st International Congress on catalysis for biorefineries* **2011**.

- [99] A. J. Ragauskas, K. Williams, H. Davison, G. Poritovsek, J. Cariney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, J. Leak, L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [100] <http://www.energiarenovables.ciemat.es/suplementos/biocarburantes/001.htm>
- [101] E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, *Science* **2008**, *322*, 417–421.
- [102] R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter, J. A. Dumesic, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 417–424.
- [103] R. Menegassi de Almeida, J. Li, C. Nederlof, P. O'Connor, M. Makkee, J. A. Moulijn, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 325–328.
- [104] J. Q. Bond, D. Martin Alonso, D. Wang, R. M. West, J. A. Dumesic, *Science* **2010**, *327*, 1110–1114.
- [105] J. P. Lange, R. Price, P. M. Ayous, J. Louis, C. Petrus, C. Clarke, H. Gosselink, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4479–4483.
- [106] A. V. Butin, T. A. Stroganova, V. G. Kulnevich, *Chem. of Heterocycl. Comp.* **1999**, *35*, 757–760.
- [107] I. Iovel, Yu. Goldberg, M. Shymanska, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 91–103.
- [108] H. Y. Zheng, Y. L. Zhu, B. T. Teng, Z. Q. Bai, C. H. Zhang, H. W. Xiang, Y. W. Li, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *246*, 18–23.
- [109] R. Tesser, V. Maradei, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1623–1633.
- [110] A. Oasmaa, Y. Solantausta, V. Arpianiainen, E. Kuoppala, K. Sipila, *Energ. Fuels* **2010**, *24*, 1380–1388.
- [111] R. J. J. Nel, A. de Klerk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5230–5238.

5. Bibliografía

- [112] N. Kumari, J. K. Olesen, C. M. Pedersen, M. Bols, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1266–1270.
- [113] D. T. Win, *AU Journal of Technology* **2005**, 8, 185–190.
- [114] K. J. Zeitsch, *The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products*, **2000**, Elsevier Science, Sugar Series, 13, 36–74.
- [115] J. Candeais, S. Lima, M. Pillinger, A. A. Valente, *CatBior 2011, 1st International Congress on catalysis for biorrefineries* **2011**.
- [116] E. Lam, E. Majid, A. C. W. Leung, J. H. Chong, K. A. Mahmoud, J. H. T. Luong, *ChemSusChem* **2011**, 4, 535–541.
- [117] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Furans in Polymer Chemistry, Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1203–1379.
- [118] W. Yang, A. Sen, *ChemSusChem* **2011**, 3, 349–352.
- [119] K. Hamada, H. Yoshihara, G. Suzukamo, *J. Oleo Sci.* **2001**, 50, 533–536.
- [120] M. Mascal, E. B. Nikitin, *ChemSusChem* **2009**, 2, 423–426.
- [121] N. Yang, A. Sen, *ChemSusChem* **2010**, 4, 349–352.
- [122] M. Brasholz, K. von Känel, C. H. Hornung, S. Saubern, J. Tsanaktsidis, *Green Chem.* **2011**, 13, 1114–1117.
- [123] D. S. P. Eftax, A. P. Dunlop, *J. Org. Chem* **1965**, 30, 1317–1319.
- [124] N. P. Karzhavina, B. P. Blinov, R. A. Karakhanov, Y. S. Mardashev, *Khim. Geterotsykl.* **1974**, 12, 1495.
- [125] N. I. Shuikin, R. A. Karakhanov, I. Ibrakhimov, *Bull. Academy Sci. USSR* **1966**, 10, 1807–1810.
- [126] W. H. Brown, B. J. Hutchinson, *Can. J. Chemistry* **1977**, 56, 617–621.

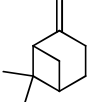
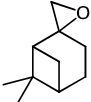
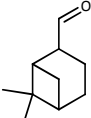
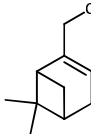
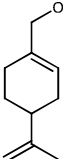
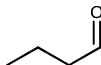
- [127] M. Kumar, K. Gayen, *Appl. Energy* **2011**, *88*, 1999–2012.
- [128] W. D. Van de Graaf, J. P. Lange, *WO 2007/023173* **2007**.
- [129] Rohm and Haas, *Amberlyst 15* **2003**.
- [130] P. Botella, A. Corma, R. H. Carr, J. Mitchell, *Appl. Catal. A*. **2011**, *398*, 143–149.
- [131] B. Roy, B. Mukhopadhyay, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3783–3787.
- [132] M. B. Gawande, V. Polshettiewar, R. S. Varma, R. V. Jayaram, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8170–8173.
- [133] A. Khalafi-Nezhad, A. Parhami, M. N. S. Rad, M. A. Zolfigol, A. Zare, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5219–5222.
- [134] M. Kumar, K. Gayen, *App. Energ.* **2011**, *88*, 1999–2012.
- [135] W. H. Brown, H. Sawatzky, *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 1147–1153.
- [136] R. Paul, S. Tchelitecheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2139–2144.
- [137] A. Stephen K. Hashmi, M. C. Blanco, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4340–4342.
- [138] T. Li, S. Chang, J. F. Lee, L. Y. Jang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 139–149.
- [139] M. K. Muthyala, V. Kameswara, A. Kumar, *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 1483–1488.
- [140] W. Brown, H. Sawatzky, *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 1147–1153.
- [141] K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schok, *Química organica, estructura y function* **2000**, *3a Ed.*, 733–735.
- [142] A. Stephen, K. Hashmi, L. Schwarz, P. Rubenbauer, M. C. Blanco, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 705–708.
- [143] V. Nair, K. G. Abhilash, N. Vidya, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5857–5859.



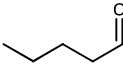
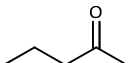

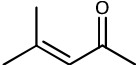

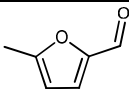
5. Bibliografía

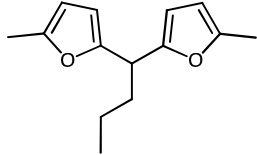
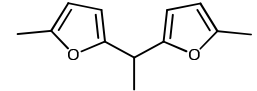
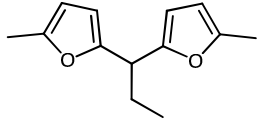
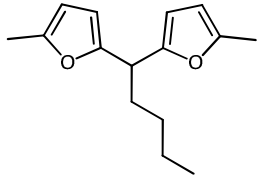
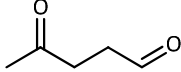
- ^[144] N. Barthel, A. Firiels, C. Moreau, R. Jacquot, M. Spagnol, *J. Mol. Catal.* **2001**, *163*, 163–169.
- ^[145] G. Huber, *Cat4Bio Conference: Advances in Catalysis for Biomass valorization* **2012**.
- ^[146] T. F. Mao, J. L. Falconer, *J. Catal.* **1990**, *123*, 443–455.
- ^[147] U. Genari, K. Kramer, H. L. Gruber, *Appl. Catal.* **1984**, *11*, 341–351.
- ^[148] W. Yang, A. Sen, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 349–352.
- ^[149] K. Kreuzer, R. Kramer, *J. Catal.* **1997**, *167*, 391–395.
- ^[150] R. Modrego, *Caracterización de subproductos en reacciones de transformación de biomasa a biodiesel*, Trabajo Fin de Máster en Química Experimental e Industrial **2012**, Instituto Universitario Mixto (UPV-CSIC).
- ^[151] W. G. Glaser, *Cellulose and Associated Heteropolysaccharides* **2008**, Springer, 1473–1512.
- ^[152] M. A. Vannice, *J. Mol. Catal.* **1990**, *59*, 165–177.
- ^[153] M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2137–2145.
- ^[154] M. A. Cambor, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1991**, *11*, 202–210.
- ^[155] M. A. Cambor, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1991**, *11*, 792–797.
- ^[156] M. A. Cambor, A. Corma, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 341–348.
- ^[157] G. Dujardin, J. M. Poirier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 900–909.

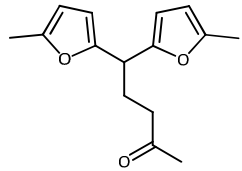
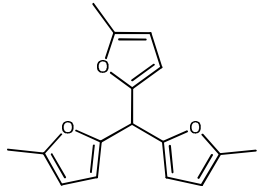
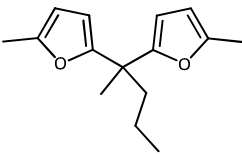
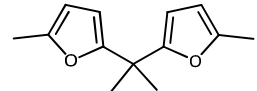
6. ANEXOS

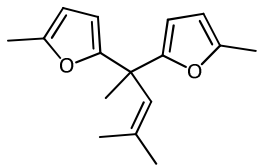
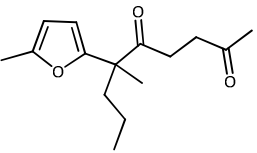
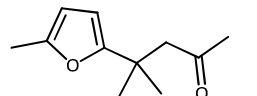
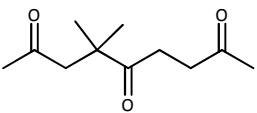
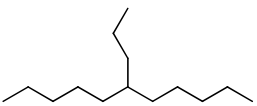
ANEXO I. Numeración y nomenclatura de compuestos

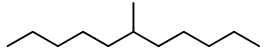
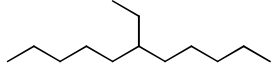
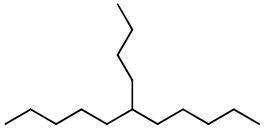
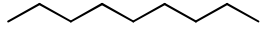
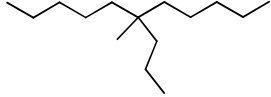

Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
1		β -pineno	6,6-dimetil-2-methylene-biciclo[3.1.1]heptano	127-91-3
2		epóxido de β -pineno	6,6-dimetil-spiro[biciclo[3.1.1]heptano-2,2'-oxirano]	6931-54-0
3		mirtanal	6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptano-2-carboxaldehído	4764-14-1
4		mirtenol	6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]hept-2-en-2-metanol	515-00-4
5		alcohol perilífico	4-(1-metiletenil)-1-ciclohexene-1-metanol	536-59-4
6a		butanal	butanal	123-72-8

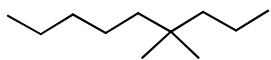
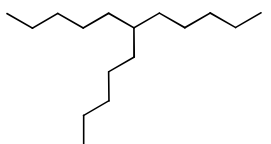
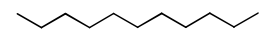
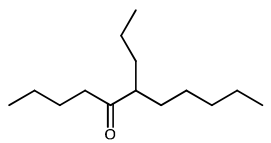
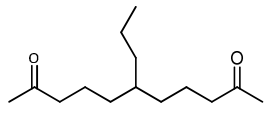
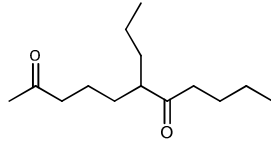
Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
6b		acetaldehído	etanal	75-07-0
6c		propanal	propanal	123-38-6
6d		pentanal	pentanal	110-62-3
7a		2-pentanona	2-pentanona	107-87-9
7b		acetona	2-propanona	67-64-1
7c		óxido de mesitilo	4-metil-3-penten-2-ona	141-79-7
8		Sylvan	2-metilfurano	534-22-5
9		5-metilfurfural	5-metil-2-furanocarboxaldehído	620-02-0

Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
10a		1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano	2,2-butilidenbis[5-metilfurano]	100971-87-7
10b		1,1-bis(5-metil-2-furanil)etano	2,2'-etilidenbis[5-metilfurano]	3209-79-8
10c		1,1-bis(5-metil-2-furanil)propano	2,2'-propilidenbis[5-metilfurano]	77264-09-6
10d		1,1-bis(5-metil-2-furanil)pentano	2,2'-pentilidenbis[5-metilfurano]	94163-05-0
11		4-oxopentanal	4-oxopentanal	626-96-0

Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
12		5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona	5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona	3209-89-0
13		2, 2', 2''-metilidenetris[5-metilfurano]	2,2',2''-metilidentris[5-metilfurano]	86269-31-0
14a		1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano	2,2'-(1-metilbutiliden)bis[5-metilfurano]	916610-82-7
14b		1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanyl)metano	2,2'-(1-metiletiliden)bis[5-metilfurano]	59212-75-8

Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
14c		1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)-2-metil-2-butenol	2,2'-(1-metil-(2-metil-1-propeniliden))bis[5-metilfuranol]	no tiene CAS; no observado
15		6-(5-metil-2-furanil)-6-metil-2,5-nonanodiona	6-(5-metil-2-furanil)-6-metil-2,5-nonanodiona	no tiene CAS; completamente caracterizado
16		4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona	4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona	31704-82-2
17		4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona	4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona	1456-15-1
18a		6-propilundecano	6-propilundecano	9592626-45-4

Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
18b		6-metilundecano	6-metilundecano	17302-33-9
18c		6-etilundecano	6-etilundecano	17312-60-6
18d		6-butilundecano	6-butilundecano	2532983-68-9
19		nonano	nonano	111-84-2
20a		6-metil-6-propilundecano	6-metil-6-propilundecano	150150-28-0
20b		6,6-dimetilundecano	6,6-dimetilundecano	17312-76-4

Núm.	Producto	Nombre	Nombre IUPAC	CAS
21		4,4-dimetilundecano	4,4-dimetilundecano	17312-68-4
22		6-pentilundecano	6-pentilundecano	7249-32-3
23		undecano	undecano	11-20-21-4
24		6-propil-5-undecanona	6-propil-5-undecanona	no tiene CAS; completamente caracterizado
25		6-propil-2,10-undecanodiona	6-propil-2,10-undecanodiona	no tiene CAS; completamente caracterizado
26		6-propil-2,7-undecanodiona	-propil-2,7-undecanodiona	no tiene CAS; completamente caracterizado

ANEXO II. Índice de Tablas	pág.
Tabla 1.1. Factor E y volumen de producción de diferentes tipos de industrias químicas.	19
Tabla 1.2. Clasificación de los materiales sólidos en función de su tamaño de poro según la IUPAC.	24
Tabla 1.3. Clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro.	26
Tabla 1.4. Composición de diferentes tipos de madera.	52
Tabla 3.1. Resultados para la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (2) para obtener mirtanal (3) en presencia de Sn-MCM-41 como catalizador.	86
Tabla 3.2. Materiales MOF empleados en la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3).	95
Tabla 3.3. Polaridades de los disolventes empleados en la reacción de isomerización del epóxido de β -pineno en mirtanal (3).	98
Tabla 3.4. Reordenamiento del epóxido de β -pineno en diferentes disolventes empleando las zeolitas Zr-, Sn- y Ti-Beta como catalizadores.	99
Tabla 3.5. Reordenamiento del epóxido de β -pineno en diferentes disolventes empleando las zeolitas Zr-, Sn- y Ti-Beta como catalizadores en presencia de alcoholes como disolvente.	106
Tabla 3.6. Comparación de zeolitas Beta sustituidas con diferentes metales como catalizadores ácidos de Lewis para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (2).	107
Tabla 3.7. Comparación de zeolitas Beta intercambiadas con diferentes metales como catalizadores ácidos Brönsted para el reordenamiento del epóxido de β -pineno (2).	110

Tabla 3.8. Reordenamiento del epóxido de β -pineno (2) en diferentes disolventes empleando materiales MOF como catalizadores.	114
Tabla 3.9. Reordenamiento del epóxido de β -pineno empleando materiales con diferente estructura como catalizadores.	117
Tabla 3.10. Reúsos de la zeolita Zr-Beta como catalizador en el reordenamiento del epóxido de β -pineno en reactores <i>batch</i> .	120
Tabla 3.11. Análisis de los catalizadores Zr-Beta fresco y usado en las reacciones en reactores <i>batch</i> .	122
Tabla 3.12. Análisis del catalizador Zr-Beta-2 fresco y calcinado y usado en el reactor continuo de lecho fijo y calcinado.	127
Tabla 4.1. Características de diferentes crudos de petróleo según su procedencia.	150
Tabla 4.2. Resumen de las directivas europeas y españolas para la introducción de biocombustibles en el mercado del sector transporte.	164
Tabla 4.3. Contenido en xilano en diferentes materiales lignocelulósicos (izquierda) y contenido en xilano en diferentes partes de plantas (derecha).	184
Tabla 4.4. Condiciones de reacción y resultados para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a) en presencia de catalizadores solubles.	203
Tabla 4.5. Condiciones de reacción y resultados para la síntesis de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a) en presencia de ácido <i>para</i> -toluensulfónico como catalizador soluble.	205
Tabla 4.6. Actividad catalítica de diferentes zeolitas Faujasita (USY) y Beta sintetizadas en medio F^- (Beta (F^-)) y medio alcalino (Beta (OH^-)) para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) con butanal (6a).	212

Tabla 4.7. Actividad catalítica de diferentes zeolitas con estructura Faujasita y Beta con una relación similar Si/Al y diferentes tamaños de cristal para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) con butanal (6a).	217
Tabla 4.8. Actividad catalítica de zeolitas con estructura Beta intercambiadas con estaño y zirconio.	214
Tabla 4.9. Actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41, la zeolita deslaminada ITQ-2 y la zeolita ZSM-5 laminar para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y butanal (6a).	216
Tabla 4.10. Reúso del material ITQ-2 (Si/Al = 15, A = 800 m ² /g) en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y butanal (6a).	219
Tabla 4.11. Características de las resinas Amberlyst-15 y Dowex 50WX-2, Dowex 50WX-4 y Dowex 50WX-8.	223
Tabla 4.12. Actividad catalítica de diferentes resinas sulfónicas ácidas para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y butanal (6a).	224
Tabla 4.13. Actividad catalítica de la resina Amberlyst-15 para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) con butanal (6a).	227
Tabla 4.14. Actividad catalítica de la resina Dowex 50WX4-100 para la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) con butanal (6a).	229
Tabla 4.15. Actividad catalítica del heteropoliácido H ₃ O ₄₀ PW ₁₂ aq en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) con butanal (6a).	230
Tabla 4.16. Influencia del contenido en agua en el medio de reacción en la etapa del "Proceso Sylvan" de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y butanal (6a).	232

Tabla 4.17. Condiciones de reacción y resultados para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (12) a partir de la trimerización de 2-metilfurano (8) en presencia de ácido <i>para</i> -toluensulfónico como catalizador soluble.	239
Tabla 4.18. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (8) empleando una mezcla de H ₂ SO ₄ /H ₂ O como catalizador soluble.	241
Tabla 4.19. Reúsos de la fase acuosa ácida H ₂ SO ₄ /H ₂ O en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (8).	244
Tabla 4.20. Comparación de la acidez de los catalizadores solubles ácido metilsulfónico, ácido <i>para</i> -toluensulfónico y ácido sulfúrico.	245
Tabla 4.21. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (8) empleando MeSO ₃ H como catalizador.	246
Tabla 4.22. Reúsos en la fase acuosa en la reacción de trimerización de 15 gramos de 2-metilfurano (8) empleando MeSO ₃ H / H ₂ O (2 : 1) como catalizador.	248
Tabla 4.23. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (8) empleando MeSO ₃ H como catalizador a gran escala.	250
Tabla 4.24. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (8) empleando MeSO ₃ H como catalizador a 60 °C en una escala de 300 g de 2-metilfurano (8).	251
Tabla 4.25. Reacción de trimerización de 2-metilfurano (8) empleando H ₂ SO ₄ inmovilizado como catalizador.	253
Tabla 4.26. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y 5-metilfurfural (9) en presencia de catalizadores solubles.	257
Tabla 4.27. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano y diferentes aldehídos 6a-d (relación molar 3.5 : 1 de 2-metilfurano (8) y aldehído).	261

Tabla 4.28. Reacción de hidroxialquilación/alquilación 2-metilfurano (8) con 2-pentanona (7a).	265
Tabla 4.29. Reacción de hidroxialquilación/alquilación 2-metilfurano (8) con acetona (7b).	270
Tabla 4.30. Reacción de 2-metilfurano (8) con acetona (7b) o 2-pentanona (7a) en presencia de MeSO ₃ H como catalizador.	272
Tabla 4.31. Reacción del 2-metilfurano (8) con 4-metil-3-penten-2-ona (óxido de mesitilo; 7c) en una relación molar 1 : 1 en presencia de ácido <i>para</i> -toluensulfónico, H ₂ SO ₄ o HCl 37% como catalizador.	274
Tabla 4.32. Características de los difurilalcanos obtenidos en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y diferentes aldehídos y cetonas.	278
Tabla 4.33. Hidrodesoxigenación catalítica de 1,1-bis(2-metilfurano)butano (10a) en un reactor de flujo continuo de lecho fijo.	289
Tabla 4.34. Hidrodesoxigenación catalítica de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12) en un reactor de flujo continuo de lecho fijo.	300
Tabla 4.35. Hidrogenación catalítica de diferentes precursores de diesel en un reactor de flujo continuo de lecho fijo.	305
Tabla 4.36. Composición del catalizador y resultados para la hidrodesoxigenación del precursor 13 en un reactor de flujo continuo de lecho fijo.	307
Tabla 4.37. Hidrogenación del 2-metiltetrahidrofurano en presencia de Pt/C (3%) como catalizador en un reactor de flujo continuo de lecho fijo a presión atmosférica y diferentes temperaturas.	320

Tabla 4.38. Propiedades del diesel obtenido a partir del precursor **10a** mediante el "Proceso Sylvan". 328

Tabla 4.39. Densidades de la mezcla de dos biocombustibles obtenidos en el "Proceso Sylvan" y SRGO. 331

ANEXO III. Índice de Esquemas pág

Esquema 3.1. Obtención de mirceno a partir de β -pineno (1). 76

Esquema 3.2. Obtención y reordenamiento del epóxido de α -pineno. 77

Esquema 3.3. Obtención de mirtanal (3), mirtenol (4) y alcohol perilílico (5) a partir de la isomerización del epóxido de β -pineno (2). 78

Esquema 3.4. Obtención de mayol a partir de alcohol perilílico (5). 81

Esquema 3.5. Obtención del epóxido de β -pineno (2) y mirtanal (3) a partir de β -pineno (1) en presencia de catalizadores de manganeso. 83

Esquema 3.6. Formación de nopinona y mirtanal (3) por oxidación de β -pineno (1) en presencia de N_2O . 84

Esquema 3.7. Obtención de mirtanal (3) a partir de mirtanol. 84

Esquema 3.8. Obtención de mirtanal (3) a partir de epóxido de β -pineno (2) empleando alúmina como catalizador. 85

Esquema 3.9. Reordenamiento del epóxido de β -pineno (2) sobre el catalizador Al_2O_3 modificado con NaOH. 85

Esquema 3.10. Interacción de los centros activos de la zeolita Sn-Beta con el grupo carbonilo de las moléculas. 90

Esquema 3.11. Obtención del epóxido de β -pineno a partir de β -pineno mediante una reacción de epoxidación con H_2O_2 . 96

Esquema 3.12. Mecanismo de formación de mirtanal (3) a partir del epóxido de β -pineno (2).	97
Esquema 3.13. Ciclo catalítico para la transformación del epóxido de β -pineno (2) en mirtanal (3) empleando Zr-Beta como catalizador de la reacción.	105
Esquema 3.14. Tratamiento del catalizador IR-MOF-3 con HNO_3 en presencia de nitrometano como disolvente.	115
Esquema 3.15. Reordenamiento del epóxido α -pineno en aldehído canfolénico.	115
Esquema 4.1. Reacción de transesterificación de los triglicéridos, componentes mayoritarios de los aceites vegetales.	154
Esquema 4.2. Conversión catalítica de azúcares y polioles en hidrocarburos líquidos. Los azúcares sufren en primer lugar un proceso de reformado/reducción sobre Pt/Re-C y generan intermedios hidrófobos monofuncionales. Estos intermedios pueden ser valorizados a través de reacciones de acoplamiento C-C.	167
Esquema 4.3. Producción de alcanos C_{12} a partir de la autocondensación aldólica del producto hidrogenado de 5-hidroximetilfurfural y posterior deshidratación e hidrogenación.	169
Esquema 4.4. Producción de alcanos C_9 a partir de la condensación aldólica cruzada de una molécula de 5-hidroximetilfurfural y una molécula de acetona y posterior deshidratación e hidrogenación.	169
Esquema 4.5. Producción de compuestos C_8 - C_{15} a partir de la condensación aldólica cruzada de dos moléculas de 5-hidroximetilfurfural y una molécula de acetona y posterior deshidratación e hidrogenación.	170
Esquema 4.6. Hidratación de 5-hidroximetilfurfural para obtener ácido levulínico y ácido fórmico.	172

Esquema 4.7. Descomposición de ácido fórmico a H ₂ y CO ₂ y reducción simultánea de ácido levulínico para producir γ -valerolactona (GVL).	173
Esquema 4.8. Ruta C ₉ para la revalorización de ácido levulínico en γ -valerolactona (GVL) para producir una mezcla de hidrocarburos líquidos útiles para transporte.	174
Esquema 4.9. Ruta C ₄ para la revalorización de γ -valerolactona (GVL). Producción de oligómeros de buteno a partir de ácido levulínico.	175
Esquema 4.10. Formación de ésteres de ácido pentanoico a partir de γ -valerolactona (GVL).	176
Esquema 4.11. Síntesis de difurilalcanos a partir de la alquilación de dos moléculas de 2-metilfurano (8) y un compuesto carbonílico.	178
Esquema 4.12. Hidrogenólisis de difurilalcanos sobre catalizadores de Pt/C.	179
Esquema 4.13. Apertura de los anillos furánicos de difurilalcanos en presencia de H ₂ SO ₄ .	180
Esquema 4.14. Obtención de butanal (6a) a partir de furfural.	180
Esquema 4.15. Obtención de 2-pentanona (7a) a partir de furfural.	181
Esquema 4.16. Obtención de furfural a partir de la fracción hemicelulosa de la biomasa.	182
Esquema 4.17. Síntesis de furfural a partir de xilosa.	185
Esquema 4.18. Obtención de 5-metilfurfural (9) a partir de fructosa.	189
Esquema 4.19. Obtención de 5-metilfurfural (9) a partir de fructosa.	190
Esquema 4.20. Hidrogenación del anillo de 2-metilfurano (8) para formar 2-metiltetrahydrofurano.	191
Esquema 4.21. Principales compuestos obtenidos a partir de furfural.	192

Esquema 4.22. Mecanismos de apertura por hidrogenólisis del anillo de los compuestos furánicos.	193
Esquema 4.23. Furano y primera generación de moléculas furánicas; furfural y 5-hidroximetilfurfural.	194
Esquema 4.24. Síntesis de 5-metilfurfural (9) a partir de glucosa.	196
Esquema 4.25. Obtención de 2-metilfurano (8) a partir de furfural.	198
Esquema 4.26. Tercera etapa del “Proceso Sylvan”: hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y un compuesto carbonílico en medio ácido para obtener un precursor furánico.	199
Esquema 4.27. Última etapa del “Proceso Sylvan”: hidrodeshidrogenación del precursor furánico obtenido en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.	199
Esquema 4.28. Mecanismo de formación del precursor difuránico a partir de la alquilación de dos moléculas de 2-metilfurano (8) y un aldehído o cetona.	201
Esquema 4.29. Oxidación de 1-butanol para obtener butanal (6a).	201
Esquema 4.30. Reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y butanal (6a) para obtener 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (10a).	202
Esquema 4.31. Mecanismo de apertura hidrolítica de un anillo furánico; $R^1 = H$, $R^2 = Me$ en el caso de Sylvan.	235
Esquema 4.32. Formación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12) a partir de la hidrólisis en medio ácido de 2-metilfurano (8).	236
Esquema 4.33. Mecanismo de formación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12) a partir de la hidrólisis en medio ácido de 2-metilfurano (8).	237
Esquema 4.34. Síntesis de 2, 2', 2''-metilidenetris[5-metilfurano] (13) a partir de la hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y 5-metilfurfural (9).	256

- Esquema 4.35.** Tercera etapa del “Proceso Sylvan”: hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y un compuesto carbonílico en medio ácido para obtener un precursor furánico. 260
- Esquema 4.36.** Síntesis de los correspondientes difurilalcanos a partir de aldehídos. R = CH₃, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)etano (**10b**); R = CH₃CH₂, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)propano (**10c**); R = CH₃CH₂CH₂, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**); R = CH₃CH₂CH₂CH₂, 1,1-bis(5-metil-2-furanil)pentano (**10d**). 260
- Esquema 4.37.** Tercera etapa del “Proceso Sylvan”: hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y un compuesto carbonílico en medio ácido para obtener un precursor furánico. 263
- Esquema 4.38.** Formación de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**14a**) a partir de 2-metilfurano (**8**) y 2-pentanona (**7a**). 264
- Esquema 4.39.** Formación de 6-metil-6-(5-metilfuranil)nonano-2,5-diona (**15**) a partir de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**14a**) en medio acuoso ácido. 266
- Esquema 4.40.** Productos mayoritarios de la alquilación de 2-metilfurano (**8**) con 2-pentanona (**7a**): (**14a**) 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano, (**12**) 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona, (**15**) 6-(5-metil-2-furanil)-6-metil-2,5-nonanodiona. 267
- Esquema 4.41.** Formación de bis(5-metil-2-furanil)propano (**14b**) a partir de 2-metilfurano (**8**) y acetona (**7b**) 267
- Esquema 4.42.** Formación de los productos **14c** y **16** a partir de 2-metilfurano (**8**) y 4-metil-3-penten-2-ona (**7b**). 273
- Esquema 4.43.** Mecanismo de formación de la tricetona **17** a partir de la cetona **16**. 275
- Esquema 4.44.** Producto resultante de la adición de agua a la alquenona **7c** y mecanismo de formación de acetona a partir óxido de mesitilo (**7b**). 276

Esquema 4.45. Productos observados en la reacción de 2-metilfurano (8) con 4-metilpent-4-en-2-ona (óxido de mesitilo, 7c) bajo condiciones ácidas.	276
Esquema 4.46. “Proceso Sylvan” para la transformación de biomasa en diesel.	285
Esquema 4.47. Hidrodesoxigenación del precursor 10a para formar 6-propilundecano (18a).	286
Esquema 4.48. Hidrodesoxigenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (12) y formación de 6-butilundecano (18d).	294
Esquema 4.49. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel 10b y obtención de 6-metilundecano (18b).	301
Esquema 4.50. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel 10c y obtención de 6-etilundecano (18c).	301
Esquema 4.51. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel 16 y obtención de 4,4'-dimetilnonano (21).	303
Esquema 4.52. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel 17 y obtención de 4,4'-dimetilnonano (21).	303
Esquema 4.53. Hidrodesoxigenación del precursor de diesel 13 y obtención de 6-pentilundecano (22).	306
Esquema 4.54. Alcanos observados en la hidrodesoxigenación del precursor de diesel 10a .	312
Esquema 4.55. Mecanismo de formación propuesto de alcanos en la reacción de hidrodesoxigenación del difurilbutano (10a).	312
Esquema 4.56. Formación propuestos de <i>n</i> -nonano (19) a partir de la hidrodesoxigenación de difurilbutano 10a . Tratando difurilbutano 10a con un catalizador de sílice-alúmina se observan fragmentos con la fórmula de C ₉ H ₁₂ cuya hidrodesoxigenación daría <i>n</i> -nonano (19).	313

- Esquema 4.57.** Formación de productos en al fase gaseosa a partir del precursor difuránico **10a** vía 2-metilfurano (**8**) en la reacción de hidrogenación. 314
- Esquema 4.58.** Productos identificados (marcados en verde) en la fase gaseosa en la hidrogenación de los precursores difuránicos, y mecanismo propuesto para la formación de la distribución de productos para la hidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano. Se ha supuesto que 2-metiltetrahidrofurano (**8**) se hidrogena a 2-metiltetrahidrofurano en la etapa inicial. 315
- Esquema 4.59.** Intermedios detectados experimentalmente en la hidrogenación del difurano **10a** al alcan **18a**. La cetona **24** debe proceder de la dicetona **26** únicamente. 316
- Esquema 4.60.** Intermedios de la reacción de hidrogenación de difurilbutano 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (**10a**) según el mecanismo más directo para obtener el hidrocarburo (**18a**) a partir del precursor **10a**. 317
- Esquema 4.61.** Hidrogenación de 2,5-dimetilfurano en presencia de Pt/C (3%) como catalizador. 318
- Esquema 4.62.** Hidrogenación de 2-metilfurano (**8**) en presencia de Pt/C (3%) como catalizador. 318
- Esquema 4.63.** Hidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano en presencia de Pt/C (3%) como catalizador. Las conversiones y selectividades están resumidas en la Tabla 4.40. 320
- Esquema 4.64.** Reacciones experimentales para esclarecer el mecanismo de reacción de un compuesto furánico a un compuesto carbonílico durante la hidrogenación. Experimentalmente se ha comprobado que se obtiene 2-pentanona (**7a**) a partir de 2-metilfurano (**8**) a 350 °C y presión atmosférica probablemente vía hidrogenación a 2-metiltetrahidrofurano, hidrogenólisis a 2-pentanol y deshidrogenación a 2-pentanona (**7a**). 321

Esquema 4.65. Hidrodesoxigenación de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12) empelando un catalizador de Pt.	322
Esquema 4.66. Formación del alcano C ₁₄ H ₃₀ a partir de precursores oxigenados de 14 átomos de carbono. La dicetona se formaría únicamente en baja concentración y en condiciones ácidas acuosas.	323
Esquema 4.67. Condensación aldólica intramolecular en medio ácido del precursor de diesel oxigenado 18a.	324
Esquema 4.68. Hidrodesoxigenación completa del compuesto carbonílico insaturado resultado de la condensación intramolecular en medio ácido de 18a.	324
Esquema 4.69. Posibles condensaciones aldólicas (en el primer caso con un enol incorporado en el anillo heteroatómico) seguidas de una hidrodesoxigenación que da lugar a compuestos cíclicos o bicíclicos. Estas secuencias se pueden dar durante la síntesis del precursor de diesel en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.	325
ANEXO IV. Índice de Figuras	pág.
Figura 1.1. Definición de Factor E.	18
Figura 1.2. Naturaleza de los centros ácidos en una zeolita.	28
Figura 1.3. Influencia de la relación Si/Al sobre la densidad de carga del protón de una zeolita (centro ácido Brönsted)	31
Figura 1.4. Poros de una zeolita Beta.	36
Figura 1.5. Estructura faujasita de la zeolita Y.	33
Figura 1.6. Estructura mordenita de la zeolita ZSM-5.	37

Figura 1.7. Estructura de las capas de la zeolita ITQ-2, formada por copas y canales.	39
Figura 1.8. Forma de los canales de la zeolita ITQ-2.	39
Figura 1.9. Estructura del material mesoporoso MCM-41.	41
Figura 1.10. Ejemplo de la estructura de un material MOF (MIL-47).	43
Figura 1.11. Comparación de las propiedades de los materiales MOF y las zeolitas.	46
Figura 1.12. Conjunto de fracciones que forman la biomasa.	48
Figura 1.13. Estructura de la biomasa lignocelulósica.	48
Figura 1.14. Estructura de la celulosa.	50
Figura 1.15. Estructura de glucuronoxilano, polisacárido más abundante después de la celulosa y que contiene xilano, ácido glucuronoxilano y ácido acético en relaciones molares 10 : 7 : 1.	51
Figura 1.16. Estructura de la lignina.	51
Figura 1.17. Procesado de la biomasa en una biorrefinería.	55
Figura 3.1. Características de los compuestos de Química Fina.	65
Figura 3.2. Definiciones de <i>fragancia</i> , <i>aroma</i> , <i>odorífero</i> y <i>organoléptico</i> .	67
Figura 3.3. Espectro de olores. Afrutado: γ -Undecalactona; Verde: α -Dynascone [®] ; Marino: Giffordene; Floral: Rose oxide; Picante: Isosylveterpinolene; Leñoso: Sandalore [®] ; Ámbar: Kephalis; Almizcle: Klausenone.	69
Figura 3.4. Síntesis de Ibuprofeno. Ejemplo de transformación de una ruta sintética clásica de Química Fina en una ruta sintética sostenible mediante la	

introducción de catalizadores, reducción del número de etapas y minimización de residuos para adaptarla a los objetivos de la Química Sostenible.	71
Figura 3.5. Unidad de isopreno, a partir de las cuales se construyen los terpenos.	74
Figura 3.6. Estructura del terpeno β -pineno (1).	74
Figura 3.7. Alcoholes terpénicos (terpenoides) importantes en la industria de fragancias. a) Geraniol, b) citronelol, c) linalool, d) nerol, e) levandulol.	75
Figura 3.8. Enantiómeros del monoterpeno β -pineno (1). (a) (+)- β -pineno y (b) (-)- β -pineno.	76
Figura 3.9. Principales compuestos obtenidos a partir del epóxido de α -pineno a través del intermedio aldehído canfolénico. a) Levosandol, b) hindinol, c) ebanol, d) sandalore.	78
Figura 3.10. Isómeros de mirtanal. a) (1 <i>S</i> , 5 <i>S</i>)-6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptano-2-carboxaldehído, b) (1 <i>R</i> , 5 <i>R</i>)-6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptano-2-carboxaldehído.	81
Figura 3.11. Estructura cúbica de la celda unidad tridimensional del material Cu-MOF.	92
Figura 3.12. Representación esquemática del material IR-MOF-3.	93
Figura 3.13. Proyecciones de los materiales MIL-68 y MIL-47, a) y b) respectivamente.	94
Figura 3.14. Conversión del epóxido de β -pineno en mirtanal empleando Zr-Beta como catalizador en diferentes disolventes a temperatura = 80 °C.	100
Figura 3.15. Evolución de la selectividad de mirtanal (3) frente a la conversión del epóxido de β -pineno (2) en presencia de los catalizadores Zr-Beta, Sn-Beta y Ti-Beta en acetonitrilo como disolvente.	103

- Figura 3.16.** Centros activos el catalizador Zr-Beta. 104
- Figura 3.17.** Evolución de **2** y **3** con el tiempo en presencia de Zr-Beta como catalizador y acetonitrilo como disolvente a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. **A)** Conversión del epóxido de β -pineno (**2**) con el tiempo (**a**) y selectividad de mirtanal (**3**) con el tiempo (**b**). **B)** [%] de epóxido de β -pineno (**2**) con el tiempo (**c**) y rendimiento de mirtanal (**3**) con el tiempo (**d**). 104
- Figura 3.18.** Espectroscopía infrarroja de ciclohexanona adsorbida en diferentes zeolitas Beta. En la figura se muestran diferentes espectros que corresponden a la zeolita después de la activación (línea continua) y tras la desorción a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tras la desorción a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. 109
- Figura 3.19.** Espectros infrarrojo de la región del grupo hidroxilo de las zeolitas Al-Beta y Ga-Beta antes de la adsorción de piridina (**a**) y después de la adsorción de piridina (**b**), tras su desorción a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. 111
- Figura 3.20.** Difracción de RX del material mesoporoso Zr-MCM-41. 117
- Figura 3.21.** Difracción de RX del material cristalino Zr-Beta. 118
- Figura 3.22.** Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno (**2**) y la selectividad y el rendimiento del mirtanal (**3**) en la reacción en *batch* (**a**) y en la reacción en *batch* en una escala 10 veces superior (**b**) a las 2 horas de reacción. 119
- Figura 3.23.** Rendimiento de mirtanal (**3**) obtenido en cada reuso del catalizador Zr-Beta en el reordenamiento del epóxido de β -pineno. 121
- Figura 3.24.** Imágenes SEM de los catalizadores Zr-Beta. (a) y (c) Catalizadores Zr-Beta fresco calcinado. (b) y (d) Catalizadores Zr-Beta después de 9 ciclos en la reacción de transposición en *batch*. 121
- Figura 3.25.** Patrones de difracción de rayos X del catalizador Zr-Beta. (a) Zr-Beta fresco calcinado y (b) Zr-Beta después de los 9 ciclos en el reordenamiento del epóxido de β -pieneno en el reactor en *batch*. 123

- Figura 3.26.** Esquema del reactor continuo de lecho fijo empleado en la transformación del epóxido de β -pineno en mirtanal. 124
- Figura 3.27.** Evolución de la transformación del epóxido de β -pineno con el tiempo en el reactor de flujo continuo de lecho fijo. (a) Velocidad de alimentación (mL/min) respecto al tiempo de reacción, (b) conversión (%) del epóxido de β -pineno con el tiempo, (c) rendimiento (%) del mirtanal con el tiempo. 126
- Figura 3.28.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del catalizador Zr-Beta-2. (a) y (c) Catalizador Zr-Beta-2 fresco calcinado, (b) y (d) catalizador Zr-Beta-2 después haber sido usado en el reactor continuo de lecho fijo y a continuación calcinado. 127
- Figura 3.29.** Patrones de difracción de rayos X del catalizador Zr-Beta-2. (a) Zr-Beta-2 fresco calcinado y (b) después ser usado en el reactor continuo de lecho fijo para el reordenamiento del epóxido de β -pineno. 128
- Figura 3.30.** Programa de calentamiento para la activación de los catalizadores MCM-41. 139
- Figura 3.31.** Programa de calentamiento para la activación del catalizador meso Zr1. 139
- Figura 3.32.** Espectro de ^1H RMN de mirtanal (3) 139
- Figura 4.1.** Histórico del consumo energético y mundial y tendencia estimada en el año 2020. 145
- Figura 4.2.** Histórico del consumo del petróleo en el sector transporte y tendencia estimada en el año 2020. 146
- Figura 4.3.** Distribución del uso de los combustibles fósiles en la actualidad. 147

Figura 4.4. Producción de combustible y otros productos petroquímicos en una refinería a partir de aceite crudo.	149
Figura 4.5. Incremento de la producción de los biocombustibles bioetanol y biodiesel hasta el año 2010.	152
Figura 4.6. Semillas de <i>Jathropha</i> (izquierda) y colza (derecha).	153
Figura 4.7. Componentes de la biomasa y procesos de transformación para obtener biocarburantes de segunda generación.	158
Figura 4.8. Esquema de las etapas implicadas en la producción de biodiesel a partir de microalgas.	161
Figura 4.9. Ciclo de vida de un biocombustible, desde la fase de cultivo vegetal hasta su consumo.	162
Figura 4.10. Oligómeros lineales y cíclicos formados a partir de sustituciones electrofílicas de compuestos furánicos. R, R ¹ y R ² = H, grupo alquilo, etc.	178
Figura 4.11. Molécula de furfural.	182
Figura 4.12. Diferentes estructuras en las que puede encontrarse la xilosa en disolución: a y b como piranosa y c como furanosa.	183
Figura 4.13. Estructura principal del glucoronoxilano.	183
Figura 4.14. Etapas que constituyen el “Proceso Sylvan” para la obtención de alcanos que puedan ser empleados como diesel a partir de biomasa lignocelulósica.	194
Figura 4.15. Etapas para la obtención de combustible líquido (diesel) a partir de biomasa lignocelulósica mediante el “Proceso Sylvan”.	196
Figura 4.16. Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano en presencia de zeolitas USY y H-Beta (F ⁻) con diferentes relaciones Si/Al.	209
Figura 4.17. Canales y dimensiones de zeolitas con estructura BEA.	210

- Figura 4.18.** Imágenes de microscopía SEM de las zeolitas comerciales Y ultraestabilizadas (USY). A) CVB500, b) CVB712, c) CVB720, d) CVB740, e) CVB760. 210
- Figura 4.19.** Imágenes de microscopía TEM y SEM de las zeolitas con estructura BEA. **a)** TEM, H-Beta-20, **b)** TEM, Beta nanocristalina, **c)** TEM, Beta nanocristalina, **d)** SEM, Si/Al = 13 sintetizada en medio F^- , **e)** SEM, Si/Al = 13 sintetizada en medio OH^- , **f)** SEM, Si/Al = 13, sintetizada en medio F^- , **g)** SEM, Si/Al = 13, sintetizada en medio OH^- . 211
- Figura 4.20.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) en presencia de zeolitas con estructura USY y BEA en función del tiempo. 213
- Figura 4.21.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia del material mesoporoso MCM-41 y comparación frente al catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita Beta comercial en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). 216
- Figura 4.22.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia de la zeolita deslaminada ITQ-2 con diferentes relaciones Si/Al y diferentes áreas específicas y comparación frente al catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita comercial en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). 218
- Figura 4.23.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia de la zeolita deslaminada ITQ-2 con relación Si/Al = 800 m^2/g y diferentes reúsos del material en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). 220
- Figura 4.24.** Reactor de vidrio de 2 mL donde se llevó a cabo la etapa de hidroxialquilación/alquilación del "Proceso Sylvan" en presencia de ITQ-2 como catalizador. 221

- Figura 4.25.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) frente al tiempo en presencia del material laminar ZSM-5 y comparación frente al catalizador soluble ácido *para*-toluensulfónico y la zeolita Beta comercial en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). 222
- Figura 4.26.** Morfología de las resinas Amberlyst-15 y Dowex 50WX. (a) Amberlyst-15; (b) y (c) Dowex 50WX con tamaños de partícula entre 20 y 50 mesh ((b), 0.841-0.297 mm) y entre 50 y 100 mesh ((c), 0.297-0.149 mm). 224
- Figura 4.27.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) con el tiempo en presencia de diferentes resinas sulfónicas ácidas. 226
- Figura 4.28.** Rendimiento de 1,1-bis(5-metil-2-furanil)butano (**10a**) con el tiempo en presencia de resinas ácidas sulfónicas y en presencia de resinas ácidas sulfónicas activadas a vacío durante 2 horas. (a) En presencia de Amberlyst-15 y (b) en presencia de Dowex-50WX4-100. 230
- Figura 4.29.** Influencia del contenido en agua en el medio de reacción cuando se emplea la resina Amberlyst-15 o el heteropoliácido $H_3O_{40}PW_{12}aq$ en la reacción de alquilación/hidroxialquilación de 2-metilfurano (**8**) y butanal (**6a**). 233
- Figura 4.30.** Esquema del procedimiento experimental para el tratamiento del crudo de reacción una vez finalizada la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (**8**) y compuestos carbonílicos. 234
- Figura 4.31.** Fase orgánica recuperada [%] y fase acuosa recuperada [%] en diferentes reúsos en la reacción de trimerización de 2-metilfurano (**8**). 243
- Figura 4.32.** Influencia del contenido en agua en la reacción de trimerización de 3 g de 2-metilfurano (**8**) en presencia de 0.6 g de $MeSO_3H$ a 60 °C. 247
- Figura 4.33.** Rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (**12**) en presencia de 9 g $MeSO_3H/H_2O$ (1 : 2) como catalizador y fase acuosa recuperada

[%] en diferentes reúsos en la reacción de trimerización de 15 g de 2-metilfurano (8).	249
Figura 4.34. Rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (12) en presencia de 130 g MeSO ₃ H/H ₂ O (7 : 6) como catalizador y % de fase acuosa recuperada en diferentes reúsos en la reacción de trimerización de 300 g 2-metilfurano (8).	251
Figura 4.35. Rendimiento de los precursores de diesel 13 (a) y 12 (b) en función de la conversión de 2-metilfurano (8) en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 5-metilfurfural (9) y 2-metilfurano (8) en presencia de H ₂ SO ₄ /H ₂ O como catalizador.	258
Figura 4.36. Serie de aldehídos empleados en la tercera etapa del “Proceso Sylvan”.	260
Figura 4.37. Rendimiento del difurilalcano correspondiente en función de la longitud de la cadena en la reacción de hidroxialquilación/alquilación de 2-metilfurano (8) y diferentes aldehídos.	262
Figura 4.38. Comparación de la evolución del rendimiento de los difuranos 10d y 7a con el tiempo en presencia de ácido <i>para</i> -toluensulfónico como catalizador a diferentes temperaturas.	269
Figura 4.39. Comparación de la evolución del rendimiento de los difuranos 10c a partir de pentanal (6d) y 14b a partir de 2-pentanona (7a) con el tiempo en presencia de ácido <i>para</i> -toluensulfónico como catalizador a 50 °C.	271
Figura 4.40. Polarización del enlace carbonilo.	281
Figura 4.41. Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidredesoxigenación del difurano 10a con Pt/C/Al ₂ O ₃ como catalizador durante 140 horas ininterrumpidas a 350 °C y 50 bar de presión.	292

- Figura 4.42.** Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrodeseoxigenación del difurano **10a** con Pt/C/Al₂O₃ como catalizador durante 140 horas ininterrumpidas a 350 °C y 50 bar de presión. 292
- Figura 4.43.** Distribución de gases de la fase gaseosa en la hidrodeseoxigenación del difurano 10a con Pt/C/Al₂O₃ como catalizador a 350 °C y 50 bar de presión. 293
- Figura 4.44.** Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrodeseoxigenación del difurano **12** con Pt/C/Al₂O₃ como catalizador durante 140 horas ininterrumpidas a 350 °C y 50 bar de presión. 298
- Figura 4.45.** Distribución de compuestos orgánicos de la fase gaseosa en la hidrodeseoxigenación del difurano **12** con Pt/C/TiO₂ como catalizador con un gradiente de temperatura en el reactor y una temperatura de 350 °C en la parte intermedia del lecho catalítico y 44 bar de presión (condiciones de la entrada 8 de la Tabla 4.37). 299
- Figura 4.46.** Evolución de los productos obtenidos en la fase orgánica líquida en la hidrodeseoxigenación del difurano **13** con Pt/C-TiO₂ (20%) como catalizador en las condiciones de la entrada 2 de la Tabla 4.36. 308
- Figura 4.47.** Distribución de compuestos en la fase gaseosa en la hidrodeseoxigenación del difurano **13** con Pt/C-TiO₂ como catalizador a 350 °C en las condiciones de reacción de la entrada 2 de la Tabla 4.36. 308
- Figura 4.48.** Gases formados en la reacción de hidrogenación de 2,5-dimetilfurano (**12**) en presencia de Pt/C como catalizador a presión atmosférica y diferentes temperaturas. 318
- Figura 4.49.** Gases formados en la reacción de hidrogenación de 2-metilfurano (**12**) en presencia de Pt/C como catalizador. 319
- Figura 4.50.** Intermedios carbocatiónicos formados por pérdida de un grupo de 2-metilfurano (**8**) del precursor. 327

Figura 4.51. Destilación simulada del producto obtenido por hidrodeshidrogenación del difurano 10a según la norma ASTM D-2887.	329
Figura 4.52. Destilación simulada del producto obtenido por hidrodeshidrogenación del difurano 12 según la norma ASTM D-2887.	329
Figura 4.53. Integración del “Proceso Sylvan” en una industria papelera.	334
Figura 4.54. Esquema de obtención de diesel a partir de hemicelulosa a través del “Proceso Sylvan”.	335
Figura 4.55. Espectro ^1H RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a).	343
Figura 4.56. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)butano (10a).	344
Figura 4.57. Rampa de calcinación para la activación de los catalizadores ITQ-2.	347
Figura 4.58. Espectro ^1H RMN de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (12).	349
Figura 4.59. Espectro ^{13}C RMN de 5,5-bis(5-metil-2-furanyl)-2-pentanona (12).	349
Figura 4.60. Espectro ^1H RMN 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanyl)furano (13).	354
Figura 4.61. Espectro ^{13}C RMN 2-metil-5,5'-bis(5-metil-2-furanyl)furano (13).	354
Figura 4.62. Espectro ^1H RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)etano (10b).	357
Figura 4.63. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)etano (10b).	358
Figura 4.64. Espectro ^1H RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)propano (10c).	359
Figura 4.65. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)propano (10c).	360
Figura 4.66. Espectro ^1H RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)pentano (10d).	362
Figura 4.67. Espectro ^{13}C RMN de 1,1-bis(5-metil-2-furanyl)pentano (10d).	362
Figura 4.68. Espectro ^1H RMN de 6-(5-metil-2-furanyl)-2,5-nonadiona (15).	367

Figura 4.69. Espectro ^{13}C RMN de 6-(5-metil-2-furanil)- 2,5-nonadiona (15).	367
Figura 4.70. Espectro ^1H RMN de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)metano (14b).	369
Figura 4.71. Espectro ^{13}C RMN de 1-metil-1,1-bis(5-metil-2-furanil)metano (14b).	369
Figura 4.72. Espectro ^1H RMN de 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (16).	371
Figura 4.73. Espectro ^{13}C RMN de 4-metil-4-(5-metil-2-furanil)-2-pentanona (16).	372
Figura 4.74. Espectro ^1H RMN de 4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona (17).	374
Figura 4.75. Espectro ^{13}C RMN de 4,4-dimetil-2,5,8-nonanotriona (17).	374
Figura 4.76. Esquema del reactor de lecho fijo de flujo continuo empleado en la reacción de hidrogenación.	376
Figura 4.77. Sistema de jeringuillas empleado en el reactor de hidrogenación.	379
Figura 4.78. Esquema del lecho fijo empleado en la reacción de hidrogenación.	381
Figura 4.79. Reactor de lecho fijo de flujo continuo empleado en la reacción de hidrogenación (1).	382
Figura 4.80. Reactor de lecho fijo de flujo continuo empleado en la reacción de hidrogenación (2).	382
Figura 4.81. Espectro ^{13}C RMN 6-propilundecano (18a).	384
Figura 4.82. Reactor de flujo continuo y lecho fijo en el que se estudió el mecanismo de hidrogenación del precursor 10a .	388
Figura 4.83. Espectro ^{13}C RMN de 6-propil-5-undecanona (24).	389

Figura 4.84. Espectro ^1H RMN de 6-propil-2,10-undecanodiona (25).	390
Figura 4.85. Espectro ^{13}C RMN de 6-propil-2,10-undecanodiona (25).	391
Figura 4.86. Espectro ^1H RMN de 6-propil-2,7-undecanodiona (26).	392
Figura 4.87. Espectro ^{13}H RMN de 6-propil-2,7-undecanodiona (26).	392

ANEXO V: Lista de acrónimos y abreviaturas

- *Ác. P-TosOH*: ácido *para*-toluensulfónico
- BET: Brunauer-Emmet-Teller
- B.M.: Balance de masas
- BPR: *Back pressure regulator* (regulador de contrapresión)
- BTL: *Biomass to liquid* (biomasa a liquid)
- BV: Baeyer Villiger
- CTL: *Carbon to liquid* (carbón a liquid)
- FAME: *Fatty acid methyl ester* (ácidos grasos de ésteres metílicos)
- FID: *Flame ionization detector* (detector de ionización de llama)
- GC: Cromatografía de gases
- GC-MS: Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas
- GTL: *Gas to liquid* (gas a liquid)
- HOMO: *Highest orbital molecular occupied* (orbital molecular de mayor energía ocupado)

6. Anexos

- HRMS: *High Resolution Mass Spectroscopy* (espectroscopía de masas de alta resolución)
- ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* (espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente)
- ITQ-2: Primer miembro de la clase de zeolitas deslaminadas
- LUMO: *Lowest unoccupied molecular orbital* (orbital molecular de menor energía desocupado)
- MCM: *Mobil Crystalline Material*
- MS: *Mass Spectroscopy* (Espectroscopía de masas)
- MIL: *Materials Institute Lavoisier*
- MOF: *Metalic Organic Framework* (redes metal orgánicas)
- Rend.: Rendimiento
- RMN: Resonancia magnética nuclear
- Select: Selectividad
- SEM: *Scanning Electron Microscopy* (microscopía electrónica de barrido)
- TEM: *Transmission Electronic Microscopy* (microscopía electrónica de transmisión)
- TCD: *Thermal conductivity detector* (detector de conductividad térmica)
- TON: *Turnover number* (número de renovación de centro activo)
- USY: *Ultra stable Y zeolite*
- WGS: *Water gas shift* (reacción de desplazamiento del gas de agua)
- WHSV: *Weight Hourly Space Velocity* (Velocidad espacial en peso)

- XRD: *X-ray diffraction* (difracción de Rayos X)
- ZSM-5: *Zeolite Socony Mobil nº 5*

RESUMEN

En los últimos años se han incrementado de manera notable los gases responsables del efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global del planeta. Este aumento está estrechamente relacionado con el consumo de materias procedentes de recursos fósiles, es decir, de naturaleza no renovable. La presente tesis doctoral se ha centrado en el diseño de rutas sostenibles para obtener compuestos de interés para la industria a partir de materias primas derivadas de biomasa. La tesis doctoral se divide en dos capítulos según la finalidad del producto obtenido: compuestos útiles para la industria de química fina o biocarburantes.

En el primer capítulo se ha abordado la síntesis de mirtanal, un compuesto de interés en la industria de fragancias por sus propiedades odoríferas, a través de un proceso sostenible, eficiente y medioambiental y económicamente viable. Éste se basa en una reacción de transposición de un terpenoide en presencia de un catalizador sólido que se mantiene activo tras varios ciclos catalíticos.

La segunda parte de la tesis doctoral se ha centrado en la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósica. En concreto se han estudiado la tercera y la última etapa del "Proceso Sylvan", a partir del cual es posible obtener diesel. En la tercera etapa se hace reaccionar 2-metilfurano (nombre común en inglés: Sylvan) para sintetizar un precursor con un número adecuado de átomos de carbono. En el último paso este precursor es hidroxigenado completamente sin perder ningún átomo de carbono. El compuesto final es un carburante diesel de alta calidad. Finalmente, se ha planteado una posible integración del proceso en una planta de fabricación de fibras de celulosa.

RESUM

En els darrers anys, s'han incrementat de manera notable els gasos responsables de l'efecte hivernacle que contribueixen a l'escalfament global del planeta. Aquest augment està relacionat estretament amb el consum de matèries procedents de recursos fòssils, és a dir, de natura no renovable. La present tesi doctoral s'ha centrat en el disseny de rutes sostenibles per a obtenir compostos d'interès per a la indústria a partir de matèries primeres derivades de biomassa. La tesi doctoral es divideix en dos capítols atesa la finalitat del producte obtingut: compostos útils per a la indústria de química fina o biocarburants.

En el primer capítol s'ha treballat la síntesi de mirtanal, un compost d'interès per a la indústria de fragàncies per les seues propietats odoríferes, mitjançant un procés sostenible, eficient i viable mediambientalment i econòmic. L'esmentat procés es basa en una reacció de transposició d'un terpenoide en presència d'un catalitzador sòlid que roman actiu després de diversos cicles catalítics.

La segona part de la tesi doctoral s'ha centrat en la producció de biocombustibles de segona generació a partir de biomassa lignocel·lulòsica. En concret, s'han estudiat la tercera i la darrera etapa del "Procés Sylvan", a partir del qual és possible obtenir dièsel. En la tercera etapa, es fa reacció 2-metilfurà (nom comú en anglés: Sylvan) per a sintetitzar un precursor amb un nombre adequat d'àtoms de carboni. En el darrer pas, aquest precursor és hidrodesoxigenat per complet sense perdre cap àtom de carboni. El compost final és un carburant dièsel d'alta qualitat. Finalment, s'ha plantejat una possible integració del procés en una planta de fabricació de fibres de cel·lulosa.

ABSTRACT

In the last few years the greenhouse emissions that cause changes in the earth's climate have considerably increased. This rise is related to the major consumption of fossil-derived energy sources. This thesis is focused on the design of sustainable paths in order to obtain interesting compounds for the industry starting from biomass raw materials. The thesis is divided into two chapters having in mind the application of the product: compounds for the fine chemical industry or biofuels.

The first chapter is related to the synthesis of myrtanal, an interesting compound for the fragrance industry because of its odoriferous properties, via a sustainable path, efficient and environmentally feasible process. It is based on the rearrangement of a terpenoid in the presence of a heterogeneous catalyst which can be recycled several times without losing any activity.

In the second part of the thesis, a study on the production of second generation biofuels has been carried out starting from lignocellulosic biomass. This study deals with the third and fourth stage of the Sylvan Process to obtain diesel. In the third stage of the process, 2-methylfuran (trivial name: Sylvan), a precursor with a suitable number of carbon atoms is produced. The final compound is a diesel fuel and provides high quality to the mixture. Lastly, the integration of the process in a paper mill producing cellulosic fibres is evaluated.

PUBLICACIONES

1. O. de la Torre, A. Renz, A. Corma, *Appl. Catal. A: General* **2010**, 380, 165-175.
2. A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2375-2378.
3. A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1574-1577.
4. A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, *Ene. Env. Sci.* **2012**, 5, 6328-6344.

PATENTES

1. A. Corma, M. Renz, O. de la Torre, *WO 2011/070210 (A1)* **2009**.
2. A. Corma, M. Renz, O. de la Torre, *WO 2011/086208 (A1)* **2009**.
3. A. Corma, M. Renz, O. de la Torre, *WO 2011/157876 (A1)* **2010**.