



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



# “TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS FURÁNICOS DERIVADOS DE LA BIOMASA EN PRODUCTOS DE INTERÉS INDUSTRIAL”

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

PRESENTADO POR:

MARVIN HORACIO CHÁVEZ SIFONTES

DIRIGIDO POR:

Dr. MARCELO EDUARDO DOMINE

DESARROLLADO EN:

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (ITQ-CSIC)

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA (UPV)

VALENCIA, ESPAÑA

FEBRERO DE 2013



---

# INDICE DE CONTENIDOS

---

<b>CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO</b>	-----	<b>1</b>
<b>1.1 LA BIOMASA: FUENTE ALTERNATIVA DE MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA</b>	-----	<b>1</b>
<b>1.2 ESTRATEGIAS PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN PRODUCTOS QUÍMICOS</b>	-----	<b>5</b>
1.2.1 De biomasa a productos, a través de moléculas degradadas		
1.2.2 De biomasa a productos, a través de moléculas plataforma (el concepto de bio-refinería)		
1.2.3 De biomasa a productos, a través de reacciones en cascada ("one-pot")		
1.2.4 Compuestos obtenidos por procesos de fermentación de la biomasa		
1.2.5 Compuestos obtenidos por procesos de transformación química de la biomasa		
<b>1.3 PRODUCCIÓN DE DERIVADOS FURÁNICOS A PARTIR DE BIOMASA</b>	-----	<b>13</b>
<b>1.4 REACCIONES DE INTERCONVERSIÓN DE DERIVADOS FURÁNICOS</b>	-----	<b>15</b>
<b>1.5 REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS DE DERIVADOS FURÁNICOS</b>	-----	<b>18</b>
<b>CAPITULO 2: OBJETIVOS</b>	-----	<b>21</b>
<b>CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL</b>	-----	<b>23</b>
<b>3.1 REACTIVOS</b>	-----	<b>24</b>
<b>3.2 CATALIZADORES</b>	-----	<b>24</b>

## INDICE DE CONTENIDOS

3.2.1	Catalizadores Homogéneos		
3.2.2	Catalizadores Heterogéneos: Resinas Protónicas		
3.2.3	Catalizadores Heterogéneos: Zeolitas Protónicas		
<b>3.3</b>	<b>TECNICAS DE ANÁLISIS</b>	-----	<b>26</b>
3.3.1	Cromatografía de Gases (GC)		
3.3.2	Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)		
3.3.3	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)		
<b>3.4</b>	<b>EXPERIMENTOS CATALÍTICOS:</b>	-----	<b>27</b>
3.4.1	Procedimiento General para la Alquilación de 2-metilfurano		
3.4.2	Procedimiento General para la Condensación de 2-metilfurano		
	<b>CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	-----	<b>29</b>
4.1	<b>ALQUILACIÓN DE 2-METILFURANO CON OLEFINAS</b>	-----	<b>29</b>
4.2	<b>HIDRÓLISIS-CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO</b>	-----	<b>42</b>
	<b>CAPITULO 5: CONCLUSIONES</b>	-----	<b>60</b>
5.1	<b>ALQUILACIÓN DE 2-METILFURANO CON OLEFINAS</b>	-----	<b>60</b>
5.2	<b>HIDRÓLISIS-CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO</b>	-----	<b>62</b>
	<b>CAPITULO 6: REFERENCIAS</b>	-----	<b>63</b>
	<b>CAPITULO 7: ANEXOS</b>	-----	<b>70</b>

## INDICE DE CONTENIDOS

7.1	LISTADO DE FIGURAS	-----	71
7.2	LISTADO DE TABLAS	-----	74
7.3	ESPECTROS DE COMPUESTOS IDENTIFICADOS	-----	76

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 LA BIOMASA: FUENTE ALTERNATIVA DE MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA

La biomasa, sobretodo la del tipo ligno-celulósico es junto con el dióxido de carbono una de las más importantes fuentes primarias de carbono en la tierra. Además de proporcionar alimentos, piensos y energía, la biomasa ha sido empleada a través de la historia para extraer una valiosa cantidad de productos tales como fármacos, saborizantes y fragancias.



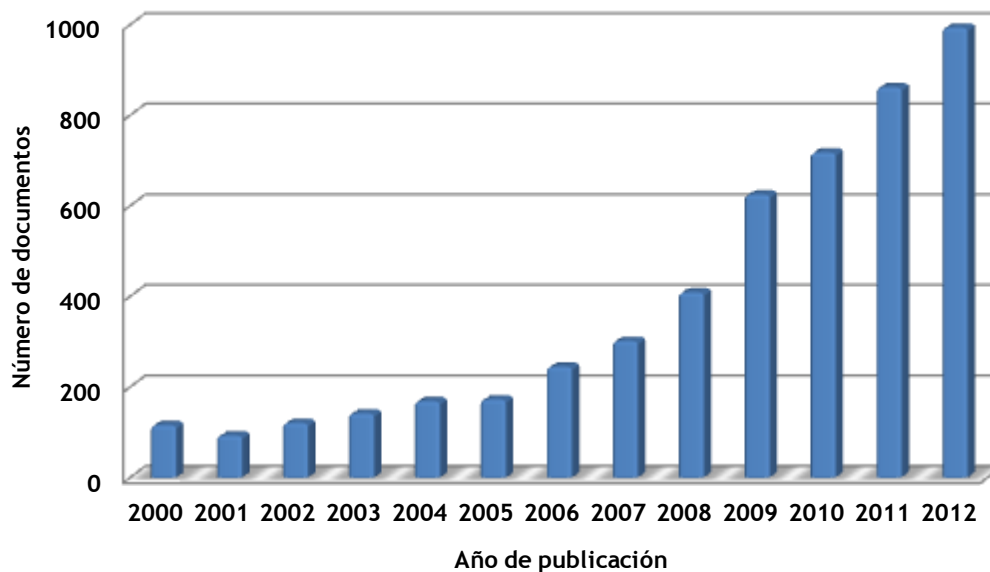
Figura 1. Ciclo sostenible para la transformación de la biomasa

Pero, no fue hasta la segunda mitad del S. XIX que se inició la conversión de biomasa a escala industrial, a partir de la producción de ésteres de celulosa (acetato y nitrato) y aceite de linaza oxidado (linóleo). Durante el siglo pasado, los sabores y aromas fueron producidos a través de la conversión catalítica de terpenos, mientras que los lubricantes y tenso-activos fueron producidos por la industria oleoquímica a partir de aceites vegetales. Además, un gran número de productos industriales fueron obtenidos por conversión de carbohidratos provenientes de diversos cultivos. Sin embargo, los productos químicos basados en biomasa sufrieron una grave competencia económica con productos mucho más baratos, sintetizados mediante vías convencionales (petroquímicas), las cuales han sido optimizadas durante los últimos 100 años.

El interés en la conversión de biomasa a productos químicos ha aumentado considerablemente durante los últimos diez años tanto en el sector industrial como en el académico, con el apoyo de organismos nacionales y agencias internacionales. Además, fabricantes de productos químicos en todo el mundo se han interesado en materias primas renovables para la producción de productos químicos a escala industrial.

La comunidad científica subvencionada por programas nacionales y multinacionales han impulsado este tema, lo que puede verse reflejado en el aumento del número de artículos publicados sobre conversión de biomasa a productos químicos. (figura 2)

Durante los últimos cinco años amplios estudios han sido publicados en revistas científicas y libros.\*



**Figura 2.** Aumento del número de publicaciones sobre transformación de biomasa en los últimos años

El interés por la incorporación de la biomasa en la cadena de producción industrial de productos químicos, se debe a que contribuye al tan deseado desarrollo sostenible en los procesos de fabricación; pero desde el punto de vista de la I+D ha sido impulsada también por dos razones globales:<sup>[1]</sup>

1. La necesidad de usar fuentes de carbono renovables destinadas a compensar la disminución prevista de la producción de petróleo. La preocupación por el precio del petróleo (mercado fluctuante) también se ha esgrimido como razón para defender la necesidad de recursos alternativos de carbono.

Éstos son argumentos fuertes para el caso de los combustibles de automoción, pero son menos convincentes para la fabricación de productos químicos, porque sólo aproximadamente 5 % de la producción total de petróleo es actualmente suficiente para proporcionar el carbono necesario para sintetizar productos químicos orgánicos y también polímeros.<sup>†</sup> Aunque también es cierto que la cantidad de biomasa aprovechable a nivel mundial es sólo un 10% del consumo del petróleo, es decir cantidades del orden de las utilizadas para producir productos químicos.

\* <http://ip-science.thomsonreuters.com/es/productos/wos/> y <http://www.scopus.com/search/form.url?zone=TopNavBar&origin=searchbasic>

† <http://www.eia.doe.gov/emeu/mecs/iab/chemicals/page2.html>



## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

2. La necesidad de reducir gases de efecto invernadero debido a que se sospecha tienen un efecto perjudicial sobre el clima mundial, es también un argumento frágil en el caso de los productos químicos teniendo en cuenta de manera comparativa las enormes emisiones de estos gases relacionadas con la energía y el consumo de combustible. Por otra parte, las emisiones de gases dependen de muchos otros parámetros, incluidos las prácticas agrícolas, el proceso de recolección de la biomasa, y los procesos de conversión de la misma.

Es evidente que la tendencia actual de la industria química para sustituir una parte cada vez mayor de materias primas fósiles por renovables de carbono, no sólo es incentivada por el miedo a la disminución de recursos fósiles o el calentamiento global, hay otras fuerzas motrices que los impulsan:<sup>[1]</sup>

1. Una producción sostenible de productos químicos a partir de biomasa debe contribuir a mejorar la confianza del público en la industria química.
2. Agencias estatales en los países desarrollados, SusChem<sup>†</sup> en Europa o las agencias de gobierno de EE.UU.<sup>§</sup>, han promovido activamente el uso de recursos renovables para la fabricación de productos innovadores que puedan fomentar la competitividad de la industria química en una economía global de mercado.
3. Productos químicos de gran demanda que pueden derivarse de la biomasa (tales como, tenso-activos, lubricantes, plastificantes, etc.) tienen ya un mercado considerable.
4. Además de una simple duplicación de los productos existentes derivados de fuentes fósiles, la química de las energías renovables abre una oportunidad para desarrollar una nueva cartera de productos que no tienen ninguna equivalencia entre los que actualmente se fabrican por rutas de síntesis clásicas a partir de hidrocarburos.
5. Una ventaja subsidiaria es que el desarrollo de bio-productos presenta menos restricciones legislativas. Por ejemplo, los biopolímeros (incluso modificados químicamente) están actualmente exentos del Registro Europeo de Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH)<sup>\*\*</sup>.

---

<sup>†</sup> <http://www.suschem-es.org/>

<sup>§</sup> <http://www1.eere.energy.gov/biomass/index.html>

<sup>\*\*</sup> [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach\\_intro.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm)

### 1.2 ESTRATEGIAS PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN PRODUCTOS QUÍMICOS

La biomasa vegetal se genera a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la luz solar como fuente de energía, con la subsecuente producción de  $\text{O}_2$  como subproducto. Los productos primarios son azúcares (C5-C6) que forman celulosa (por polimerización de glucosa) y hemi-celulosa (un polímero de glucosa y xilosa). Hay un tercer componente, la lignina, que es un polímero altamente reticulado construido de fenoles sustituidos, y que junto con la celulosa y hemi-celulosa, da fuerza y consistencia a las plantas. Además de estos componentes, las plantas también son capaces de elaborar productos para el almacenamiento de energía tales como lípidos, azúcares y almidones, así como otros productos relativamente ricos en hidrógeno y carbono (terpenos) que se encuentran en aceites esenciales y son componentes de resinas, esteroides, y caucho.

Los procesos que se han desarrollado y optimizado durante más de un siglo para procesar hidrocarburos y producir la gran mayoría de los productos químicos y polímeros existentes no están adaptados a las fuentes renovables debido a que éstas últimas contienen compuestos altamente funcionalizados.

Es por ello que existe la necesidad de diseñar nuevos procesos para la transformación de la biomasa; tres tipos de estrategias alternativas que potencialmente pueden ser utilizadas para convertir biomasa, se describen a continuación:<sup>[2]</sup>

#### 1.2.1 De biomasa a productos, a través de moléculas degradadas:

En este esquema, la biomasa se convierte primeramente por medio de procesos termo-químicos (por ejemplo gasificación o por pirólisis, entre otros) en una mezcla de moléculas degradadas y más pequeñas. Por un lado, el proceso de gasificación convierte la biomasa en gas de síntesis (fundamentalmente  $\text{CO} + \text{H}_2$ ), el cual puede entonces ser convertido a metanol o hidrocarburos que son posteriormente transformados a productos intermedios y a continuación productos finales utilizando las rutas de síntesis clásicas desarrolladas a partir del uso del petróleo como materia prima. Por otro lado, la pirólisis de la biomasa produce una mezcla compleja de moléculas pequeñas altamente oxigenadas, denominada bio-aceite. Estas moléculas pequeñas (por ejemplo ácidos carboxílicos) obtenidas por pirólisis de biomasa, y después de una separación previa, son convertidas a productos químicos a través de procesos de síntesis química ya existentes.

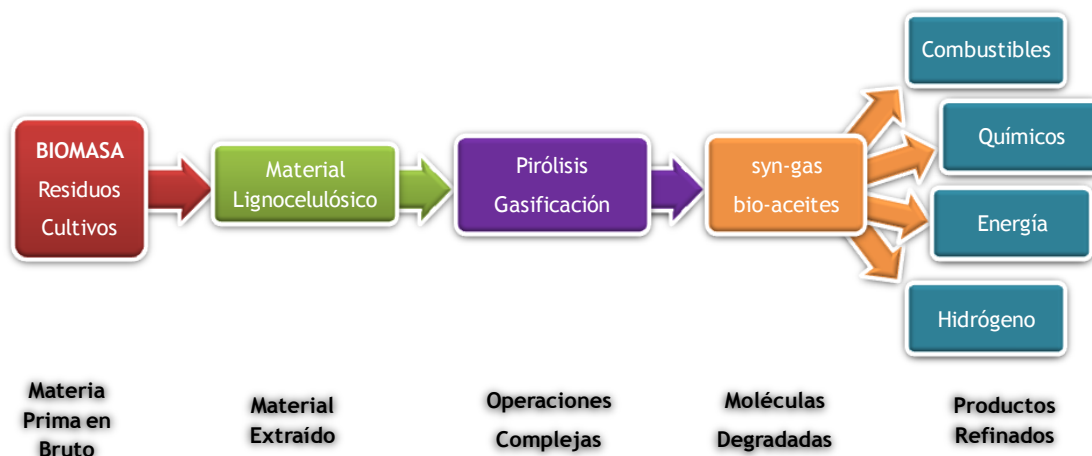


Figura 3. Esquema para la transformación de biomasa mediante procesos termo-químicos

Este enfoque requiere elevados aportes energéticos y no es muy sostenible con el medio ambiente; ya que para la producción de productos químicos las moléculas altamente funcionalizadas (presentes en la biomasa) son primero degradadas a moléculas o hidrocarburos pequeños (C1-C3) que luego son sometidos a los procesos tradicionales, con el fin de ser nuevamente funcionalizados.<sup>[3]</sup>

### 1.2.2 De biomasa a productos, a través de moléculas plataforma (el concepto de bio-refinería)

Una bio-refinería (figura 4) integra los procesos de conversión de biomasa para producir combustibles y productos químicos. De acuerdo con el esquema de bio-refinería descrito en el programa de biomasa del Departamento de Energía de los EE.UU<sup>††</sup>; parte de la biomasa se convierte a través de pirólisis y/o gasificación en combustibles y la otra parte se convierte por rutas de fermentación o catalíticas en moléculas plataforma las cuales pueden ser empleadas como bloques de construcción en procesos químicos posteriores.<sup>[4]</sup>

En la tabla 1 se presentan las 12 moléculas plataforma identificadas por el Departamento de Energía de EE.UU como materiales de partida para producir productos químicos y polímeros vía rutas catalíticas. Los procesos empleados para la producción de estas moléculas son continuamente mejorados gracias al trabajo de investigación que se está desarrollando actualmente.

<sup>††</sup> <http://www1.eere.energy.gov/biomass/index.html>

## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

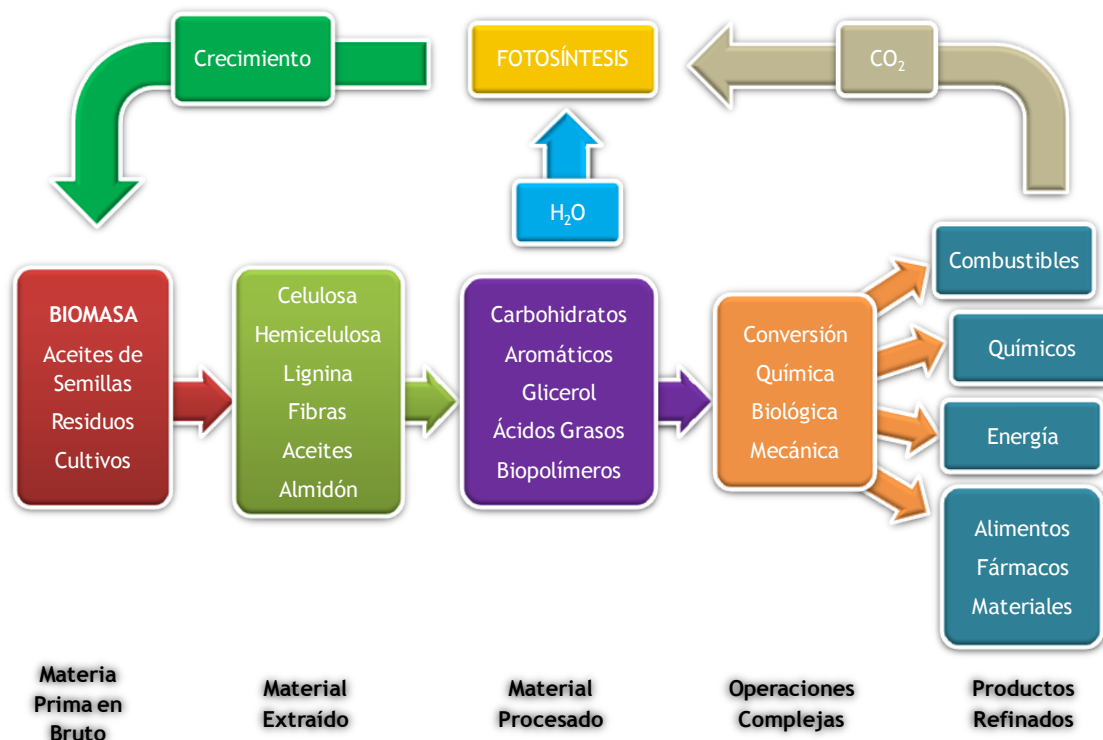


Figura 4. Esquema del procesamiento de materias primas en una bio-refinería

Tabla 1. Moléculas plataforma identificadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (US DOE)<sup>[2]</sup>

Compuestos	
• Ácido aspártico	• Ácido 2,5-furanodicarboxílico
• Ácido glutámico	• Ácido glucárico
• Ácido levulínico	• Ácido itacónico
• Ácido 2-hidroxiopropiónico	• Glicerol
• Ácido 3-hidroxiopropiónico	• Sorbitol
• 1,4-diácidos (succínico, fumárico y malico)	• Xilitol

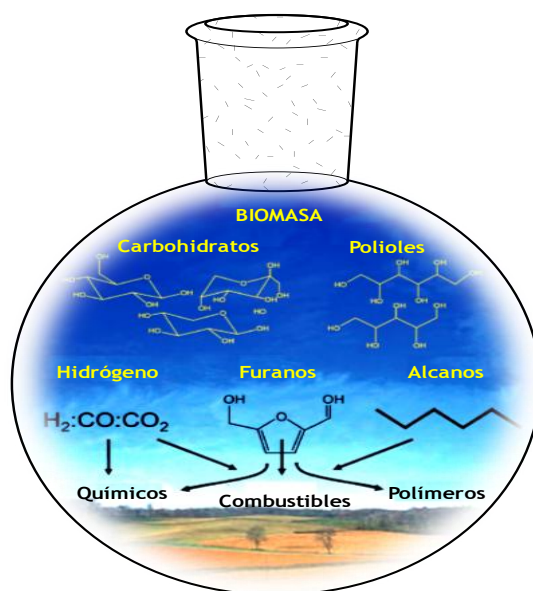
### 1.2.3 De biosama a productos, a través de reacciones en cascada (“one-pot”)

Una forma atractiva para reducir los costos de procesamiento y conversión de biomasa en productos de mayor valor añadido es disminuir el número de etapas de reacción. Esto se puede hacer mediante la estrategia de reacciones en cascada, posiblemente asociando etapas enzimáticas y/o químicas. Ejemplos para este tipo de

## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

reacciones catalíticas en cascada se aplican para el procesamiento de carbohidratos; además, en la formulación de muchos productos comerciales (cosméticos, papel, pinturas, aglutinantes, materiales de construcción) que a menudo requieren una combinación de moléculas con las mismas funcionalidades (por ejemplo, mezcla de dioles o polioles).<sup>[5]</sup>

Lo que se busca con esta metodología es que a partir de la biomasa por medio de procesos en un solo recipiente ("one-pot"), posiblemente con diferentes pasos catalíticos (catálisis en cascada), se eviten las etapas de aislamiento y purificación de los intermedios, reduciendo así considerablemente el costo de procesamiento de la biomasa.<sup>[6]</sup> (figura 5)



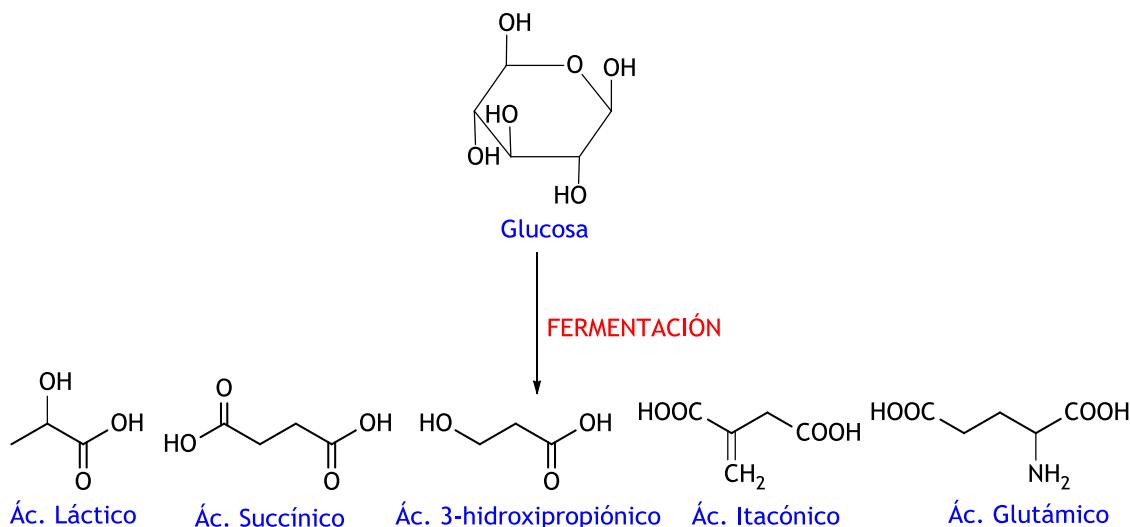
**Figura 5.** Representación de sistema de reacciones en "one-pot" para el procesamiento de la biomasa

La naturaleza produce la enorme cantidad de 170 mil millones de toneladas métricas de biomasa por año a través de la fotosíntesis, 75% de las cuales corresponden a la clase de los hidratos de carbono. Sorprendentemente, sólo 3-4% de estos compuestos son utilizados por los seres humanos para la alimentación y para propósitos no alimentarios.

Dos tipos de carbohidratos monoméricos están presentes en la biomasa: hexosas, siendo la glucosa la más común; y pentosas, de las cuales la xilosa es la más abundante.

Hay dos formas de transformar los azúcares o carbohidratos en bio-productos: uno es el proceso de fermentación, y el otro es la transformación química. A continuación se presentan los principales bio-productos que provienen de los azúcares más importantes o más representativos de la biomasa por parte de ambos procesos.<sup>[7]</sup>

#### 1.2.4 Compuestos obtenidos por procesos de fermentación de la biomasa



**Figura 6.** Estructuras químicas de los compuestos derivados de la biomasa obtenidos por fermentación

- Ácido Láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico):** es producido por la fermentación de diferentes carbohidratos (por ejemplo glucosa, maltosa, sacarosa, lactosa, etc.). Como molécula plataforma, el ácido láctico puede ser sometido a diferentes reacciones y así obtener productos de interés, por ejemplo: reacciones de auto-esterificación dan lugar a la formación de lactidas (por ejemplo 3,6-dimetil-1,4-dioxa-2,5-diona), compuestos importantes como monómeros en la producción de poli-lactidas y otros biopolímeros.

La esterificación de ácido láctico con alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol y butanol, genera líquidos biodegradables con altos puntos de ebullición, y excelentes propiedades como disolventes, lo que los presenta como alternativa para reemplazar a los disolventes halogenados tóxicos. La hidrogenación de este ácido o de sus ésteres, produce propilenglicol (propan-1,2-diol), producto importante como disolvente en la producción de resinas tipo poliésteres, fármacos y cosméticos.

El ácido láctico sometido a procesos de deshidratación genera ácido acrílico, producto químico cuyos derivados (amida y ésteres) son monómeros importantes para la producción de polímeros con numerosas aplicaciones (textiles, adhesivos, recubrimientos de superficies).<sup>[8-9]</sup>

## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

- **Ácido succínico (ácido butan-1,4-dioico):** este puede ser obtenido por fermentación de la glucosa, presentando la versatilidad de ser transformado por deshidratación en anhídrido succínico, el cual al reaccionar con alcoholes de cadena corta (por ejemplo metanol o etanol) produce succinatos, ésteres de bajo peso molecular que tienen aplicaciones como disolventes y como intermediarios para la producción de otros compuestos importantes.

La reacción de hidrogenación del ácido succínico, del anhídrido o de sus succinatos forma una familia de compuestos (1,4-butanodiol, tetrahidrofurano,  $\gamma$ -butirolactona) con aplicaciones variadas desde disolventes en la industria de polímeros (poliuretanos, PVC) y en la industria agroquímica, hasta intermediarios de síntesis de fármacos y cosméticos (polivinil-pirrolidona).<sup>[10-11]</sup>

- **Ácido 3-hidroxiopropanoico:** este ácido es un isómero estructural del ácido láctico también producido por la fermentación de la glucosa, que al presentar bifuncionalidad puede someterse a diferentes transformaciones. Así por ejemplo, por reducción de este ácido se obtiene el propan-1,3-diol compuesto utilizado junto con el ácido terftálico para producir poli-trimetilenterftalato (PTT), con aplicaciones en diferentes tipos de fibras y resinas.

La deshidratación de ácido 3-hidroxiopropanoico produce ácido acrílico importante en la industria de los polímeros. Otra reacción importante a la que se somete este ácido es la oxidación para producir ácido malónico (ácido propan-1,3-dioico), cuyos ésteres son importantes intermediarios en la síntesis de vitaminas B1 y B6, de agentes antiinflamatorios, así como también de fragancias.<sup>[10; 12]</sup>

- **Ácido itacónico (ácido metilenbutanodioico):** ácido dicarboxílico insaturado producido a partir de sacarosa, glucosa o xilosa. Los ésteres de este ácido tienen aplicaciones como monómeros para la producción de adhesivos, elastómeros, etc. Este ácido también es utilizado como co-monómero en la síntesis de poliacrilonitrilo.

La química del ácido itacónico es similar a la presentada por los ácidos maleico y succínico, por lo que se obtienen compuestos con aplicaciones como solventes (3-metiltetrahidrofurano) y como intermedios en la síntesis de fármacos (4-metil- $\gamma$ -butirolactona).<sup>[13]</sup>

- **Ácido glutámico:** es un aminoácido no esencial el cual se encuentra abundantemente en las proteínas animales y vegetales. De este ácido se obtiene el ácido poli( $\gamma$ -glutámico) el cual es un polipéptido multianiónico que contiene ambos enantiómeros (*D*- y *L*-), lo que da propiedades de polímero ópticamente activo. Y además por ser soluble en agua presenta propiedades biodegradables. Este ácido es sometido a reacciones de decarboxilación, ciclación, desaminación e hidrogenación; produciendo compuestos como, prolina, ácido piroglutámico, glutaminol; que tienen potenciales aplicaciones en medicina, cosmética, etc. <sup>[14-15]</sup>

### 1.2.5 Compuestos obtenidos por procesos de transformación química de la biomasa

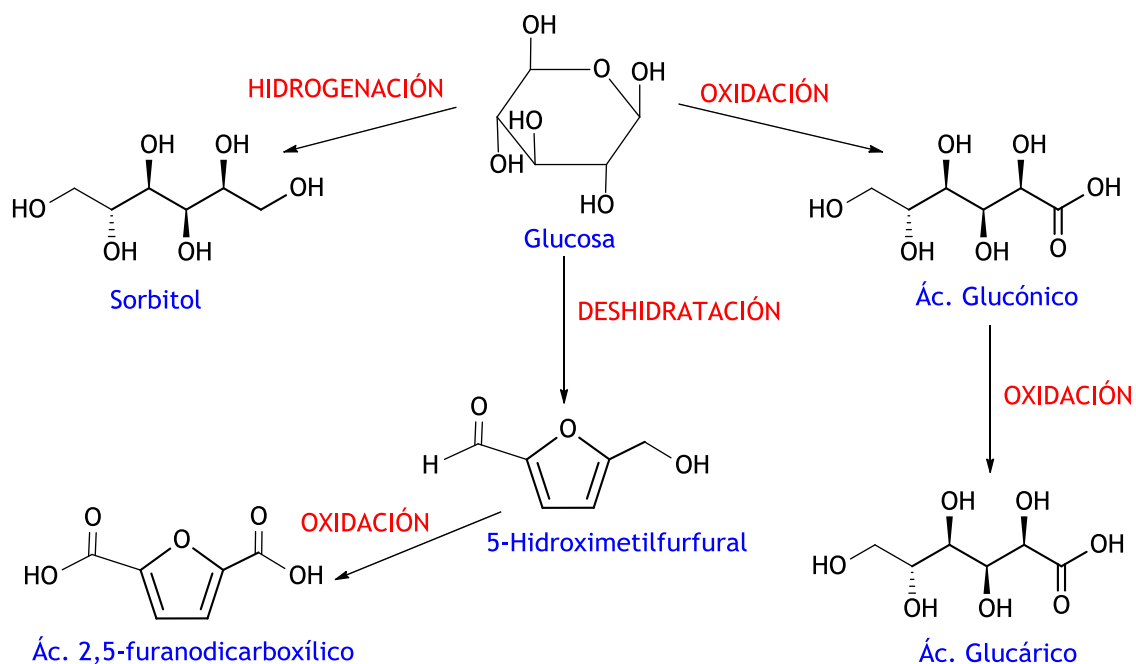
Utilizando diversos procesos de transformación, entre los cuales se incluyen procesos catalíticos, a partir de la biomasa pueden ser obtenidos una gran variedad de productos, entre los que destacan: ácido levulínico, sorbitol, ácido glucónico y principalmente derivados furánicos (furfural y 5-hidroximetilfurfural).

El desarrollo de las tecnologías de procesamiento de la biomasa requiere una comprensión de la química fundamental y la naturaleza del catalizador. Por ejemplo, la hidrólisis ácida de los polisacáridos se puede combinar con la deshidratación de monosacáridos para formar compuestos plataforma, tales como furfural y 5-hidroximetilfurfural con buenos rendimientos. <sup>[16]</sup>

Recientemente, Dumesic y *col.* han descrito y detallado una variedad de procesos químicos que pueden ser aplicados para la transformación de la biomasa, entre los cuales destacan como etapas primarias la hidrólisis y deshidratación de los carbohidratos, además de otras reacciones secundarias (o posteriores) más específicas como el reformado, la isomerización, condensaciones aldólicas, hidrogenación o hidrogenólisis; la aplicación de cada una de estas reacciones depende del tipo de compuesto que desee obtenerse. <sup>[17]</sup>



## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO



**Figura 7.** Transformaciones químicas a las cuales pueden someterse los carbohidratos

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, además de la producción de productos químicos a partir de la biomasa y sus derivados (moléculas plataforma), la producción de combustibles líquidos a partir de fuentes renovables como la biomasa es una vía prometedora que puede ayudar a reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles y mitigar los efectos del calentamiento global. El etanol, biocombustible más abundante producido actualmente, presenta desventajas como, baja densidad de energía y problemas de compatibilidad con la infraestructura de transporte existente, que se basa en derivados del petróleo (hidrocarburos líquidos).

Las limitaciones actuales de etanol como combustible se pueden superar con el desarrollo de tecnologías rentables que permitan la conversión de biomasa no comestible en combustibles líquidos químicamente idénticos a los utilizados actualmente en el transporte.<sup>[18-19]</sup>

Varios procesos están actualmente en desarrollo para producir combustibles y productos de alto valor añadido a partir de biomasa.

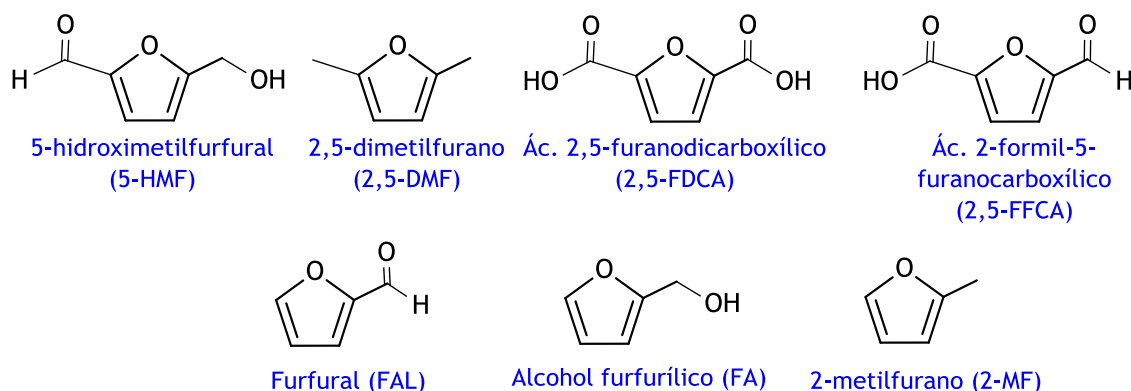
Recientemente, Perego y col. han realizado una revisión en la que describen la producción de bio-combustibles mediante la aplicación de diferentes estrategias, tales como: esterificación de ácidos grasos, hidrotratamiento de aceites vegetales, a partir de lípidos obtenidos de microalgas y conversión química de carbohidratos a hidrocarburos.<sup>[20]</sup> Corma y col. también discuten la transformación de carbohidratos en una gran variedad de productos químicos a través de la catálisis heterogénea,

centrándose en reacciones como la oxidación, reducción y deshidratación de las hexosas. Algunos de éstos procesos también pueden ser llevados a cabo y catalizados en fase homogénea.<sup>[21]</sup>

Finalmente se debe tener presente que el éxito de una u otra tecnología dependerá de varios factores, incluyendo la disponibilidad y calidad de la materia prima, la calidad del producto final, la complejidad del proceso y los costos que involucre.

### 1.3 PRODUCCIÓN DE DERIVADOS FURÁNICOS A PARTIR DE BIOMASA

Recientemente la producción de derivados de furánicos a partir de azúcares (**figura 8**) ha centrado la atención de muchos investigadores, ya que representan una de las rutas más importantes para la obtención de energía sostenible y la producción de productos químicos a partir de la biomasa principalmente de tipo ligno-celulósica.<sup>[22]</sup>



**Figura 8.** Estructuras químicas de los principales derivados furánicos

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), el ácido 2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) y el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), han sido denominados los "gigantes dormidos" de los intermedios químicos de origen renovable.

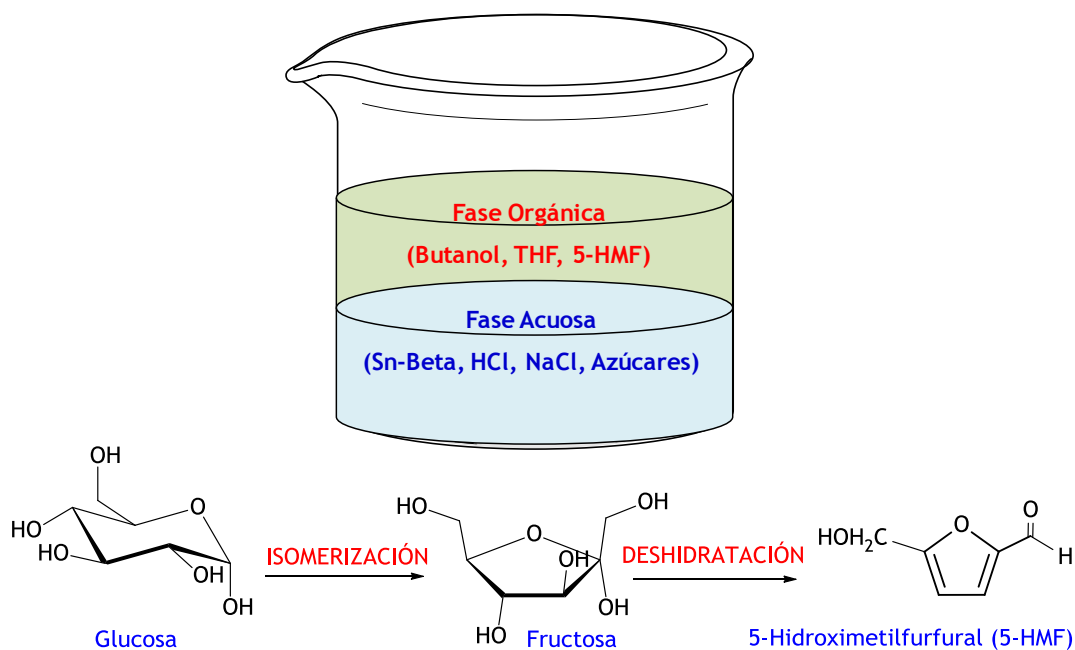
Li y *col.* han realizado una revisión centrada en los métodos catalíticos para la síntesis de 5-HMF, 2,5-FDCA, 2,5-DMF y otros derivados furánicos. Éstos autores reportan la obtención de 5-HMF con una elevada eficiencia a partir de la deshidratación de azúcares catalizada por: ácidos minerales, ácidos orgánicos y ácidos sólidos que contienen metales. Para el 2,5-FDCA las principales rutas de obtención incluyen una oxidación directa de 5-HMF por un oxidante adecuado, aunque otra alternativa consiste en una reacción en cascada de deshidratación y posterior oxidación de hexosas con catalizadores multi-funcionales. En el caso del 2,5-DMF, este puede producirse a partir de la hidrogenación selectiva de 5-HMF en un reactor especialmente diseñado para trabajar con un sistema bifásico.<sup>[23]</sup>

## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

Como puede observarse, el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es uno de los derivados furánicos más importantes, razón por la cual se ha trabajado mucho en la búsqueda de métodos eficientes para su producción.

Recientemente, varios autores han destacado la utilización de sales de diferentes metales ( $MnCl_2$ ,  $CrCl_3/LiCl$ ,  $CuCl_2/CrCl_2$  y  $Zr(O)Cl_2/CrCl_3$ ) como catalizadores en presencia de líquidos iónicos, para catalizar la hidrólisis de biomasa (celulosa o lignocelulosa) y producir 5-HMF. Estos sistemas de reacción han sido activados por métodos térmicos convencionales o mediante la aplicación de microondas, obteniendo rendimientos para el 5-HMF de 37% hasta 62%.<sup>[24-27]</sup>

Davis y col. describen la combinación de Sn-Beta con catalizadores ácidos, en un sistema de reactor bifásico (**figura 9**) para sintetizar 5-HMF a partir de carbohidratos tales como glucosa, celobiosa y también, almidón, con conversiones y selectividades superiores al 70% utilizando un proceso en "one-pot". La clave del proceso radica en la capacidad de la zeolita Sn-Beta para isomerizar la glucosa en fructosa, cuyo mecanismo ha sido también reportado por los mismos autores.<sup>[28-29]</sup>



**Figura 9.** Esquema para la obtención de 5-HMF en un sistema bifásico en "one-pot".<sup>[28]</sup>

También ha sido reportada la utilización de sólidos microporosos como catalizadores para la obtención de derivados furánicos, especialmente un material compuesto por zeolita H-Beta (60%) incorporada en la matriz de un sólido mesoporoso (TUD-1) capaz de catalizar la transformación de D-xilosa a furfural, alcanzando conversiones de 98% y rendimientos de 74% en 8 horas de reacción.<sup>[30]</sup>

### 1.4 REACCIONES DE INTERCONVERSIÓN DE DERIVADOS FURÁNICOS

Se han reportado una serie de reacciones para la interconversión de los derivados furánicos, entre ellas destacan: hidrogenación, oxidación, decarboxilación, hidroximetilación, oxidación y esterificación. (figura 10)

El alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) es compuesto intermediario que presenta varias aplicaciones industriales, ha sido obtenido por hidrogenación catalítica de furfural (FAL) o alcohol furfurílico (FFA), con diferentes metales (Pd, Ru, Rh, Ni, y Cu) soportados sobre sílica-alúmina; los mejores resultados reportan rendimientos del 97% y selectividades del 98%, para los catalizadores de Ni y Cu.<sup>[31]</sup>

Recientemente se ha reportado que una hidrotalcita conteniendo Ni-Cu en porcentajes de 12,5% y 4,5%, respectivamente ( $Ni_xCu_y$ -MgAlO) exhibe mejores propiedades catalíticas que las correspondientes hidrotalcitas de Cu-MgAlO o Ni-MgAlO, para la hidrogenación de furfural (FAL), con conversiones del 93,2% y selectividades del 89,2% al alcohol furfurílico (FFA).<sup>[32]</sup>

Los derivados furánicos alcoxilados, como por ejemplo el 2-(etoximetil)-5-(hidroximetil)furano, presentan aplicación industrial como aditivos de combustibles, obteniéndose este tipo de compuestos por hidrogenación/eterificación del 5-HMF sobre diferentes catalizadores: Pt o Ru sobre carbón activo, Nickel Raney®, Ni/MoO<sub>3</sub> sobre sílica-alúmina.<sup>[33-34]</sup>

Una alternativa para sustituir a los disolventes de origen petroquímico (por ejemplo el 1,4-dioxano) es el alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA). Leitner y *col.* describen un sistema en "one-pot" para la producción de THFA a partir de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), que involucra una primera etapa de decarboxilación catalizada por complejos de Iridio incorporados en ligandos tridentados de tipo fosfina [Ir(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], y una segunda etapa de hidrogenación catalizada por nanopartículas de Ru estabilizadas en líquidos iónicos (Ru/IL = 1:4).<sup>[35]</sup>

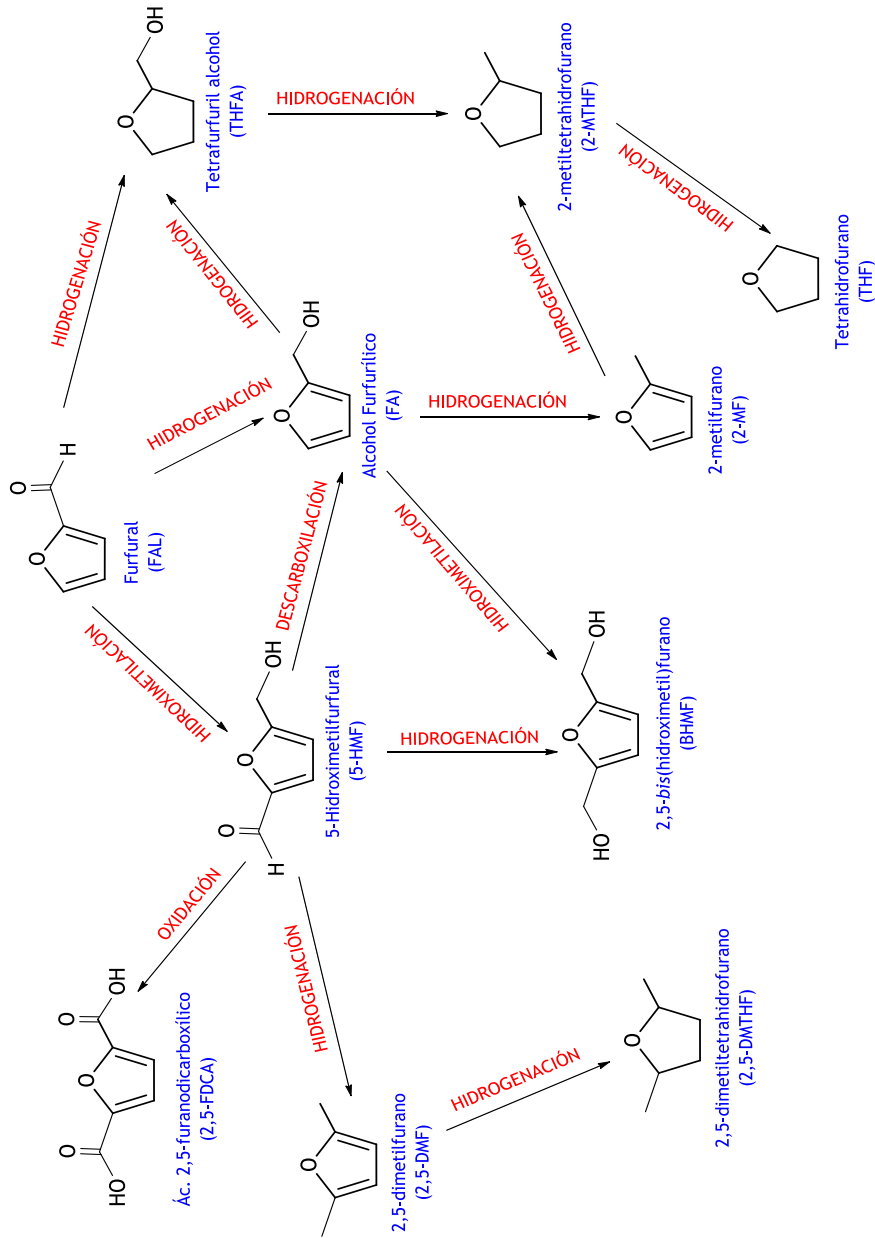


Figura 10. Esquema con diversas reacciones para la interconversión de derivados furánicos

## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

Las reacciones de oxidación son también utilizadas para la interconversión de derivados furánicos. Así, se ha reportado que catalizadores de oro sobre diferentes soportes (Au-CeO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub> y Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son activos para la oxidación de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y producir ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), un importante intermediario en la fabricación de recubrimientos anticorrosión y antiflamas.

Con los catalizadores de Au-CeO<sub>2</sub> y Au-TiO<sub>2</sub> se lograron rendimientos del 99% al diácido, utilizando aire como agente oxidante en medio acuoso como disolvente (pH básico), y condiciones moderadas de presión y temperatura. Así mismo, se ha demostrado que el catalizador Au-CeO<sub>2</sub> es activo (conversiones cuantitativas y rendimientos del 99%) para la síntesis de 2,5-dimetilfuroato (DMF) a partir de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), llevando a cabo la reacción en un sistema "one-pot" que involucra dos etapas (oxidación-esterificación), y utilizando metanol como disolvente y oxígeno como agente oxidante.<sup>[36-37]</sup>

Moreau y *col.* han utilizado varias zeolitas desaluminizadas (H-Mordenita con diferentes relaciones Si/Al) como catalizadores para la reacción de hidroximetilación de derivados furánicos (alcohol furfurílico y furfural) con formaldehído acuoso. Así, en la síntesis de 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) a partir del alcohol furfurílico se alcanzaron selectividades elevadas (98%), mientras que la síntesis de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a partir de furfural (FAL) mostró bajas selectividades (27%), lo que se atribuye al efecto desactivante ejercido por el grupo formilo presente en el furfural.<sup>[38-40]</sup>

Diels y Alder describieron otro tipo de reacción que experimentan los derivados furánicos, la reacción de cicloadición. Estos investigadores demostraron que el producto de adición de furano y anhídrido maleico puede transformarse hasta producir anhídrido ftálico, en un proceso que involucra cinco etapas y cuatro intermedios de reacción.<sup>[41]</sup>

Recientemente Dauenhauer y *col.* han sintetizado *p*-xileno a través de un proceso de reacción en cascada (ciclo-adición y deshidratación) que combina 2,5-dimetilfurano y etileno. Los autores han utilizado varias zeolitas protonadas o ácidas como catalizadores (por ejemplo H-Y, H-BEA y ZSM-5), encontrando que la zeolita H-Y reporta las mejores selectividades (75%) al producto deseado trabajando a 300 °C.<sup>[42]</sup>

En base a lo anteriormente descrito, la posibilidad de preparar derivados furánicos de primera y segunda generación, abre la puerta hacia el desarrollo de una variedad

de procesos químicos orientados a la síntesis de compuestos de alto valor añadido, fármacos, agroquímicos, colorantes, polímeros, combustibles, entre otros. El interés en estos compuestos bio-derivados se ve reflejado en la publicación continua y creciente de patentes <sup>[43]</sup> y artículos de revisión, los cuales destacan las potencialidades de los derivados furánicos.<sup>[44-46]</sup>

### 1.5 REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS DE DERIVADOS FURÁNICOS

La reacción de Friedel-Crafts es probablemente una de las más antiguas transformaciones orgánicas para la formación de enlaces C-C, e implica comúnmente el uso de haluros metálicos como promotores químicos.

Los catalizadores tradicionales utilizados para efectuar esta reacción son: por un lado ácidos de Lewis como  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  y  $\text{BF}_3$ ; y por otro lado, ácidos de Brönsted como el HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .<sup>[47]</sup>

Diversos derivados furánicos (alquilfuranos y difurilalcanos) pueden ser sintetizados por este método, utilizando como agentes alquilantes, olefinas, alcoholes o haluros de alquilo. Estos compuestos presentan aplicaciones que van desde aditivos para aumentar el octanaje de las gasolinas hasta intermediarios en la síntesis de compuestos heterocíclicos utilizados como fármacos.<sup>[48]</sup>

Gilman y *col.* fueron los primeros en reportar una serie de artículos en los que estudian ampliamente el comportamiento del anillo furánico en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts. Estos autores realizaron ensayos con diversos derivados furánicos (por ejemplo 2-furfural, ácido 2-furoico), frente a una amplia variedad de haluros de alquilo (agentes alquilantes) y ácidos de Lewis como catalizadores.<sup>[49-52]</sup>

Las olefinas también han sido reportadas como agentes alquilantes en reacciones de Friedel-Crafts para el anillo furánico, así el primer reporte que encontramos describe la síntesis y el estudio espectroscópico (espectroscopías IR y RAMAN) de 17 derivados furánicos mono y polialquilados utilizando como catalizador trilufoetearato de boro. El artículo se centra en la descripción espectroscópica de las bandas características de los productos alquilados, dependiendo de la posición relativa de los sustituyentes.<sup>[53]</sup> Posteriormente se ha reportado el uso de ácido fosfórico impregnado sobre un soporte ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Kieselguhr}$ ) como catalizador para la reacción de alquilación, en la cual se ha utilizado diferentes olefinas (isobuteno y 2-metil-1-buteno); los artículos destacan la obtención de productos monoalquilados en las

## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

posiciones 2- y 3-, determinan que la posición en la que se alquila el anillo furánico depende del efecto de la temperatura de reacción.<sup>[54-55]</sup>

Se ha estudiado la reacción de alquilación catalizada por haluros de calcio, cadmio, magnesio y zinc. El cloruro de zinc resultó ser el más activo con olefinas ramificadas como agentes alquilantes, mientras que la alquilación fue fallida con el uso olefinas lineales. Un aumento de la temperatura de 150 °C a 175 °C, supuso un aumento en el porcentaje de rendimiento de los productos monoalquilados de 28.2 % a 41.5 %. El cloruro de magnesio mostró actividad a una temperatura más elevada (300 °C), mientras que aún a esta temperatura los cloruros de cadmio y de calcio resultaron inactivos.<sup>[56]</sup> también se ha patentado un proceso para la síntesis de alquifuranos (rendimientos  $\geq 75\%$ ), que involucra la reacción de furano con 2-metil-1-buteno (y también con 2-metil-2-buteno) y el uso del catalizador  $H_3PO_4$ /Kieselguhr en condiciones moderadas de temperatura (50°C-175°C).<sup>[57]</sup>

La preparación de alquifuranos también puede llevarse a cabo utilizando como agentes alquilantes haluros de alquilo (específicamente haluros terciarios); es así que encontramos varias patentes en las cuales se destaca el uso de diversos derivados furánicos (por ejemplo ácido 2-furanocarboxílico y 2-cloromercurilfurano) y catalizadores como, tricloruro de aluminio, una mezcla de tricloruro de hierro/óxido férrico y un complejo de hexacarbonilmolibdeno.<sup>[58-61]</sup> El proceso catalizado por  $Mo(CO)_6$  mostró la misma selectividad, tanto hacia el producto monoalquilado, como hacia el producto dialquilado; mientras que el proceso catalizado por  $FeCl_3/Fe_2O_3$  presenta mayor selectividad hacia el producto dialquilado. El proceso que utiliza ácido 2-furanocarboxílico permite controlar el tipo de producto a obtener, ya que en una primera etapa podemos obtener el producto monoalquilado y en una segunda etapa (si así es deseado) obtener el producto dialquilado.<sup>[58-61]</sup>

En general, es bien conocida la dificultad para alquilar anillos furánicos a través de procesos de Friedel-Crafts cuando ácidos fuertes (Ej.  $AlCl_3$ , eterato de  $BF_3$ ) son empleados como catalizadores homogéneos. Estas reacciones generan bajos rendimientos a los alquifuranos debido a la reactividad del anillo furánico, lo que favorece procesos de oligomerización que consumen los derivados furánicos y desactivan el catalizador de Friedel-Crafts por encapsulamiento.<sup>[62-63]</sup>

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos eficientes para este proceso permitiría solventar los nuevos desafíos de una industria química basada en derivados de la biomasa. En este contexto, sería



## CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

interesante desarrollar un proceso para la alquilación catalítica y directa de derivados furánicos utilizando C4-C6 olefinas, tales como *iso*-buteno, amileno e *iso*-amileno, que son actualmente compuestos excedentes de fracciones de refinería debido a las exigencias de las nuevas regulaciones que limitan el contenido de olefinas ligeras en gasolina. De ahí que nos planteamos una serie de objetivos para el presente proyecto, los cuales son presentados en el siguiente capítulo.

# CAPÍTULO 2

---

## OBJETIVOS

**E**l principal objetivo del presente Proyecto de Fin de Máster en Química Sostenible es desarrollar un proceso para la alquilación de compuestos furánicos derivados de la biomasa (2-metilfurano, furfural, 5-hidroximetilmetilfurfural, etc.), con olefinas de cadena corta (C4-C6) para producir derivados furánicos con mayor valor añadido, que puedan presentar diversas aplicaciones industriales. Para ello se desarrollarán materiales sólidos ácidos capaces de catalizar el proceso a bajas presiones y temperaturas de reacción, y preferiblemente en ausencia de disolventes.

## CAPITULO 2: OBJETIVOS

Para alcanzar el objetivo principal, se deberán cumplimentar los siguientes objetivos específicos:

- A. Estudio de la reacción de alquilación de derivados furánicos con diferentes olefinas (C4-C6) en presencia de catalizadores homogéneos (Ej. haluros metálicos).
- B. Estudio de la reacción de alquilación de derivados furánicos con diferentes olefinas (C4-C6) en presencia de catalizadores heterogéneos (Ej. resinas de intercambio iónico, zeolitas, entre otros).
- C. Diseño de nuevos catalizadores sólidos con estructura, porosidad, área superficial, propiedades ácidas y de adsorción controladas basados en materiales microporosos (Ej. zeolitas, zeolitas deslaminadas) y en materiales mesoporosos (Ej. MCM-41, aluminio-silicatos amorfos ordenados), entre otros.
- D. Alternativamente, estudiar el uso de alcoholes como agentes alquilantes para obtener derivados furánicos alquilados y/o eterificados, en presencia de los catalizadores propuestos en los literales B. y C.

# CAPÍTULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL

**A** continuación se presentan detallados (tablas 1 a 4) los diferentes reactivos utilizados, así como de los catalizadores comerciales y los sintetizados en el Instituto de Tecnología Química. Además se detallan los métodos de análisis y elucidación estructural de productos, para finalizar con los procedimientos experimentales de las diferentes reacciones catalíticas estudiadas en el presente proyecto.

## 3.1 REACTIVOS

Tabla 1. Diversos reactivos utilizados en el presente trabajo

Compuesto	Fórmula Molecular	Proveedor	Pureza (%)
2-metilfurano	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma-Aldrich	98,00
2-hexeno ( <i>cis/trans</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Sigma-Aldrich	85,00
2-penteno ( <i>cis/trans</i> )	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Sigma-Aldrich	99,00
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Scharlau	99,90
Alcohol <i>t</i> -butílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Sigma-Aldrich	99,70
Metil <i>t</i> -butileter	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	Sigma-Aldrich	99,80
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Sigma-Aldrich	99,90
Acetonitrilo	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Scharlau	99,98
Clorobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Sigma-Aldrich	99,00

## 3.2 CATALIZADORES

Tabla 2. Catalizador homogéneo utilizado en el presente trabajo

Compuesto	Fórmula Molecular	Proveedor	Pureza (%)
Tricloruro de aluminio	AlCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99

Tabla 3. Diferentes resinas de intercambio iónico (tipo protónicas) utilizadas en el presente trabajo

Resina	Forma Iónica	Proveedor	Capacidad de intercambio (meq/mL)
Amberlyst® 15	H <sup>+</sup>	Sigma-Aldrich	1,7
Nafion® SAC-13	H <sup>+</sup>	Sigma-Aldrich	1,7
Dowex® 50WX2-100	H <sup>+</sup>	Sigma-Aldrich	0,6
Dowex® 50WX2-200	H <sup>+</sup>	Sigma-Aldrich	0,6
Dowex® 50WX4-100	H <sup>+</sup>	Sigma-Aldrich	1,1
Dowex® 50WX8-200	H <sup>+</sup>	Sigma-Aldrich	1,7

Tabla 4. Diversas zeolitas protónicas utilizadas en el presente trabajo<sup>7</sup>

Zeolita	Código	Forma lónica	Proveedor	Relación molar Si/Al
	CBV 400	H <sup>+</sup>	Zeolyst International	2,5
H-Y	CBV 720	H <sup>+</sup>	Zeolyst International	15
	CBV 760	H <sup>+</sup>	Zeolyst International	30
ZSM-5	CBV 3024E	H <sup>+</sup>	Zeolyst International	15

- **Zeolitas Beta:**

Se utilizaron zeolitas Beta con diversas relaciones Si/Al = 20, 80, 100, 200; sintetizadas tanto en medio alcalino, como en medio fluoruro. Todas las zeolitas Beta fueron preparadas en el ITQ, mediante síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.<sup>[64]</sup>

También se utilizaron zeolitas Beta conteniendo diversos metales (Ti, Zr, Nb y Sn) incorporados en la estructura por sustitución isomórfica del aluminio de la red directamente en el mismo proceso de síntesis. Todas estas zeolitas Beta fueron preparadas en el ITQ, mediante síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.<sup>[65-67]</sup>

- **Zeolita Mordenita:**

Se utilizó zeolita Mordenita relación Si/Al = 10, preparada en el ITQ, mediante síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.<sup>[68]</sup>

- **Zeolita ITQ-2:**

La zeolita deslaminada ITQ-2 con una relación Si/Al = 50 empleada en el trabajo, fue preparada en el ITQ mediante síntesis hidrotermal a 413 K del precursor zeolítico y posterior tratamiento de deslaminación siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.<sup>[69]</sup>

- **Mesoporosos MCM-41:**

<sup>7</sup> <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.aspx>

También se utilizaron materiales mesoporosos del tipo MCM-41 con diversas relaciones Si/Al (Si/Al = 50, 100, 200). Dichos materiales fueron sintetizados en el ITQ, siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>[70]</sup>

### 3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

#### 3.3.1 Cromatografía de Gases (GC)

Los análisis cromatográficos para la cuantificación de los reactivos y productos presentes en las mezclas de reacción se realizaron en un cromatógrafo de gases Varian CP 8400 con un detector de FID, y una columna capilar Carbowax (30 m longitud x 0,25 mm diámetro interno x 0,25 µm espesor de fase), utilizando Helio como gas portador (60 mL/min). En el método analítico, tanto la temperatura de inyección y de detección fueron 280 °C, el volumen de muestra inyectado fue 1,0 µL.

El programa de temperaturas se inició a 40 °C durante 5 minutos, aumentando luego a 20 °C/min hasta alcanzar 240 °C y manteniéndose 20 minutos en modo isotérmico (tiempo de análisis: 35 min).

#### 3.3.2 Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)

La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), comparando con los patrones de fragmentación disponibles en la base de datos del equipo. El sistema está compuesto por un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N con espectrómetro de masas Agilent 5973 N como detector, el cromatógrafo está equipado con una columna capilar HP-5 MS (30 m longitud x 0,25 mm diámetro interno x 0,25 µm espesor de fase), utilizando Helio como gas portador (60 mL/min), la temperatura de inyección fue 250 °C y 1,0 µL de volumen de muestra inyectado.

El programa de temperaturas se inició a 50 °C durante 2 minutos, aumentando luego a 30 °C/min hasta alcanzar 280 °C y manteniéndose 15 minutos en modo isotérmico (tiempo de análisis: 25 min).

#### 3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Cuando se consideró necesario se hizo uso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, tanto monodimensional (RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C) como bidimensional (COSY, HMBC, HSQC y ROESY) para la correcta elucidación estructural de productos o sub-productos de reacción. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo Bruker - 300 MHz, utilizando como disolvente CDCl<sub>3</sub>.

### 3.4 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS:

#### 3.5.1 Procedimiento general para la alquilación de 2-metilfurano

Las reacciones de alquilación se llevaron a cabo en micro-reactores de vidrio (2,5 mL) con cierre hermético, diseñados para llevar a cabo reacciones a pequeña escala en condiciones moderadas de temperatura y presión. Están equipados con un agitador magnético, manómetro para la lectura de presión y una sonda que permite tanto la carga de gases, como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo. (figura 1)

En el reactor se añadieron 2-metilfurano (0,005 mol), olefina (0,01 mol de por ejemplo 2-hexeno o 2-penteno) y catalizador (35 % en peso por ejemplo de zeolita con respecto al 2-metilfurano), el sistema se agitó y se tomó la muestra inicial (tiempo cero); luego se cargó nitrógeno hasta una presión entre 10-12 bares y se verificó que el sistema no presentaba fugas.

Posteriormente, el sistema se calentó hasta la temperatura de reacción (100 °C) y se mantuvo con agitación y temperatura constantes durante el tiempo de reacción requerido (6 h). En el transcurso de la reacción se extrajeron periódicamente (por ejemplo cada hora) muestras de 50 µL, las cuales se analizaron por cromatografía de gases utilizando el método de estándar interno<sup>8</sup>. El montaje del sistema de reacción se ilustra en la figura 2.

#### 3.4.2 Procedimiento general para la hidrólisis-condensación de 2-metilfurano

Las reacciones de hidrólisis-condensación se llevaron a cabo en micro-reactores de vidrio (2,5 mL), con cierre hermético, diseñados para llevar a cabo reacciones a pequeña escala en condiciones moderadas de temperatura y presión. Están equipados con un agitador magnético, manómetro para la lectura de presión y una sonda que permite tanto la carga de gases, como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo. (figura 1)

En el reactor se añadieron 2-metilfurano (0,6000 g), etanol 85% (0,6500 g), y una determinada cantidad en peso de catalizador (por ejemplo resina o zeolita) con respecto al 2-metilfurano; el sistema se agitó y se tomó la muestra inicial (tiempo cero).

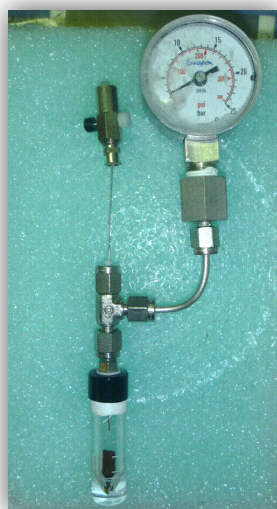
---

<sup>8</sup> 50 µL de muestra fueron disueltos en 0,5000 g de solución de estándar interno (2% en peso clorobenceno en acetonitrilo)



### CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

Luego se cargó nitrógeno hasta una presión entre 10-12 bares y se verificó que el sistema no presentaba fugas. Posteriormente, el sistema se calentó hasta la temperatura de reacción (100 °C) y se mantuvo con agitación y temperatura constantes durante el tiempo de reacción requerido (3 h). En el transcurso de la reacción se extrajeron periódicamente (por ejemplo cada media hora) muestras de 50  $\mu$ L, las cuales se analizaron por cromatografía de gases utilizando el método de estándar interno<sup>9</sup>. El montaje del sistema de reacción se muestra en la **figura 2**.



**Figura 1.** Micro-reactor de vidrio 2,5 mL, con sistema para extracción de muestras



**Figura 2.** Montaje experimental para los diversos experimentos catalíticos con 2-metilfurano

<sup>9</sup> 50  $\mu$ L de muestra fueron disueltos en 0,5000 g de solución de estándar interno (2% en peso clorobenceno en acetonitrilo)

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 ALQUILACIÓN DE 2-METILFURANO CON OLEFINAS

#### 4.1.1 Estudio de Catalizador Homogéneo: Tricloruro de Aluminio ( $\text{AlCl}_3$ )

Los catalizadores más comunes utilizados en la alquilación de Friedel-Crafts suelen ser catalizadores homogéneos tipo ácido de Lewis como  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  y  $\text{BF}_3$ , y también ácidos de Brönsted como el  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En este sentido, para nuestros primeros ensayos seleccionamos tricloruro de aluminio como catalizador homogéneo de referencia.<sup>[47]</sup>

En estos primeros experimentos se utilizaron 2-metilfurano como reactivo y 2-hexeno como agente alquilante en una relación molar de 3:1, y 10,0% en peso de catalizador homogéneo con respecto a la olefina (reactivo limitante). Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 100 °C, a una presión de 10-12 bares de N<sub>2</sub> durante 6 horas. Los resultados obtenidos mostraron un 98% de conversión para el 2-metilfurano y un 81% de selectividad a un producto con masa molar de 328 g mol<sup>-1</sup> que se corresponde con una fórmula molecular C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. (ver anexo 7.3) La reacción no mostró productos de alquilación, sino un alto grado de oligomerización lo que es confirmado al observar la masa molar de uno de los productos mayoritarios, identificado como un posible tetrámero del 2-metilfurano.

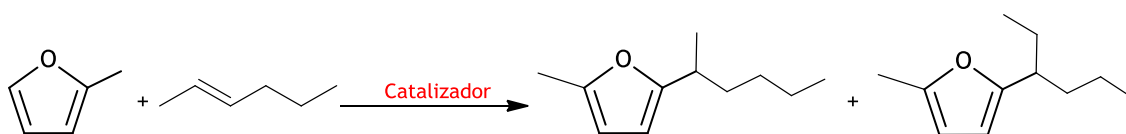


Figura 1. Esquema propuesto para la reacción de alquilación de 2-metilfurano con 2-hexeno

#### 4.1.2 Estudio de Catalizadores Heterogéneos

##### 4.1.2.1 Resinas de intercambio iónico tipo protónicas

Muchos investigadores han orientado sus esfuerzos al estudio de diferentes catalizadores heterogéneos.<sup>[71]</sup> En nuestro caso, los primeros catalizadores heterogéneos estudiados para la reacción de alquilación de 2-metilfurano con olefinas fueron resinas (poliméricas) de intercambio iónico de tipo protónicas:<sup>[72]</sup> Amberlyst 15 y Nafion SAC-13. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando una relación molar de 2-metilfurano/2-hexeno de 3:1 y un 35% en peso de catalizador con respecto a la olefina (reactivo limitante), a 100 °C de temperatura y una presión de 10-12 bares de N<sub>2</sub> durante 6 horas. Los resultados se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por resinas de intercambio iónico tipo protónicas

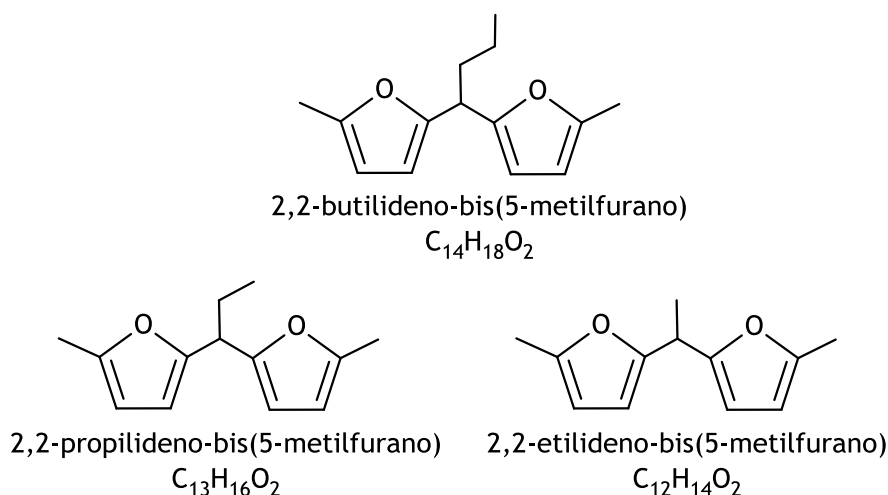
Resina	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos			Rendimiento <sup>d</sup>
		Alquilados <sup>b</sup>	Tetrámero	Otros <sup>c</sup>	
Amberlyst 15	99,1	12,3	28,0	59,7	12,2
Nafion SAC-13	97,5	0,0	54,0	46,0	0,0

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a productos mostrados en la figura 2, c. oligómeros de masa molar mayor a 328 g mol<sup>-1</sup>, d. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

Ambas resinas mostraron elevadas conversiones de 2-metilfurano, similares a las observadas con el catalizador homogéneo de referencia (AlCl<sub>3</sub>).

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto a la distribución de productos, la reacción catalizada por Nafion SAC-13 mostró en su totalidad productos de oligomerización del compuesto furánico; mientras que el caso de la reacción catalizada por Amberlyst 15 se detectaron productos con masa molar de  $190 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $204 \text{ g mol}^{-1}$  y  $218 \text{ g mol}^{-1}$ ; que se corresponden con fórmulas moleculares  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$  y  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , respectivamente. (ver anexo 7.3) Al estudiar los patrones de fragmentación de estos compuestos obtenidos por espectrometría de masas y compararlos con datos reportados en referencias bibliográficas;<sup>[73-75]</sup> los mismos se identificaron como productos de alquilación/condensación de dos moléculas de 2-metilfurano con una cadena alifática formada a partir de la fragmentación inicial de la olefina en las condiciones de reacción empleadas. Las estructuras de los compuestos antes mencionados se muestran en la **figura 2**.



**Figura 2.** Productos de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno

El resultado obtenido con la resina Amberlyst 15 como catalizador, nos permite inferir que los sitios ácidos de tipo Brönsted presentes en estos materiales son capaces de catalizar la alquilación/condensación de 2-metilfurano, aunque con bajos rendimientos a los productos deseados; puesto que las mayores selectividades se reportan para los productos de oligomerización del 2-metilfurano (ver tabla 1).

Siguiendo con este razonamiento, otro tipo de catalizadores heterogéneos que presentan sitios ácidos de tipo Brönsted capaces (“a priori”) de catalizar reacciones de alquilación/condensación son los aluminosilicatos de porosidad controlada, tanto microporosos (zeolitas y zeotipos) como mesoporosos (materiales tipo MCM-41 y zeolitas deslaminadas, entre otros).<sup>[76]</sup> De esta manera, la siguiente etapa del trabajo se orientó al estudio de estos catalizadores en la reacción antes mencionada.

## 4.1.2.2 Zeolitas tipo Mordenita (H-MOR) y tipo Y (H-USY)

Nuevamente los ensayos catalíticos se llevaron a cabo durante 6 horas a 100 °C de temperatura y presión de 10-12 bares de N<sub>2</sub>, trabajando con 35% en peso de catalizador con respecto al reactivo limitante, y una relación molar 2-metilfurano/2-hexeno variable (entre 0,5 y 2).

La primera zeolita estudiada fue una zeolita de poro grande y con canales monodireccionales, Mordenita<sup>†††</sup> (Si/Al = 10)<sup>[68]</sup> y los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Efecto de la relación molar de los reactivos en la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por H-Mordenita

Relac Molar <sup>a</sup>	Conversión <sup>b</sup>	% Selectividad a productos			Rendimiento <sup>e</sup>
		Alquilados <sup>c</sup>	Tetrámero	Otros <sup>d</sup>	
2:1	60,8	0,0	83,1	16,9	0,0
1:1	40,2	0,0	73,6	26,4	0,0
1:2	41,0	0,0	56,5	43,5	0,0

a. relación molar 2-metilfurano/2-hexeno, b. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, c. porcentaje referido a productos mostrados en la figura 2, d. oligómeros de masa molar mayor a 328 g mol<sup>-1</sup>, e. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

De manera similar a las resinas, esta zeolita genera principalmente oligómeros como productos de la reacción con selectividad nula hacia los productos alquilados.

Además en todos los casos se observa una disminución en la conversión de 2-metilfurano, con respecto a los resultados obtenidos con las resinas (tabla 1).

Con el objetivo de alcanzar mayores rendimientos con una disminución en la formación de oligómeros, se decidió trabajar con un exceso de agente alquilante (relación molar 2-metilfurano/olefina 1:2). Además se estudió el efecto del tipo de olefina en este caso, comparando el 2-hexeno con el 2-penteno, los datos obtenidos se encuentran en la tabla 3.

<sup>†††</sup> <http://www.iza-structure.org/databases/>

**Zeolita H-MOR:** presenta un sistema poroso unidireccional con dos tipos de canales con anillos de 8 y de 12, respectivamente. Los canales principales tienen un diámetro de poro de 6,7 x 7,0 Å y los canales más pequeños de 2,6 x 5,7 Å.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

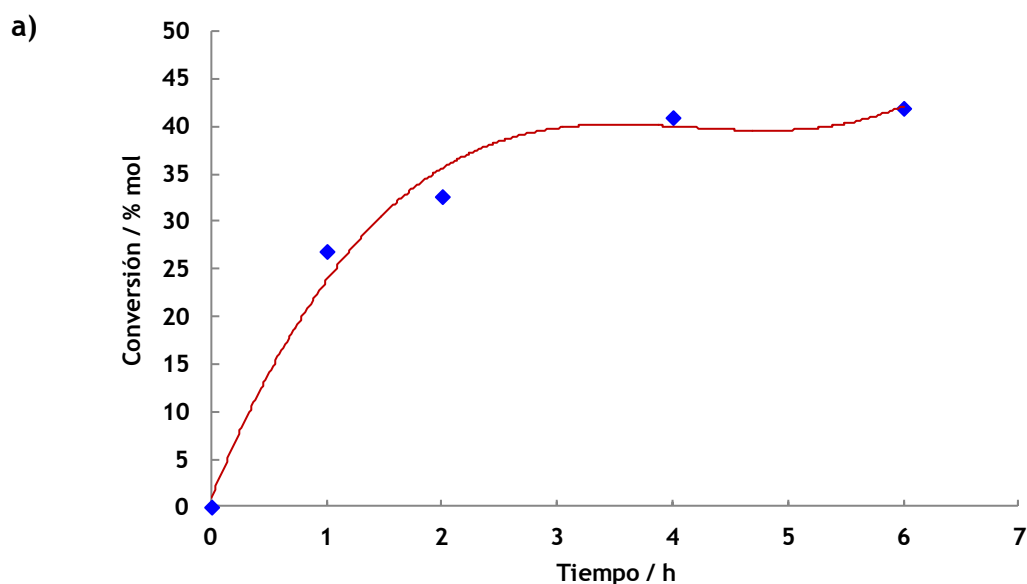
**Tabla 3.** Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con diferentes olefinas, catalizada por H-Mordenita

Agente Alquilante <sup>a</sup>	Conversión <sup>b</sup>	% Selectividad a productos			Rendimiento <sup>e</sup>
		Alquilados <sup>c</sup>	Tetrámero	Otros <sup>d</sup>	
2-Hexeno	41,0	0,0	56,5	43,5	0,0
2-Penteno	42,2	0,0	81,2	18,8	0,0

a. relación molar 2-metilfurano/olefina 1:2, b. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, c. porcentaje referido a productos mostrados en la **figura 2**, d. oligómeros de masa molar mayor a  $328 \text{ g mol}^{-1}$ , e. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

El uso de diferentes olefinas no influye de ninguna manera en la formación de productos, dado que las reacciones llevadas a cabo con ambas olefinas mostraron similares conversiones de 2-metilfurano y selectividad nula hacia los productos de alquilación.

Es importante remarcar que la zeolita experimenta desactivación a lo largo del proceso, probablemente debido a la adsorción preferencial de los diferentes intermedios y productos de la reacción sobre los sitios activos. Este hecho se hace evidente al observar la gráfica de conversión de 2-metilfurano en función del tiempo (**figura 3**), en la cual se alcanza una conversión máxima aproximadamente entre 2-3 horas de reacción, la que posteriormente se mantiene constante con el tiempo.



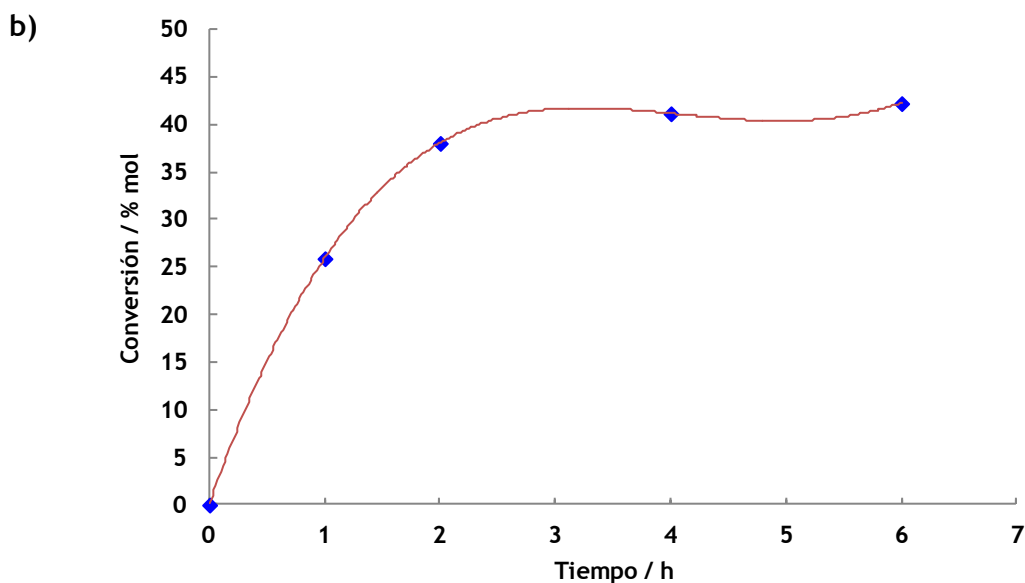


Figura 3. Gráficos para reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con diferentes olefinas: a) 2-hexeno y b) 2-penteno (catalizador: H-Mordenita Si/Al=10)

Además, los rendimientos obtenidos son notablemente bajos con respecto a las conversiones, lo que nos indica la retención de productos en los poros de la zeolita. Para continuar el estudio de este tipo de catalizadores, se realizaron ensayos de la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por una zeolita diferente. En este caso, se eligió una zeolita de poro grande con canales tridireccionales, la zeolita H-USY con diferentes relaciones Si/Al. <sup>†††</sup>

Tabla 4. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por H-USY

Si/Al	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos			Rendimiento <sup>d</sup>
		Alquilados <sup>b</sup>	Tetrámero	Otros <sup>c</sup>	
2,5	45,6	48,3	14,6	37,1	22,0
15	44,1	22,1	23,3	54,6	9,7
30	34,7	24,8	27,7	47,5	8,6

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a productos mostrados en la figura 2, c. oligómeros de masa molar mayor a 328 g mol<sup>-1</sup>, d. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

Los resultados detallados en la tabla 4 indican que la conversión de 2-metilfurano es función de la relación Si/Al de la zeolita, en este caso es directamente proporcional a la fortaleza de los centros ácidos, aumentando significativamente (de 34,7% al 44,1%) al disminuir la relación Si/Al de 30 a 15. Además, se observa un marcado

<sup>†††</sup> <http://www.iza-structure.org/databases/>

**Zeolita H-USY:** tiene un sistema de poros tridireccional y un tipo de canales con anillos de 12, estos canales tienen un diámetro de poro de 7,4 x 7,4 Å.

aumento en el rendimiento a productos alquilados al pasar de la relación Si/Al=15 a la relación Si/Al=2,5. (tabla 4)

Un hecho destacable en las reacciones catalizadas por las zeolitas H-USY es que presentan una baja selectividad hacia productos de alquilación, dicha selectividad muestra ser función de la relación Si/Al, como se observa en la figura 4.

Sin embargo, la formación de otros sub-productos no deseados a lo largo del proceso es importante y evidente en todos los casos (tabla 4 y figura 4).

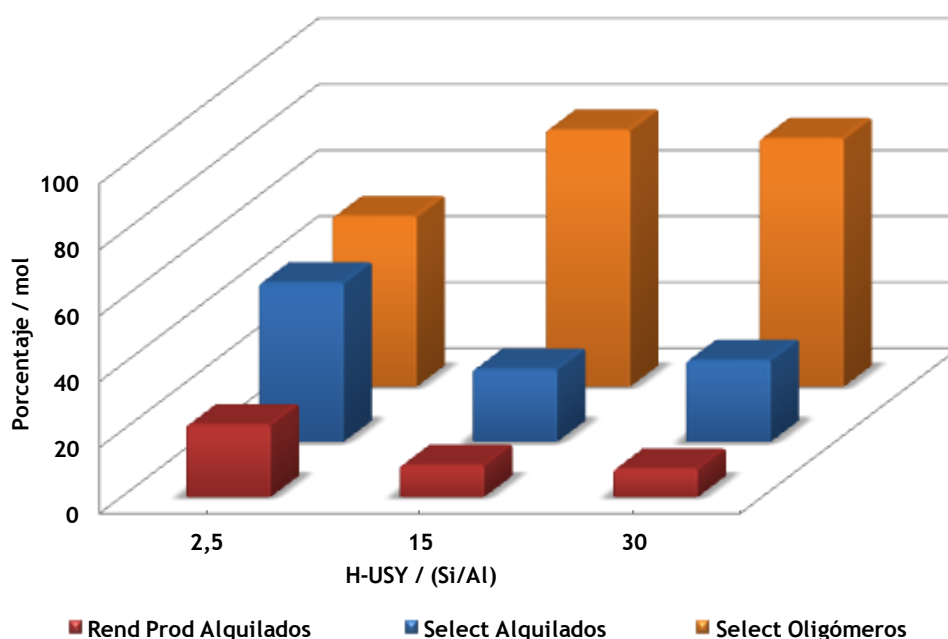


Figura 4. Resultados para la reacción de alquilación/condensación catalizada por zeolita H-USY de diferente relación Si/Al

#### 4.1.2.3 Mesoporoso MCM-41 y Zeolita deslaminada ITQ-2

Con el objetivo de evitar o limitar, en la medida de lo posible, la adsorción de intermedios y productos de reacción sobre el catalizador sólido, se procedió a estudiar la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano utilizando como catalizadores un material mesoporoso (MCM-41)<sup>[70; 77]</sup> y una zeolita deslaminada (ITQ-2)<sup>[69; 78]</sup>. Estos catalizadores presentan una estructura morfológica diferente a la estudiada hasta el momento, además de una menor acidez tipo Brönsted, un mayor tamaño de poro, una elevada área superficial y fundamentalmente una mayor accesibilidad.

Los experimentos catalíticos se realizaron manteniendo las mismas condiciones de reacción, con una relación molar de 2-metilfurano/2-hexeno de 1:2, un 35% en peso de catalizador con respecto al reactivo limitante, a 100 °C de temperatura y una



presión de 10-12 bares de N<sub>2</sub> durante 6 horas. Los resultados más representativos obtenidos con una zeolita ITQ-2 de relación Si/Al = 50, y con materiales MCM-41 de relaciones Si/Al = 50 y 100, respectivamente, se detallan en la **tabla 5**.

**Tabla 5.** Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por diferentes aluminosilicatos mesoporosos

Catalizador	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos			Rendimiento <sup>d</sup>
		Alquilados <sup>b</sup>	Tetrámero	Otros <sup>c</sup>	
ITQ-2 (50)	62,3	0,0	42,6	57,4	0,0
MCM-41 (50)	64,3	0,0	35,8	64,2	0,0
MCM-41 (100)	46,4	0,0	29,7	70,3	0,0

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a productos mostrados en la **figura 2**, c. oligómeros de masa molar mayor a 328 g mol<sup>-1</sup>, d. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

El catalizador ITQ-2 (Si/Al = 50) presenta similares niveles de conversión de 2-metilfurano que los obtenidos con el material MCM-41 con la misma relación Si/Al.

En estos materiales MCM-41 se observa una disminución de la actividad catalítica al aumentar la relación Si/Al en el sólido. (**tabla 5**) Además, según se observa con los catalizadores zeolíticos de referencia estudiados anteriormente, estos catalizadores mesoporosos muestran una selectividad elevada hacia los productos de oligomerización, mientras que la selectividad a los productos alquilados de interés es nula. Así también, se observa una marcada desactivación de estos catalizadores mesoporosos debido fundamentalmente a la retención en los poros y superficie del sólido de intermedios y productos de reacción a lo largo el proceso.

#### 4.1.2.4 Zeolita tipo Beta (H-Beta)

En busca de un catalizador que presente mejores selectividades hacia los productos de alquilación, decidimos estudiar la zeolita H-Beta. Esta zeolita presenta una estructura con canales tridireccionales y de poro grande. <sup>SSS</sup>

La zeolita Beta puede prepararse en un amplio rango de relaciones Si/Al, controlando así la naturaleza, concentración y fortaleza de los sitios ácidos presentes en el material. Más aún, mediante la selección del método de preparación, se puede también controlar la presencia de grupos silanoles (Si-OH) libres en el material, o lo

<sup>SSS</sup> <http://www.iza-structure.org/databases/>

**Zeolita H-Beta:** posee un sistema poroso tridireccional de canales con anillos de 12 y diámetros de poro de 6,6 x 6,7 Å y 5,6 x 5,6 Å.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que es lo mismo, modular de manera controlada las propiedades de adsorción de la zeolita. [79-80]

**Tabla 6.** Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas H-Beta con diferente relación Si/Al

Si/Al	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos			Rendimiento <sup>d</sup>
		Alquilados <sup>b</sup>	Tetrámero	Otros <sup>c</sup>	
22	31,8	22,5	37,6	39,9	7,1
100	32,8	16,1	37,7	46,2	5,3
200	15,9	19,0	38,4	42,6	3,0

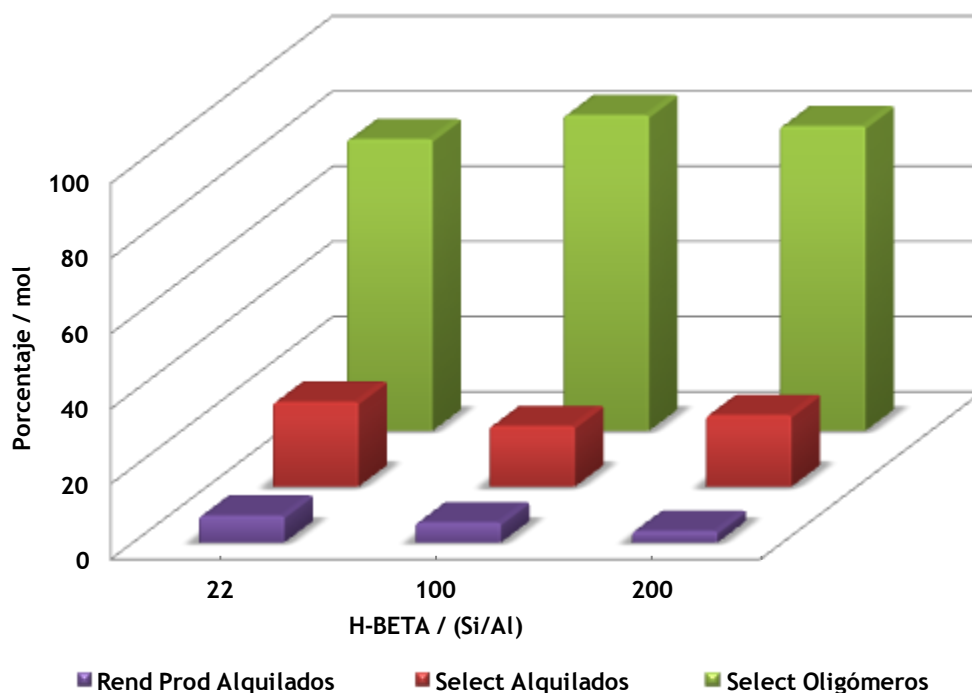
a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a productos mostrados en la **figura 2**, c. oligómeros de masa molar mayor a 328 g mol<sup>-1</sup>, d. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

Como en los casos antes descritos, las reacciones se llevaron a cabo utilizando una relación molar de 2-metilfurano/2-hexeno de 1:2, un 35% en peso de catalizador con respecto al reactivo limitante, a 100 °C de temperatura y una presión de 10-12 bares de N<sub>2</sub> durante 6 horas.

El estudio realizado con las zeolitas H-Beta con distintas relaciones Si/Al muestra que la conversión de 2-metilfurano y el rendimiento a productos dependen de manera moderada de la relación Si/Al, ya que se obtuvieron resultados muy cercanos para las relaciones Si/Al 22 y 100, mientras que la relación Si/Al 200 mostró una disminución significativa para ambos parámetros. (**tabla 6**) Es destacable el hecho que todas las zeolitas H-Beta ensayadas muestran una moderada selectividad hacia los productos de alquilación, al igual que se observa con la zeolita H-USY. (**tabla 4 y tabla 6**)

Sin embargo, el catalizador zeolítico sigue mostrando desactivación debido a la adsorción de intermedios y productos de reacción, que se atribuye principalmente a las elevadas cantidades de productos de oligomerización (**figura 5**). Los resultados anteriores nos indican que los centros ácidos tipo Brönsted favorecen la formación de productos de polimerización.

Además, los resultados indican que la actividad de los centros ácidos tipo Brönsted predomina por sobre los centros ácidos tipo Lewis, aunque estos últimos también poseen cierta actividad en función de su número y fortaleza.



**Figura 5.** Resultados para la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas H-Beta de diferente relación Si/Al

Con la idea de disminuir la formación de productos colaterales de reacción, y buscando al mismo tiempo disminuir los sitios ácidos tipo Brönsted y aumentar los sitios ácidos tipo Lewis en el catalizador, se prepararon distintos materiales zeolíticos del tipo Beta conteniendo distintos metales de transición (por ejemplo: Ti, Zr, Sn, Nb, entre otros) mediante sustitución isomórfica del Al en posiciones reticulares de su estructura cristalina.<sup>[81-82]</sup>

De esta manera, los materiales resultantes (Ti-Beta, Zr-Beta, Sn-Beta y Nb-Beta) presentan una baja concentración de sitios ácidos tipo Brönsted (de fuerza débil a media), y moderada concentración de sitios ácidos tipo Lewis de fuerza débil a moderada. La acidez de Lewis en estos materiales muestra el siguiente orden creciente Ti-Beta < Zr-Beta < Sn-Beta < Nb-Beta. Los resultados más representativos para los diferentes ensayos catalíticos realizados, se muestran en la **tabla 7**.

Para las zeolitas Ti-Beta y Zr-Beta, los resultados muestran que la presencia de Ti y Zr no genera los centros ácidos tipo Lewis adecuados para catalizar la reacción de alquilación/condensación, razón por la cual la actividad observada es nula en ambos casos. La zeolita Sn-Beta presenta conversiones de 2-metilfurano moderadas (39,4%) y buena selectividad a los productos de alquilación (48,1%), valores de selectividad similares a los mostrados por la zeolita Nb-Beta.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En ambos materiales zeolíticos los resultados evidencian que se disminuye en cierta medida la selectividad hacia los productos de oligomerización y mejora la selectividad hacia los productos de alquilación. **(tabla 7)**

**Tabla 7.** Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas H-Beta conteniendo distintos metales de transición

Metal-Beta	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>d</sup>
		Alquilados <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
Ti-Beta	0,0	0,0	0,0	0,0
Zr-Beta	0,0	0,0	0,0	0,0
Nb-Beta	29,2	52,8	47,2	15,4
Sn-Beta	39,4	48,1	51,9	18,9
Sn/Al-Beta (25)	41,6	22,1	77,9	9,2
Sn/Zr-Beta	18,0	49,5	50,5	8,9

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a productos mostrados en la **figura 2**, c. oligómeros de masa molar mayor a  $246 \text{ g mol}^{-1}$ , d. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

A modo comparativo, se han preparado y ensayado materiales del tipo Beta conteniendo en posiciones reticulares dos tipos diferentes de metales, a saber Sn/Al-Beta y Sn/Zr-Beta. El primero de ellos presenta concentraciones intermedias de sitios ácidos de Brönsted y de Lewis de fuerza moderada; mientras que el segundo posee muy baja proporción de sitios ácidos de Brönsted, mientras que los sitios ácidos Lewis presentan una fortaleza moderada y menor en comparación a los de la zeolita Sn-Beta. Los resultados de la tabla 7 indican que el material Sn/Al-Beta (de mayor fuerza Brönsted/Lewis combinada) muestra una mayor conversión de 2-metilfurano (>40%) con una baja selectividad a los productos alquilados ( $\approx 20\%$ ). Para la zeolita Sn/Zr-Beta se obtuvieron niveles de conversión más bajos ( $\approx 20\%$ ), aunque la selectividad a los productos alquilados fue moderada ( $\approx 50\%$ ), resultando comparables con los valores de selectividad obtenidos para la muestra de Sn-Beta. **(tabla 7)**

En general, las conversiones observadas para las zeolitas Metal-Beta siguen siendo relativamente bajas debidas a que estos catalizadores, de forma similar a los que contienen elevada concentración de centros ácidos tipo Brönsted (**figura 5**), han experimentando una importante desactivación durante el proceso de reacción por la adsorción y retención de intermedios y productos de reacción.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los ensayos realizados hasta este punto indican que la reacción de alquilación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por aluminosilicatos y/o metalo-silicatos en general, presenta bajas selectividades a los productos de alquilación y elevadas selectividades a los productos de oligomerización. A los bajos rendimientos obtenidos, se suma la desactivación del catalizador por la adsorción de intermedios y productos de reacción, fenómeno presentado tanto por zeolitas que poseen mayoritariamente centros ácidos tipo Brönsted, como por zeolitas con centros ácidos tipo Lewis en su mayoría. (figura 6)

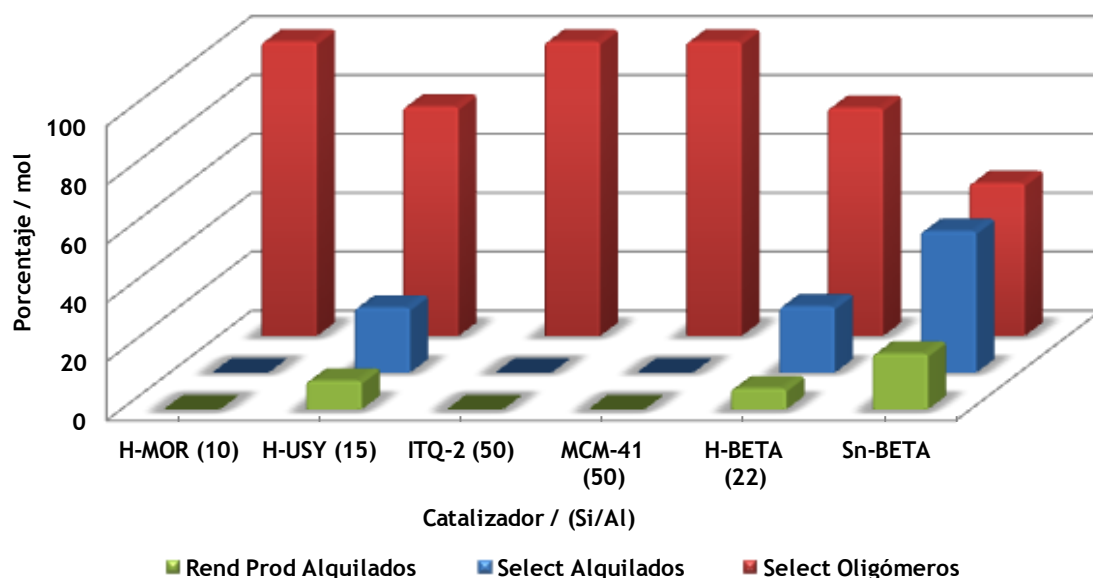


Figura 6. Resultados para la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno, catalizada por diferentes aluminio- y metalo-silicatos (micro y mesoporosos)

Dado que, uno de los principales problemas que hemos observado en la reacción (adsorción) de alquilación es la desactivación del catalizador debido a la retención de intermedios y productos de reacción en la superficie del catalizador, decidimos modificar las propiedades de adsorción de la superficie de la zeolita Beta. En este sentido, y tal como fuera anteriormente reportado en la literatura, es posible aumentar el carácter hidrófobo de la zeolita mediante un tratamiento de sililación post-síntesis (con hexametildisilazano como agente sililante y tolueno, en atmósfera inerte a 200 °C durante 2 horas). De esta manera, se obtienen materiales altamente hidrófobos conocidos como zeolitas Beta sililadas.<sup>[83-84]</sup>

Para llevar a cabo este estudio, se prepararon una zeolita H-Beta (80) de relación Si/Al = 80 (relación intermedia entre 22 y 100, ver tabla 6 y figura 5) y su correspondiente zeolita Beta (Si/Al = 80) sililada. A modo comparativo, se ensayaron también una zeolita Sn/Al-Beta (20) (Si/l = 20) y su análoga zeolita Sn/Al-Beta (Si/Al = 80) sililada.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los experimentos catalíticos para la reacción de alquilación/condensación se realizaron con, una relación molar de 2-metilfurano/2-hexeno de 2:1, 15% en peso de catalizador con respecto al reactivo limitante, a 100 °C de temperatura y presión de 10-12 bar de N<sub>2</sub> durante 6 horas. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

**Tabla 8.** Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas H-Beta y sus respectivas análogas sililadas

Zeolita (Si/Al)	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>d</sup>
		Alquilados <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
H-Beta (80)	20,1	36,5	63,5	7,3
H-Beta (80) (Sililada)	26,0	43,0	57,0	11,2
Sn/Al-Beta (20)	37,9	31,8	68,2	12,0
Sn/Al-Beta (20) (Sililada)	0,0	0,0	0,0	0,0

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a productos mostrados en la figura 2, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>, d. porcentaje de rendimiento a productos alquilados

En el caso de la zeolita H-Beta (80) los datos muestran que el proceso de sililación produce un leve aumento en la conversión de 2-metilfurano y una disminución en la formación de oligómero. Sin embargo y en términos generales, la sililación post-síntesis no influye significativamente en la selectividad y rendimientos a los productos de interés, siendo los resultados de los dos primeros ensayos bastante similares. Además, el catalizador sigue desactivándose por adsorción de intermedios y productos de reacción, aún cuando la superficie del catalizador se encuentre sililada.

En el caso del último ensayo presentado en la **tabla 8**, el proceso de sililación vuelve inactivo el catalizador, posiblemente por bloqueo de los sitios activos, impidiendo el acceso de los reactivos.

Una solución a este problema sería realizar el proceso de sililación incorporando menor proporción de agente sililante al sólido y de manera más selectiva. Otra alternativa actualmente en estudio consiste en utilizar agentes sililantes con distintos tipos de grupos orgánicos, de manera de obtener una sililación más selectiva en términos del tipo de funcionalidad o volumen que ocupen estos grupos en las cavidades zeolíticas.

## 4.2 HIDRÓLISIS-CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO

Luego de estudiar la alquilación/condensación de 2-metilfurano con olefinas catalizada por materiales sólidos ácidos, se intentó llevar a cabo esta transformación catalítica utilizando otro tipo de agente alquilante, como por ejemplo alcoholes.



Figura 7. Esquema propuesto para la reacción de alquilación de 2-metilfurano con alcohol *tert*-butílico

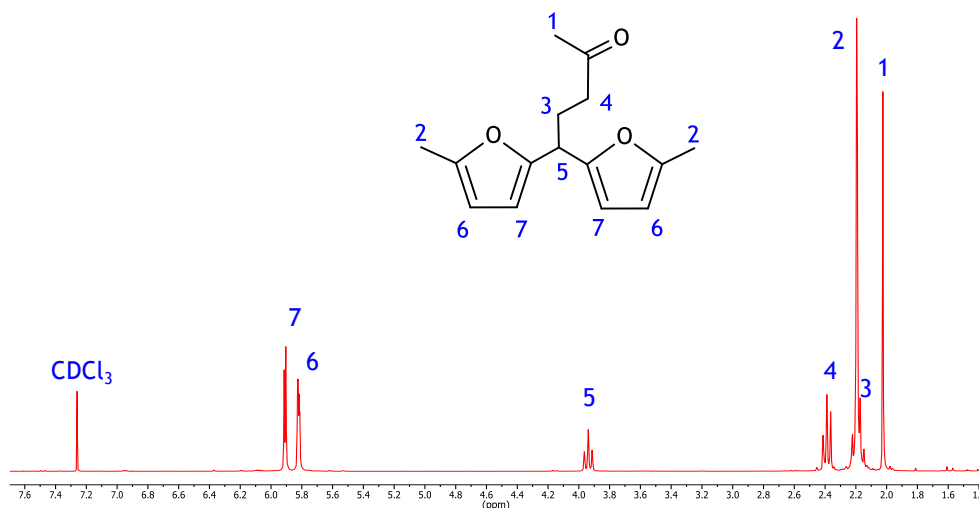
De manera preliminar, ensayamos la reacción de 2-metilfurano con alcohol *tert*-butílico catalizada por Amberlyst 15 (resina de intercambio iónico de tipo protónico) en las siguientes condiciones: una relación molar de 2-metilfurano/alcohol *tert*-butílico de 1:1, un 10% en peso de catalizador con respecto al 2-metilfurano, a 100 °C de temperatura y presión de 10-12 bar de N<sub>2</sub> durante 6 horas.

Tabla 9. Reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con alcohol *tert*-butílico, catalizada por Amberlyst 15

Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos				Rendimiento <sup>b</sup>
	Alquilados	Condensación <sup>b</sup>	Tetrámero	Otros <sup>c</sup>	
97,9	0,0	75,4	15,4	9,2	73,8

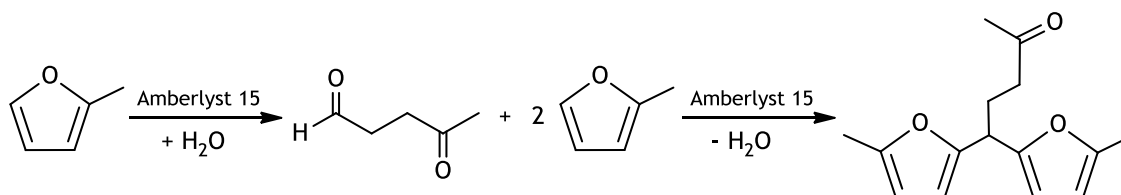
a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido al producto de condensación, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 gmol<sup>-1</sup>

Como puede deducirse de los resultados detallados en la **tabla 9**, esta reacción mostró selectividad nula hacia los productos de alquilación, pero una elevada selectividad (>75%) a un producto que no se correspondía con ningún producto de oligomerización (**tabla 9**). En base a estos datos, centramos nuestra atención en este producto, el cual se purificó luego de sucesivas cromatografías en columna con gel de sílice como fase estacionaria, para posteriormente realizarle un análisis mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono (RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C), entre otras técnicas. (ver **anexo 7.3**) Finalmente, la elucidación estructural de este producto nos condujo a la estructura mostrada en la siguiente **figura 8**.



**Figura 8.** Estructura y espectro RMN- $^1\text{H}$  obtenidos para el producto de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano con alcohol *t*-butílico catalizada por Amberlyst 15

El mecanismo por el cual se formó este producto consiste en un proceso en cascada, el cual involucra una primera etapa de hidrólisis de una molécula de 2-metilfurano formando el 4-oxopentanal, que posteriormente reacciona con dos moléculas de 2-metilfurano en una reacción de condensación formando la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (**figura 9**).<sup>[85-86]</sup>



**Figura 9.** Esquema de formación de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a través de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano

En nuestras condiciones de reacción el agua necesaria para la primera etapa del mecanismo de reacción es obtenida como producto de la deshidratación del alcohol *tert*-butílico. Este hecho fue confirmado al detectar *iso*-butileno (mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas) como uno de los subproductos de la reacción. Para confirmar esta hipótesis realizamos ensayos de la misma reacción en presencia de diferentes disolventes, utilizando un 10% en peso de catalizador con respecto al 2-metilfurano, a 100 °C de temperatura y una presión de 10-12 bares  $\text{N}_2$  durante 3 horas. Los resultados se encuentran detallados en la **tabla 10**.



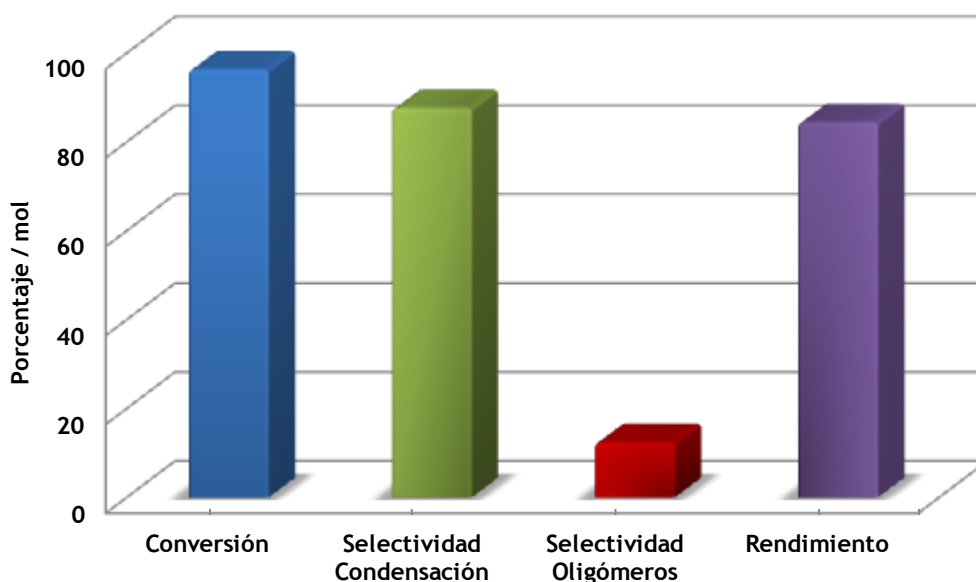
## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 10.** Reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano en presencia de diferentes disolventes, catalizada por Amberlyst 15

Solvente	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
		Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
Acetonitrilo	84,3	37,5	62,5	31,7
Tolueno	94,4	48,1	51,9	45,4
<i>t</i> -Butilmetil Eter	93,4	36,6	63,4	34,2
Etanol	95,3	40,5	59,5	38,6
Alc. <i>t</i> -Butílico	96,3	87,6	12,4	84,4

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

Como puede observarse, los mejores resultados se obtuvieron al utilizar alcohol *tert*-butílico como disolvente (**figura 10**), alcanzando una conversión superior al 95% con una selectividad cercana al 90% y un rendimiento elevado ( $\approx 85\%$ ) al producto de condensación. Los niveles de conversión del 2-metilfurano obtenidos con el resto de disolventes ensayados fueron también elevados ( $>90\%$ ), excepto para el acetonitrilo, aunque las selectividades al producto de condensación fueron menores al 50%, favoreciendo la formación de otros subproductos (oligómeros) en todos los casos.



**Figura 10.** Resultados para la reacción de hidrólisis-condensación de 2-metilfurano en presencia alcohol *tert*-butílico, catalizada por Amberlyst 15

Los bajos rendimientos a productos de interés obtenidos con otros disolventes (distintos de alcohol *t*-butílico) son muy notorios y se atribuyen en gran medida a la imposibilidad de los otros disolventes de experimentar deshidratación; y en menor

medida a la presencia de pequeñas y no controladas cantidades de agua adsorbidas en la resina o humedad de los mismos disolventes, ya que la reacción no se realizó con disolventes anhidros.

Es importante remarcar que la obtención de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona fue reportada por primera vez por Dunlop y *col.*, mediante condensación de 2-metilfurano catalizada por una solución de ácido sulfúrico 3 M (2 h de reflujo a 63 °C); obteniendo porcentajes de conversión y rendimiento del 87% y 70%, respectivamente. <sup>[87-88]</sup>

La 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona ha sido reportada como precursor en la síntesis de diversos derivados benzofuránicos, compuestos que exhiben variadas e interesantes actividades fisiológicas por lo que son utilizados en diferentes fármacos. <sup>[89]</sup>

Recientemente Corma y *col.* han reportado una metodología que involucra la condensación de 2-metilfurano con diversos aldehídos, generando compuestos que posteriormente se someten a una etapa de deshidratación/hidrogenación para obtener hidrocarburos alifáticos que pueden ser utilizados como combustibles. <sup>[90]</sup> Estos investigadores reportan la síntesis de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a partir de la metodología publicada por Dunlop y *col.*, con un 80% de rendimiento después de 16 h de reacción. <sup>[91-92]</sup>

Todo lo antes expuesto indica que la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona resulta ser un importante compuesto plataforma para la obtención de una gran variedad de productos de interés industrial. En este sentido, sería interesante obtener la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona mediante el uso de un catalizador heterogéneo, ya que hasta el momento se reporta su síntesis en sistemas homogéneos utilizando como catalizador un ácido mineral.

### 4.2.1 Estudio de Catalizadores Heterogéneos

#### 4.2.1.1 Resinas de intercambio iónico de tipo protónico

Siguiendo este razonamiento, centramos nuestro trabajo en la síntesis de este producto de condensación del 2-metilfurano empleando Amberlyst 15 como catalizador y alcohol *tert*-butílico como disolvente, estudiando distintos parámetros del proceso reactivo, tales como, temperatura y cantidad de catalizador, entre otros. Primeramente se estudió el efecto de la temperatura, empleando 0,6000 g de

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

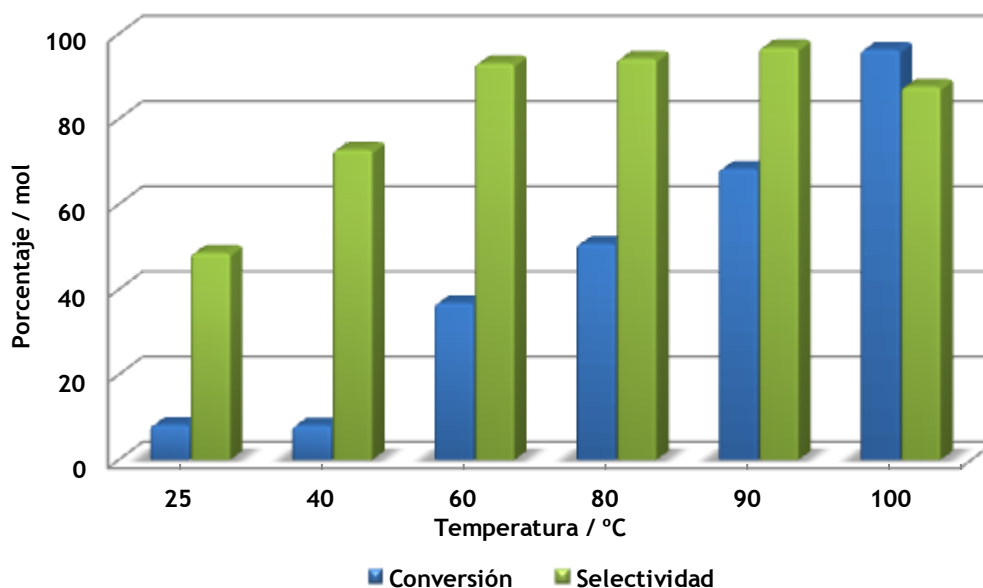
2-metilfurano, 0,6500 g de solvente, con un 10% en peso de Amberlyst 15 con respecto al 2-metilfurano y una presión de 10-12 bares N<sub>2</sub> durante 3 horas. En la **tabla 11** se detallan los resultados obtenidos.

**Tabla 11.** Efecto de la temperatura de reacción en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst-15 (disolvente: alcohol *tert*-butílico)

Temperatura/°C	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
		Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
25	8,2	48,6	51,4	4,0
40	8,1	72,8	27,2	5,9
60	36,8	93,1	6,8	34,2
80	50,7	94,2	5,7	47,8
90	68,3	96,8	3,2	66,2
100	96,3	87,6	12,4	84,4

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 gmol<sup>-1</sup>

Tal como puede observarse, los mejores resultados se alcanzaron realizando la reacción a 100 °C de temperatura, con conversiones mayores al 96% (rendimiento a producto ≈85%). En los ensayos realizados a temperaturas entre 60 °C y 90 °C, se alcanzaron elevadas selectividades al producto en cuestión (entre 93% al 97%); sin embargo, debido a las bajas conversiones los rendimientos obtenidos son inferiores al 67% en todo los casos.



**Figura 11.** Representación de los resultados para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la temperatura (disolvente: alcohol *tert*-butílico)

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura anterior se muestra de forma gráfica los resultados de la **tabla 11**, con lo que se puede concluir que la temperatura óptima para llevar a cabo la reacción es de 100 °C.

Habiendo establecido la temperatura de trabajo (100 °C), y manteniendo constantes el resto de condiciones operativas (cantidad de reactivos, cantidad de disolvente y tiempo de reacción), seguidamente se estudió el efecto de la cantidad de catalizador en el medio de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente **tabla 12**.

**Tabla 12.** Efecto de la cantidad de catalizador (Amberlyst 15) en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (disolvente: alcohol *tert*-butílico)

Resina <sup>a</sup>	Conversión <sup>b</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>c</sup>
		Condensación <sup>c</sup>	Otros <sup>d</sup>	
5	83,4	97,1	2,9	81,0
10	96,3	87,6	12,4	84,4
15	97,5	80,1	19,9	78,1
25	100,0	81,5	18,5	81,5

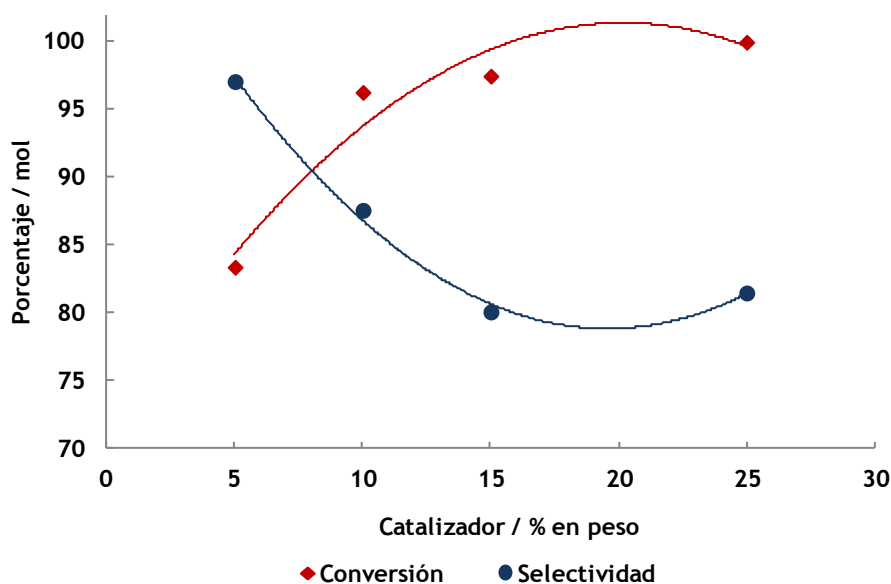
a. porcentaje en masa de Amberlyst 15 con respecto a la masa de 2-metilfurano, b. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, c. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, d. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

De los resultados obtenidos en esta serie de experimentos se observa que los mejores resultados (conversión=96,3% y selectividad=87,6%) se alcanzan trabajando con un 10% en peso de catalizador, ya que de esta manera se logra el mayor porcentaje de rendimiento (≈84%). Esto puede verse mejor representado en la **figura 12**, donde el cruce de los valores de conversión y selectividad indica el óptimo en las condiciones operativas para este proceso.

En definitiva los ensayos anteriores permitieron establecer las condiciones óptimas de operación para este proceso y, al mismo tiempo, confirmar que la reacción utilizando alcohol *tert*-butílico procedía con excelentes resultados en condiciones moderadas de reacción.

Teniendo en cuenta el mecanismo de la reacción (**figura 7**), el cual involucra una primera etapa de hidrólisis y una segunda etapa de condensación, nos planteamos utilizar agua como reactivo y etanol como disolvente para así homogenizar el sistema de reacción. De esta manera, aplicaríamos los principios de la química verde y el desarrollo sostenible.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 12.** Representación de la conversión de 2-metilfurano y la selectividad a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la cantidad de catalizador (disolvente: alcohol *tert*-butílico)

Para esos nuevos experimentos se mantuvieron las condiciones de reacción estudiadas en los ensayos anteriores pero cambiando el alcohol *tert*-butílico utilizado como reactivo/disolvente por una mezcla etanol/agua en distintas proporciones y empleando 0,6000 g de 2-metilfurano, 0,6500 g de disolvente, un 10% en peso de Amberlyst 15 con respecto al 2-metilfurano, a 100 °C de temperatura y 10-12 bares de presión (N<sub>2</sub>) durante 3 horas de reacción.

En primer lugar se estudió el efecto de la relación porcentual etanol/agua en el sistema reactivo, su influencia sobre la conversión de 2-metilfurano, la selectividad al producto de condensación, el rendimiento a productos de la reacción y también la estabilidad de la resina durante el proceso. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la **tabla 13** y **figura 13**, respectivamente.

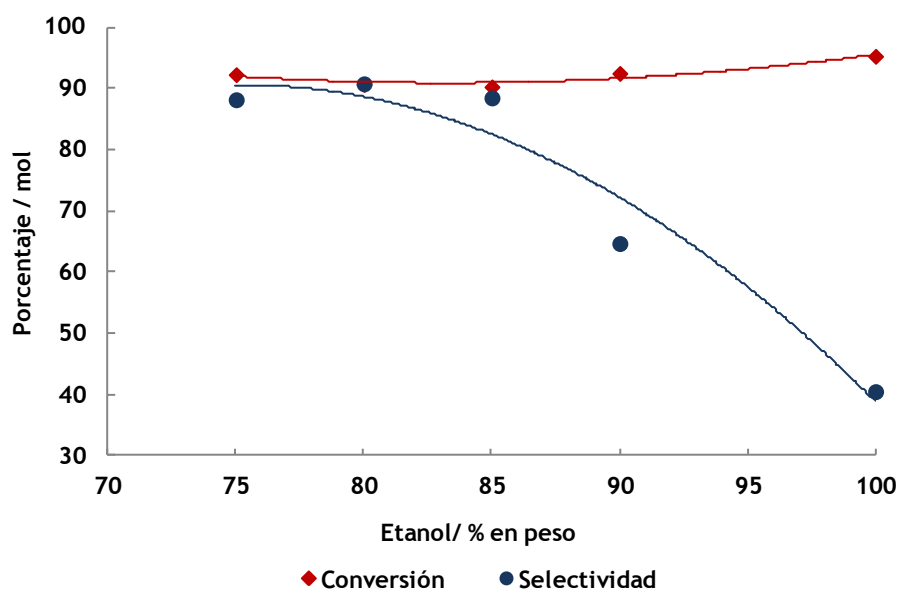
Como puede observarse, las soluciones que mostraron mejores resultados fueron aquellas con concentraciones de etanol del 75, 80 y 85%, es decir relaciones etanol/agua 75/25, 80/20 y 85/15, respectivamente (**figura 13**). Dado que no existe una diferencia significativa entre los tres resultados antes mencionados, y teniendo en cuenta que a concentraciones de agua superiores al 15% en peso la resina comienza a mostrar problemas de estabilidad, se decidió trabajar con la relación etanol/agua 85/15.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 13.** Efecto de la concentración etanol/agua en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15

Relación Etanol/Agua	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
		Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
75/25	92,3	88,2	11,8	81,4
80/20	90,7	90,8	9,2	82,4
85/15	90,3	88,5	11,5	79,9
90/10	92,5	64,7	35,3	59,9
100/0	95,3	40,5	59,5	38,6

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>



**Figura 13.** Representación de los rendimientos a productos para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15 en función de la concentración de etanol

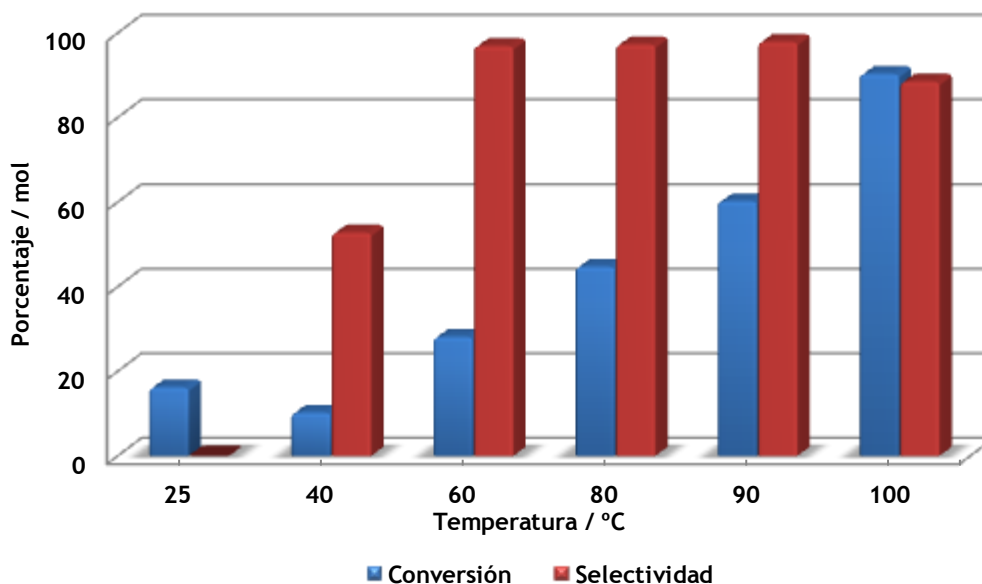
Dado que en esta ocasión adicionamos agua como un reactivo más, se decidió estudiar si la reacción podía llevarse a cabo a una temperatura más baja (**tabla 14**); al observar los resultados representados en la **figura 14** resulta evidente que la reacción (de igual forma que al utilizar alcohol *t*-butílico como disolvente/reactivo) necesita de temperaturas cercanas a los 100 °C para obtener los mejores resultados (conversiones y selectividades ≈ 90%).

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 14.** Efecto de la temperatura en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15 (disolvente: etanol/agua 85/15)

Temperatura/°C	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
		Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
25	16,2	0,0	100,0	0,0
40	10,2	52,8	47,2	5,4
60	28,1	96,9	3,1	27,3
80	44,7	97,3	2,7	43,5
90	60,2	97,9	2,1	58,9
100	90,3	88,5	11,5	79,9

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 gmol<sup>-1</sup>



**Figura 14.** Representación de los resultados para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la temperatura (disolvente: etanol/agua, 85/15)

Para este nuevo sistema con la combinación etanol/agua (85/15) como disolvente/reactivo, se decidió también estudiar el efecto de la cantidad de catalizador, y así comparar con los resultados obtenidos al utilizar alcohol *tert*-butílico como disolvente/reactivo.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

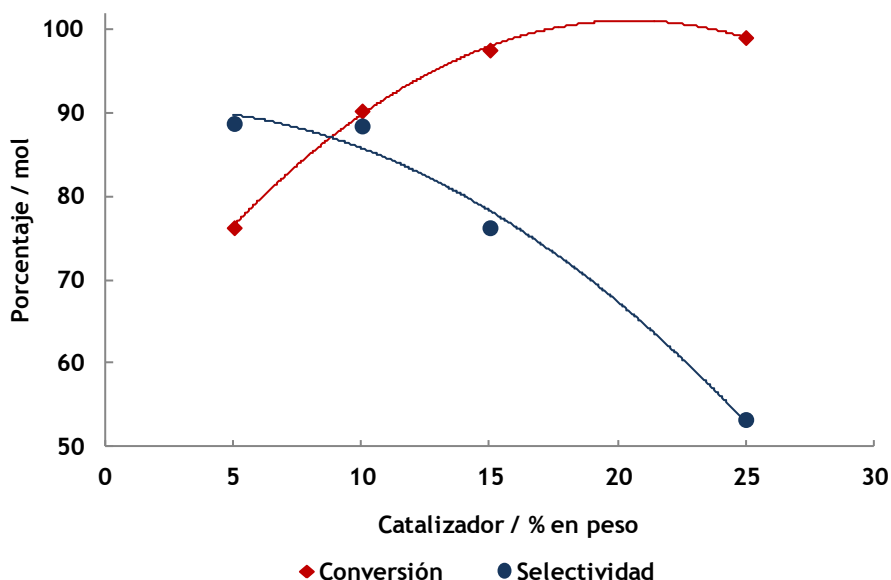
**Tabla 15.** Efecto de la cantidad de catalizador (Amberlyst 15) en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (disolvente: etanol/agua, 85/15)

Resina <sup>a</sup>	Conversión <sup>b</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>c</sup>
		Condensación <sup>c</sup>	Otros <sup>d</sup>	
5	76,3	88,8	11,2	67,8
10	90,3	88,5	11,5	79,9
15	97,6	76,3	23,7	74,5
25	99,1	53,3	46,7	52,8

a. porcentaje en peso de Amberlyst 15 con respecto a la masa de 2-metilfurano, b. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, c. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, d. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

Las condiciones de reacción empleadas fueron similares a las descritas anteriormente, sólo que en este caso se varió el porcentaje de Amberlyst 15 entre el 5 y 15% en peso respecto del 2-metilfurano.

Los resultados experimentales para estos ensayos se resumen en la **tabla 15** y en la **figura 15**. En esta última figura se representan los datos de rendimiento en función del porcentaje de catalizador observando que de igual forma que al utilizar alcohol *tert*-butílico como disolvente/reactivo los mejores resultados se obtienen con un 10% de catalizador en peso con respecto a la masa de 2-metilfurano (0,6000 g), a 100 °C y un tiempo de 3 horas de reacción.



**Figura 15.** Representación de los rendimientos a productos para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función del porcentaje de catalizador (disolvente: etanol/agua, 85/15)



## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De esta manera, se han establecido algunos de los parámetros fundamentales de operación para el proceso catalítico de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano catalizada por Amberlyst 15, tales como la concentración de etanol (85%) y la presencia de agua (15%) como reactivo, la temperatura de trabajo (100°C) y el porcentaje de catalizador (10% en peso), la relación másica entre el 2-metilfurano (0,6000 g) y el disolvente (0,6500 g), la presión de N<sub>2</sub> (10-12 bares) y el tiempo de reacción (3-6 horas).

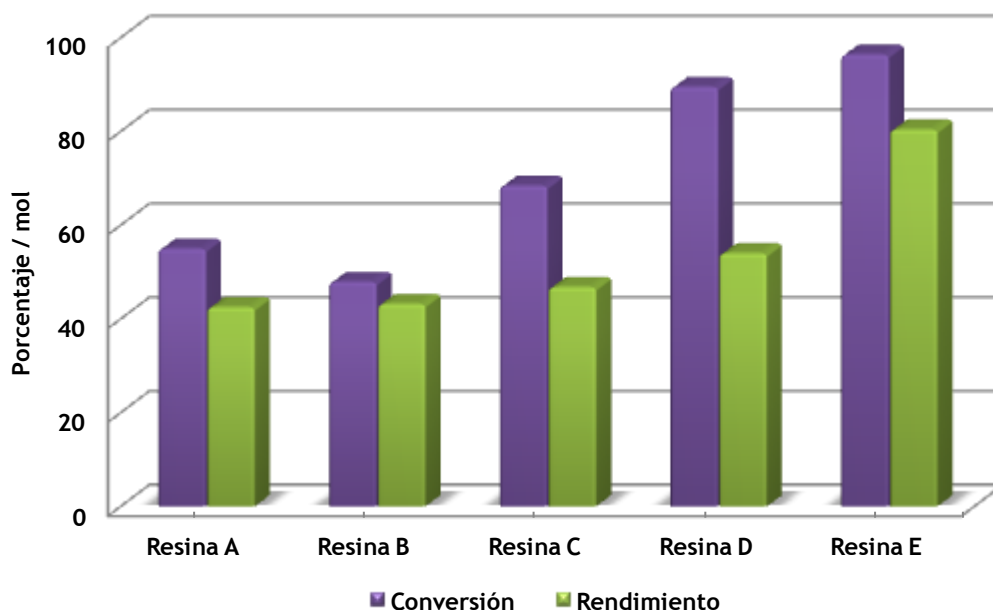
En este punto, y dado que en el mercado son asequibles distintos tipos de resinas poliméricas de intercambio iónico, se estudió el efecto del tipo de resina en este proceso, presentándose dichos resultados en la siguiente tabla (**tabla 16**)

**Tabla 16.** Efecto del tipo de resina utilizada como catalizador en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (disolvente: etanol/agua, 85/15, tiempo de reacción: 3h)

Resina <sup>a</sup>	(H <sup>+</sup> ) meq/mL <sup>b</sup>	Conversión <sup>c</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>d</sup>
			Condensación <sup>d</sup>	Otros <sup>e</sup>	
Resina A	0,6	55,0	77,2	22,8	42,5
Resina B	0,6	47,9	90,2	9,8	43,2
Resina C	1,1	68,4	68,3	31,7	46,8
Resina D	1,7	89,5	60,3	39,7	54,0
Resina E	1,7	96,4	83,4	16,6	80,4

a. Resinas A-D: Dowex 50WX2-100, 50WX2-200, 50WX4-100, 50WX8-200, respectivamente y Resina E: Amberlyst 15, b. capacidad de intercambio total (forma iónica), c. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, d. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, e. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

De los resultados mostrados en la tabla anterior podemos concluir que la conversión de 2-metilfurano es función de la capacidad de intercambio iónico de la resina. Así, mientras que las Resinas A y B presentaron bajos niveles de conversión de 2-metilfurano con elevadas selectividades al producto de condensación (77,2 y 90,2%, respectivamente); con las Resinas C y D se aumentaron notablemente las conversiones (68,4 y 89,5%, respectivamente), aunque las selectividades encontradas fueron menores al 70% en ambos casos. De las cinco resinas ensayadas la que mostró mejores resultados fue la Resina E (Amberlyst 15), con conversiones de 2-metilfurano >90% y una selectividad al producto de condensación cercana al 85%, es decir con excelentes rendimientos a producto, tal como puede observarse en la **figura 16**.



**Figura 16.** Representación de los resultados obtenidos para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función del tipo de resina (disolvente: etanol/agua, 85/15)

En definitiva, se han estudiado diferentes parámetros de operación del proceso catalítico de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, determinándose que la reacción puede llevarse a cabo con excelentes resultados utilizando Amberlyst 15 (10% en peso) como catalizador, con una mezcla de etanol/agua (85/15) como disolvente/reactivo, en condiciones suaves de presión y temperatura, a tiempos cortos de reacción.

#### 4.2.1.2 Sólidos ácidos tipo aluminio- y metalo-silicato (Zeolitas)

Considerando que las resinas poliméricas de intercambio iónico poseen una capacidad de intercambio limitada y que además en algunos casos pueden resultar catalizadores relativamente costosos, se planteó investigar el uso de otros tipos de catalizadores heterogéneos en este proceso. De esta manera, la siguiente etapa el trabajo se orientó al estudio de aluminio- y metalo-silicatos (zeolitas y materiales mesoporosos) como catalizadores para la reacción de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano.

Los experimento catalíticos se llevaron a cabo conservando las condiciones y los parámetros previamente establecidos como óptimos en las secciones anteriores, esto es: 0,6000 g de 2-metilfurano, 0,6500 g de etanol/agua (85/15), 10% en peso de catalizador, a una temperatura de 100°C y presión de 10-12 bares de N<sub>2</sub> durante 3 horas.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros materiales utilizados como catalizadores fueron zeolitas en su forma protónica con distinta estructura tridimensional y morfología (por ejemplo, H-USY, H-MOR, H-Beta y H-ZSM-5)<sup>\*\*\*\*</sup>, aunque con muy semejante relación molar Si/Al (entre 10 y 20) en todos los casos. Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de estas zeolitas se detallan en la **tabla 17**.

**Tabla 17.** Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por distintos tipos de zeolitas (disolvente: etanol/agua 85/15)

Zeolita (Si/Al)	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
		Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
H-USY (15)	37,5	78,3	21,7	29,3
H-MOR (10)	22,2	81,3	18,7	18,1
H-BETA (20)	22,7	71,3	28,7	16,2
H-ZSM-5 (15)	16,1	85,9	14,1	13,8

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 gmol<sup>-1</sup>

Para este grupo de zeolitas de similar relación Si/Al, y si comparamos sólo las zeolitas de canales tridimensionales, encontramos que la conversión de 2-metilfurano parece ser función del tamaño de poro de la zeolita. Por un lado, la zeolita de poro pequeño (H-ZSM-5) es la que muestra menor conversión y la zeolita de poro grande (H-USY) presenta la mayor conversión ( $\approx 38\%$ ); mientras que, la zeolita H-Beta que presenta un tamaño de poro intermedio muestra una actividad catalítica moderada (22,7%). Además, y a pesar de la semejanza en los tamaños de poro de las zeolitas H-Beta y H-MOR, esta última presenta resultados que se desvían de la tendencia antes mencionada, principalmente debido a la presencia de un sistema monodimensional de canales que podría ser responsable de un mayor bloqueo de los poros con el transcurso de la reacción.

<sup>\*\*\*\*</sup> **Zeolita H-USY:** tiene un sistema de poros tridireccional y un tipo de canales con anillos de 12, estos canales tienen un diámetro de poro de 7,4 x 7,4 Å.

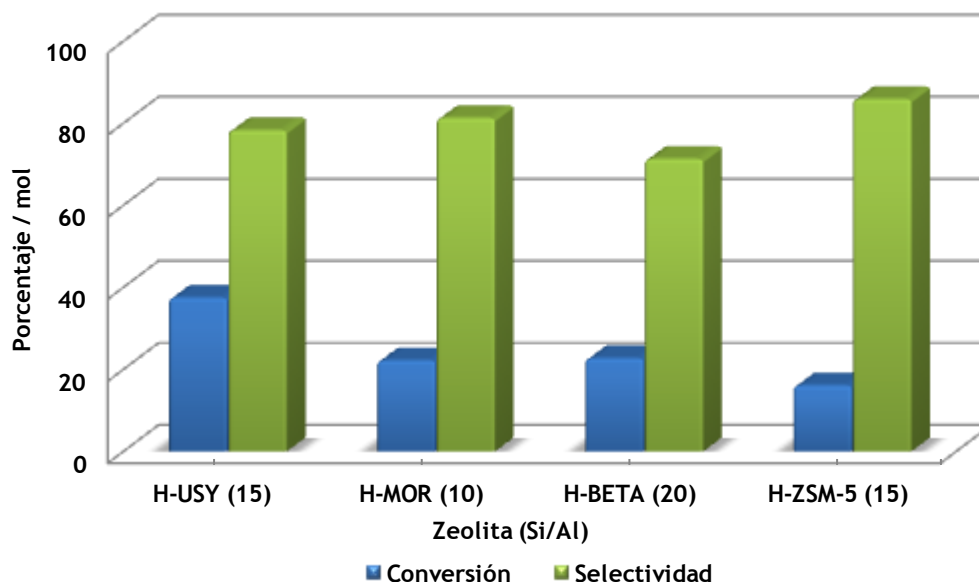
**Zeolita H-MOR:** presenta un sistema poroso unidireccional con dos tipos de canales con anillos de 8 y de 12, respectivamente. Los canales principales tienen un diámetro de poro de 6,7 x 7,0 Å y los canales más pequeños de 2,6 x 5,7 Å.

**Zeolita H-Beta:** posee un sistema poroso tridireccional de canales con anillos de 12 y diámetros de poro de 6,6 x 6,7 Å y 5,6 x 5,6 Å.

**Zeolita H-ZSM-5:** tiene una sistema poroso tridireccional formado por canales con anillos de 10 y diámetros de poro de 5,1 x 5,5 Å y 5,3 x 5,6 Å.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A pesar de las diferencias en el tamaño de poro de las diferentes zeolitas estudiadas, este factor parece no afectar significativamente la selectividad de la reacción al producto deseado. Todo lo anterior puede verse representado en la figura 17.



**Figura 17.** Representación de las conversiones y selectividades obtenidos para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función del tipo de zeolita (disolvente: etanol/agua, 85/15)

Sin embargo, el hecho más destacable de estos ensayos es que, de manera similar a las reacciones de alquilación del 2-metilfurano, todas las zeolitas se desactivan debido a la retención de intermedios y productos de la reacción; lo cual se ve reflejado en los datos de conversión y rendimiento.

En una etapa posterior se decidió estudiar el efecto de la relación Si/Al en la zeolita H-Beta en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona. Los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de zeolitas H-Beta con cuatro contenidos distintos de Al (relaciones Si/Al = 20, 80, 100 y 200, respectivamente) se detallan en la **tabla 18**.

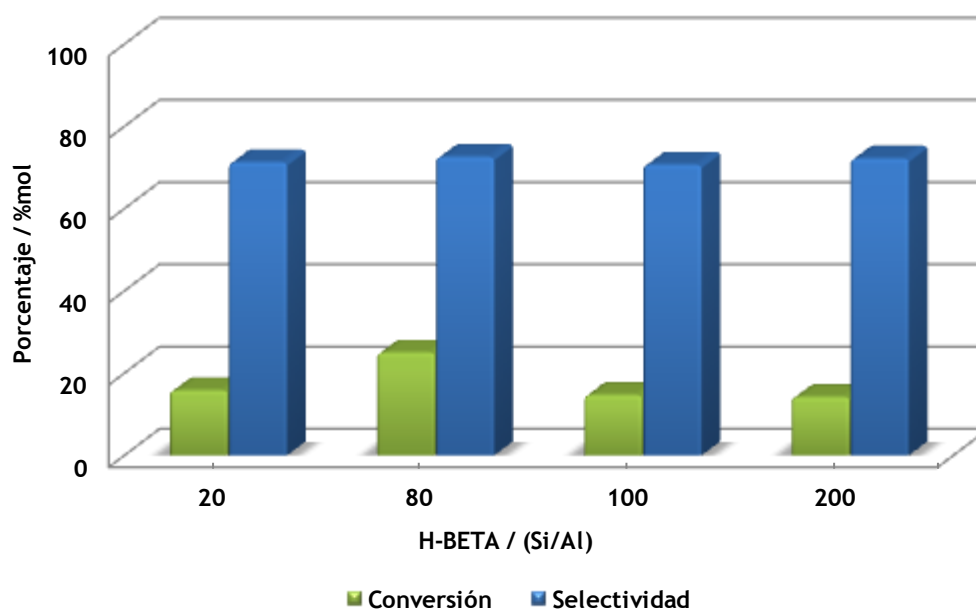
## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 18.** Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas H-Beta con distinta relación Si/Al (disolvente: etanol/agua 85/15)

H-BETA (Si/Al)	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
		Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
20	22,2	71,3	28,7	15,8
80	34,5	72,6	27,4	25,0
100	20,8	70,7	29,3	14,7
200	19,7	72,2	27,8	14,2

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

De los resultados anteriores podemos concluir que la relación Si/Al no influye en la selectividad al producto de nuestro interés; mientras que, la mayor conversión es obtenida con la zeolita H-Beta de relación Si/Al = 80, razón por la cual es la que reporta el mejor rendimiento (**figura 18**).



**Figura 18.** Representación de las conversiones y selectividades de reacción para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la relación Si/Al de la zeolita Beta (disolvente: etanol/agua, 85/15)

Además, estudiamos en estas zeolitas H-Beta el efecto del tipo de centro activo, disminuyendo en mayor o menor medida los centros ácidos de tipo Brönsted presentes en estos materiales por centros ácidos tipo Lewis mediante la incorporación de otros metales de transición, como por ejemplo Ti, Zr, Sn y combinaciones de Sn/Al; los resultados de estos ensayos se muestran en la **tabla 19**.

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 19.** Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas Beta conteniendo distintos metales de transición (disolvente: etanol/agua 85/15)

Metal-Beta	Conversión <sup>b</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>c</sup>
		Condensación <sup>c</sup>	Otros <sup>d</sup>	
Ti-Beta	10,0	0,0	100,0	0,0
Sn-Beta	10,1	0,0	100,0	0,0
Zr-Beta	10,1	0,0	100,0	0,0
Sn/Al-Beta <sup>a</sup>	29,0	72,1	27,9	20,9

a. relación Si/Al=20, b. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, c. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, d. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

Los resultados muestran que las zeolitas Beta que presentan mayoritariamente centros ácidos tipo Lewis nos son capaces de catalizar la reacción de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano, mientras que la zeolita Sn/Al-Beta presentó un rendimiento cercano al 21%. Estos datos confirman una vez más que la reacción es catalizada únicamente por centros ácidos tipo Brönsted.

De manera similar a las reacciones de alquilación de 2-metilfurano con olefinas, uno de los inconvenientes que presenta esta reacción sigue siendo la desactivación del catalizador debido a la retención de intermedios y productos de reacción a lo largo del proceso.

Teniendo en cuenta que la síntesis de zeolita Beta puede llevarse a cabo en diferentes medios (medio OH<sup>-</sup> y medio F<sup>-</sup>), y que de esta manera se obtienen dos materiales que difieren en sus propiedades superficiales de adsorción (hidrofilia/hidrofobia) y de estabilidad térmica;<sup>[93]</sup> se estudió la actividad de zeolitas Beta de dos contenidos distintos de Al (relaciones Si/Al = 20 y 100, respectivamente), sintetizadas en distintos medios (OH<sup>-</sup> y F<sup>-</sup>), para evaluar si la variación en las propiedades de adsorción superficiales influye en la retención de especies orgánicas en el interior de los poros y/o en la superficie del catalizador.

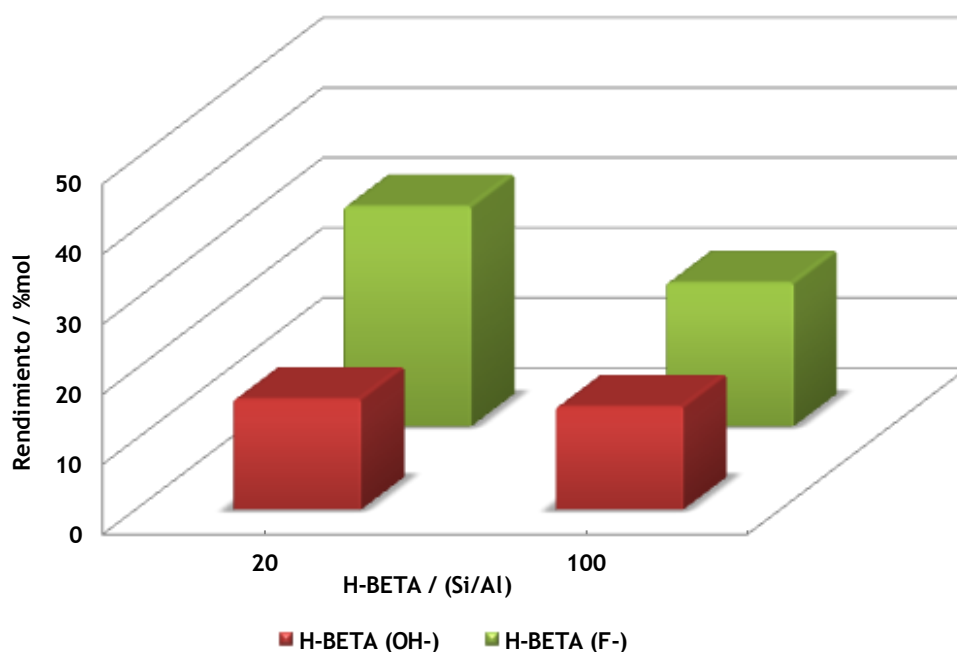
## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 20.** Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas Beta sintetizadas en medio OH<sup>-</sup> y F<sup>-</sup> (disolvente: etanol/agua 85/15)

Si/Al	Medio de síntesis	Conversión <sup>a</sup>	% Selectividad a productos		Rendimiento <sup>b</sup>
			Condensación <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	
20	OH <sup>-</sup>	22,2	71,3	28,7	15,8
	F <sup>-</sup>	43,3	72,5	27,5	31,4
100	OH <sup>-</sup>	20,8	70,7	29,3	14,7
	F <sup>-</sup>	27,7	74,1	25,9	20,5

a. porcentaje de conversión de 2-metilfurano, b. porcentaje referido a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, c. oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol<sup>-1</sup>

De los resultados expuestos en la **tabla 20** puede deducirse que el medio de síntesis de la zeolita Beta no influye de manera significativa en la selectividad a producto de condensación de la reacción. Sin embargo, se observa que al utilizar medio F<sup>-</sup> en vez de medio OH<sup>-</sup> en la síntesis del sólido, la conversión de 2-metilfurano aumenta de manera significativa, mientras que la selectividad al producto de interés permanece prácticamente inalterada. Esta mejora es mucho más notoria al trabajar con la zeolita de relación Si/Al = 20.



**Figura 19.** Representación de los rendimientos de reacción para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas Beta sintetizadas en medio OH<sup>-</sup> y F<sup>-</sup> (disolvente: etanol/agua, 85/15)

## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En definitiva, el cambio en las propiedades de adsorción del catalizador como resultado de la síntesis en medio  $F^-$  (aumento de la hidrofilia de la superficie del sólido), evita en cierta manera la retención de compuestos orgánicos en el catalizador y produce una ligera diferencia positiva en los rendimientos obtenidos, tal y como puede observarse en la **figura 19**.



# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

### 5.1 ALQUILACIÓN DE 2-METILFURANO CON OLEFINAS

La alquilación de 2-metilfurano con olefinas es un proceso complejo, debido a la alta reactividad del anillo furánico, el cual tiende a formar rápidamente oligómeros antes que los productos de alquilación.

Se estudió el proceso utilizando un catalizador en medio homogéneo ( $\text{AlCl}_3$ ), alcanzando elevadas conversiones del 2-metilfurano, pero con selectividad prácticamente nula hacia los productos de alquilación.

## CAPITULO 5: CONCLUSIONES

Se estudiaron también dos tipos de resinas protónicas, encontrándose que ambas producen elevadas conversiones del 2-metilfurano, pero solamente una de ellas (Amberlyst 15) mostró cierta selectividad hacia los productos de alquilación (12,3%), mientras que Nafion SAC 13 produjo mayoritariamente oligómeros.

Por otro lado, estudiamos catalizadores del tipo zeolitas, tales como H-MOR (Si/Al=10) y H-USY con diferentes relaciones Si/Al. Al evaluar la actividad de la zeolita H-MOR se observó que con ninguno de los factores estudiados (i.e. relación molar de reactivos y el tipo de olefina) se alcanzaron selectividades aceptables a los correspondientes productos de alquilación. En el caso de la zeolita H-USY, se encontró que la conversión del 2-metilfurano está directamente relacionada con la fortaleza de los centros ácidos, al igual que la retención de productos en la superficie y poros de la zeolita.

Los catalizadores MCM-41 e ITQ-2, mostraron conversiones de 2-metilfurano similares a las reportadas por la zeolita H-USY, pero a diferencia de esta última, no mostraron ninguna selectividad hacia los productos de alquilación.

Tanto la zeolita H-Beta, como la zeolita H-USY (en las diferentes relaciones Si/Al estudiadas) mostraron moderadas selectividades hacia los productos de alquilación. Sin embargo ambas zeolitas experimentan una rápida desactivación debido a la retención de intermedios y productos de reacción en los poros y la superficie del sólido.

En el caso de zeolitas con sitios ácidos mayoritariamente de tipo Lewis, se encontró que las zeolitas Sn-Beta y Nb-Beta fueron las únicas que mostraron conversión para el 2-metilfurano (39,4% y 29,2%, respectivamente) y selectividades moderadas hacia los productos de alquilación (48,1% y 52,8, respectivamente). Además, de manera similar a las zeolitas con sitios ácidos mayoritariamente de tipo Brönsted, estos materiales experimentan una rápida desactivación en el transcurso del proceso reactivo.

Finalmente, el estudio de la zeolita Beta sililada mostró una leve diferencia en los valores de conversión y rendimiento a productos, mientras que las selectividades observadas fueron muy semejantes en ambos casos con respecto a la obtenida para la zeolita Beta sin sililar. Esto indica que la modificación en las propiedades de adsorción de la zeolita no evita que el catalizador continúe desactivándose, debido a la retención de intermedios y productos de reacción en el sólido.

### 5.2 HIDRÓLISIS-CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO

La 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona fue sintetizada con buenos rendimientos y en condiciones moderadas de reacción mediante la hidrólisis/condensación del 2-metilfurano utilizando Amberlyst 15 como catalizador (10% en peso) y un sistema etanol/agua (85/15) como disolvente/reactivo, trabajando a 100 °C durante 3 horas.

Al estudiar diferentes resinas de intercambio iónico encontramos que la conversión de 2-metilfurano y el rendimiento al producto de condensación dependen de forma directamente proporcional a la capacidad de intercambio protónico de la resina (**Tabla 16**).

Se estudiaron distintas zeolitas con diferente tamaño de poro y morfología de sus canales (H-MOR, H-USY, H-BETA Y H-ZSM-5), encontrándose que la conversión de 2-metilfurano parece ser función de la estructura tridimensional de la zeolita y del tamaño de poro de la misma. Además, y de forma similar a lo observado en la reacción de alquilación, las zeolitas se desactivan paulatinamente debido a la formación y retención de oligómeros y otros productos en los poros y superficie del sólido.

Además, se confirmó que la reacción de síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a partir de 2-metilfurano, involucra dos etapas (hidrólisis y condensación) las cuales son catalizadas por zeolitas con sitios ácidos mayoritariamente de tipo Brønsted, mientras que las zeolitas con mayor proporción de sitios ácidos de tipo Lewis resultaron inactivas (**Tabla 19**).

Finalmente, para esta reacción se observó que el medio de síntesis de la zeolita Beta (alcalino o fluoruro) mejora significativamente la conversión de 2-metilfurano y el rendimiento al producto deseado, específicamente para la zeolita Beta (Si/Al = 20); Sin embargo, la selectividad al producto de interés no muestra mejora significativa para ninguna de las dos relaciones Si/Al de las zeolitas Beta preparadas en diferentes medios (F<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>) aquí estudiadas.

# CAPÍTULO 6

---

## REFERENCIAS

- [1] Gallezot P., *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012), 1538-1558
- [2] Gallezot P., *Catal. Today*, 121 (2007), 76-91
- [3] Huber G.W., Iborra S., Corma A., *Chem. Rev.*, 106 (2006), 4044-4098
- [4] Werpy T., Petersen G., *U.S. Department of Energy - Energy Efficiency and Renewable Energy Laboratory*, (2004). <http://www.osti.gov/bridge>
- [5] Chheda J.N., Dumesic J.A., *Catal. Today*, 123 (2007), 59-70

## CAPITULO 6: REFERENCIAS

- [6] Tuteja J., Nishimura S., Ebitani K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85 (2012), 275-281
- [7] Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev.*, 107 (2007), 2411-2502
- [8] Wee Y-J, Km J-N, Ryu H-W, *Food Technol. Biotech.*, 44 (2006), 163-172
- [9] Castillo Martínez F.A., Balciunas E.M., Salgado J.M., Domínguez González J.M., Converti A., Pinheiro de Souza Oliveira R., *Trends Food Sci. Tech.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2012.11.007>, (2012)
- [10] Carole T.M., Pellegrino J., Paster M.D., *Appl. Biochem. Biotech.*, 113-116 (2004), 871-885
- [11] Bechthold I., Bretz K., Kabasci S., Kopitzky R., Springer A., *Chem. Eng. Technol.*, 31 (2008), 647-654
- [12] Della Pina C., Falletta E., Rossi M., *Green Chem.*, 13 (2011), 1624-1632
- [13] Okabe M., Lies D., Kanamasa S., Park E.Y., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 84 (2009), 597-606
- [14] Shih I-L, Van Y-T, *Biores. Technol.*, 79 (2001), 207-225
- [15] Buescher J.M., Margaritis A., *Crit. Rev. Biotechnol.*, 27 (2007), 1-19
- [16] Mascal M., Nikitin E.B., *Angew. Chem.*, 120 (2008), 8042-8044
- [17] Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), 7164-7183
- [18] Huber G.W., Chheda J.N., Barret C.J., Dumesic J.A., *Science*, 308 (2005), 1446-1450
- [19] Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A., *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 83-99
- [20] Perego C., Ricci M., *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012), 1776-1786
- [21] Climent M.J., Corma A., Iborra S., *Green Chem.*, 13 (2011), 520-540
- [22] Chheha J.N., Román-Leshkov Y., Dumesic J.A., *Green Chem.*, 9 (2007), 342-350
- [23] Tong X., Ma Y., Li Y., *Appl. Catal. A:Gen.*, 385 (2010), 1-13

## CAPITULO 6: REFERENCIAS

- [24] Tao F., Song H., Yang J., Chou L., *Carbohydr. Polym.*, 85 (2011), 363-368
- [25] Wang P., Yu H., Zhan S., Wang S., *Bioresource Technol.*, 102 (2011), 4179-4183
- [26] Su Y., Brown H.M., Huang X., Zhou X-D, Amonette J.E., Zhang Z.C., *Appl. Catal. A:Gen.*, 361 (2009), 117-123
- [27] Dutta S., De S., Imteyaz Alam Md., Abu-Omar M.M., Saha B., *J. Catal.*, 288 (2012), 8-15
- [28] Nikolla E., Román-Leshkov Y., Moliner M., Davis M.E., *ACS Catal.*, 1 (2011), 408-410
- [29] Román-Leshkov Y., Moliner M., Labinger J.A., Davis M.E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010), 8954 -8957
- [30] Lima S., Antunes M.M., Fernandes A., Pllinger M., Ribeiro M.F., Valente A.A., *Appl. Catal. A:Gen.*, 388 (2010), 141-148
- [31] Merat N., Godawa C., Gaset A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 48 (1990), 145-159
- [32] Chenghua X., Liangke Z., Jianying L., Zunyu H., *Chin. J. Chem.*, 29 (2011), 691-697
- [33] Hutchenson K.W., Sengupta S.K., WO 2010/117986 A1 (2010), [E.I. Dupont de Nemours and Company]
- [34] Gerardus M.J., US 2010/0212218 A1 (2010), [Hoffmann & Baron]
- [35] Geilen F.M.A., vom Stein T., Engendahl B., Winterle S., Liauw M.A., Klankermayer J., Leitner W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011), 6831-6834
- [36] Casanova O., Iborra S., Corma A., *ChemSusChem*, 2 (2009), 1138-1144
- [37] Casanova O., Iborra S., Corma A., *J. Catal.*, 265 (2009), 109-116
- [38] Lecomte J., Finiels A., Geneste P., Moreau C., *Appl. Catal. A:Gen.*, 168 (1998), 235-241
- [39] Lecomte J., Finiels A., Geneste P., Moreau C., *J. Molec. Catal. A:Chem.*, 133 (1998), 283-288

## CAPITULO 6: REFERENCIAS

- [40] Lecomte J., Finiels A., Moreau C., *Ind. Crop. Prod.*, 19 (1999), 235-241
- [41] *Referencia 3 en:* Van Campen Jr. M.G., Johnson J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933), 4430-431
- [42] Williams C.L., Chang C-C, Do P., Nikbin N., Caratzoulas S., Vlachos D.G., Lobo R.F., Fan W., Dauenhauer P.J., *ACS Catal.*, 2 (2012), 935-939
- [43] Van Buijtenen J., Lange J-P, Price R.J., WO 2011/076736 A1 (2011), [Shell Internationale Research Maatschappij B.V.]
- [44] Moreau C., Belgacem M.N., Gandini A., *Top. Catal.*, 27 (2004), 11-29
- [45] Gandini A., Coelho D., Gomes M., Reis B., Silvestre A., *J. Mater. Chem.*, 19 (2009), 8656-8664
- [46] Lange J-P, van der Heide E., van Buijtenen J., Price R., *ChemSusChem*, 5 (2012), 150-166
- [47] Trost B.M., Fleming I., *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, Pergamon Press, 1991, p. 293-339
- [48] Thiery E., Harakat D., Le Bras J., Muzart J., *Organometallics*, 27 (2008), 3996-4004
- [49] Gilman H., Calloway N.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933), 4197-4205
- [50] Gilman H., Calloway N.O., Burtner R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935), 906-907
- [51] Gilman H., Burtner R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935), 909-912
- [52] Gilman H., Track Jr. J.A.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939), 473-478
- [53] Hiller S.A., Berzin E., *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 2 (1966), 487-498
- [54] Shuikin N.I., Lebedev B.L., Nikol'skii V.G., Korytina O.A., Kessenikh A.V., Prokof'ev E.P., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Ser. Khim.*, 7 (1967), 1618-1620
- [55] Shuikin N.I., Lebedev B.L., Nikol'skii V.G., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Ser. Khim.*, 11 (1968), 2618-2620

## CAPITULO 6: REFERENCIAS

- [56] Lebedev B.L., Korytina O.A., Karev N.A., Shuikin N.I., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Ser. Khim.*, 8 (1969), 1839-1841
- [57] Watson W.J.W., EP 0174123 A2 (1986), [The British Petroleum Company]
- [58] Milner D.J., GB 2084994 A (1982), [Imperial Chemical Industries Limited]
- [59] Milner D.J., GB 2084995 A (1982), [Imperial Chemical Industries Limited]
- [60] Milner D.J., GB 2084996 A (1982), [Imperial Chemical Industries Limited]
- [61] Milner D.J., EP 0041775 A1 (1981), [Imperial Chemical Industries Limited]
- [62] Gandini A., Belgacem M.N., *Adv. Polym. Sci.*, 25 (1977), 49-96
- [63] Choura M., Belgacem N.M. Gandini A., *Macromolecules*, 29 (1996), 3839-3850
- [64] Camblor M.A., Corma A., Garcia H., Semmer-Herlédan V., Valencia S., *J. Catal.*, 177 (1998), 267-272.
- [65] Corma A., Domine M.E., Nemeth L., Valencia S., *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 3194-3195.
- [66] Camblor M., Costantini M., Corma A., Gilbert L., Esteve P., Martinez A., Valencia S., *Chem. Commun.*, 11 (1996), 1339-1340.
- [67] Jacquot R., Corma A., Domine M.E., FR 2835251 A1 (2003), [Rodhia Chimie]
- [68] Eapen M.J., Reddy K.S.N., Joshi P.N., Shiralkar V.P., *J. Inclus. Phenom. Mol.*, 14 (1992), 119-129
- [69] Perguer S.B., Tesis Doctoral, *Instituto de Tecnología Química - Universidad Politécnica de Valencia*, 1997.
- [70] Corma A., Fornés V., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., *J. Catal.*, 148 (1994), 569-574.
- [71] Tanabe K., Hölderich W.F., *Appl. Catal. A*, 181 (1999), 399-434
- [72] Iovel' I.G., Lukevics E., *Chem. Heterocyc. Comp.*, Vol. 34 (1998), 1-12



## CAPITULO 6: REFERENCIAS

- [73] Renz M., Corma A., de la Torre Alfaro O., ES 2362248 A1 (2011), [Universidad Politécnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Científicas]
- [74] Corma A., Renz M., de la Torre Alfaro O., WO 2011/070210 A1 (2011), [Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad Politécnica de Valencia]
- [75] Muthyala M.K., Rao V.K., Kumar A., *Chin. J. Chem.*, 29 (2011), 1483-1488.
- [76] Chiu J.J., Pine D.J., Bishop S.T., Chmelka B.F., *J. Catal.*, 221 (2004), 400-412
- [77] Di Renzo F., Cambon H., Dutartre R., *Microporous Mater.*, 10 (1997), 283-286
- [78] Aguilar J., Pergher S.B.C., Detoni C., Corma A., Melo F.V., Sastre E., *Catal. Today*, 133-135 (2008), 667-672
- [79] Cambor M.A., Corma A., Valencia S., *Chem. Commun.*, 1996, 2365-2366
- [80] Blasco T., Cambor M.A., Avelino C., Esteve P., Martínez A., Prieto C., Valencia S., *Chem. Commun.*, 1996, 2367-2368
- [81] Bornat M., Concepción P., Corma A., Renz M., *Catal. Today*, 121 (2007), 39-44
- [82] Corma A., Xamena i Llabrés F.X., Prestipino C., Renz M., Valencia S., *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009), 11306-11315
- [83] Corma A., Domine M.E., Gaona J.A., Navarro M.T., Rey F., Valencia S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001), 1812-1819
- [84] Corma A., Jordá J.L., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., Rey F., Tsuji J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129 (2000), 169-178
- [85] Van Rhijn W.M., De Vos D.E., Sels B.F., Bossaert W.D., Jacobs P.A., *Chem. Commun.*, 3 (1998), 317-318
- [86] Li T., Chenga S., Lee J-F, Jang L-Y, *J. Molec. Catal. A:Gen.*, 198 (2003), 139-149

## CAPITULO 6: REFERENCIAS

- [87] Eftax D.S.P., Dunlop A.P., *J. Org. Chem.*, 30 (1965), 1317-1319
- [88] Eftax D.S.P., Dunlop A.P., US Patent 3,287,374 (1966), [The Quaker Oats Company]
- [89] Stroganova T.A., Butin A.V., Kul'nevich V.G., *Chem. Heteroyc. Compd.*, 37 (2001), 939-943
- [90] Corma A., de la Torre O., Renz M., *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012), 6328-6344
- [91] Corma A., de la Torre O., Renz M., Villandier N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011), 2375-2378
- [92] Corma A., de la Torre O., Renz M., *ChemSusChem*, 4 (2011), 1574-1577
- [93] Serrano D.P., Van Grieken R., Sánchez P., Sanz R. Rodríguez L., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 46 (2001), 35-46

# CAPÍTULO 7

ANEXOS

## CAPITULO 7: ANEXOS

### 7.1 LISTADO DE FIGURAS

#### CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

<b>Figura 1.</b> Ciclo sostenible para la transformación de la biomasa	-----	2
<b>Figura 2.</b> Aumento del número de publicaciones sobre conversión de biomasa en los últimos años	-----	3
<b>Figura 3.</b> Esquema para la transformación de biomasa mediante procesos termo-químicos	-----	6
<b>Figura 4.</b> Esquema del procesamiento de materias primas (biomasa) en una bio-refinería	-----	7
<b>Figura 5.</b> Representación de un sistema de reacciones en "one-pot" para el procesamiento de la biomasa	-----	8
<b>Figura 6.</b> Estructuras químicas de los compuestos derivados de la biomasa obtenidos por fermentación	-----	9
<b>Figura 7.</b> Transformaciones químicas a las cuales pueden someterse los carbohidratos	-----	12
<b>Figura 8.</b> Estructuras químicas de los principales derivados furánicos	-----	13
<b>Figura 9.</b> Esquema para la obtención de 5-HMF en un sistema bifásico en "one-pot"	-----	14
<b>Figura 10.</b> Esquema con diversas reacciones para la interconversión de derivados furánicos	-----	16

#### CAPITULO 3: PARTE EXPERIENTAL

<b>Figura 1.</b> Micro-reactor de vidrio 2,5 mL, con sistema para extracción de muestras	-----	28
<b>Figura 2.</b> Montaje experimental para los diversos experimentos catalíticos con 2-metilfurano	-----	28

#### CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<b>Figura 1.</b> Esquema propuesto para la reacción de alquilación de 2-	-----	30
--	-------	----

## CAPITULO 7: ANEXOS

metilfurano con 2-hexeno

<b>Figura 2.</b> Productos de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno	----- 31
<b>Figura 3.</b> Gráficos para la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con diferentes olefinas: a) 2-hexeno y b) 2-penteno (catalizador: H-Mordenita Si/Al=10)	----- 33
<b>Figura 4.</b> Resultados para la reacción de alquilación/condensación catalizada por zeolita H-USY de diferente relación Si/Al	----- 35
<b>Figura 5.</b> Resultados para la reacción de alquilación/condensación catalizada por zeolitas H-Beta de diferente relación Si/Al	----- 38
<b>Figura 6.</b> Resultados para la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por diferentes alumino- y metalo-silicatos (micro y mesoporosos)	----- 40
<b>Figura 7.</b> Esquema propuesto para la reacción de alquilación de 2-metilfurano con alcohol <i>tert</i> -butílico	----- 42
<b>Figura 8.</b> Estructura química y espectro RMN- <sup>1</sup> H del producto de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano con alcohol <i>tert</i> -butílico catalizada por Amberlyst 15	----- 43
<b>Figura 9.</b> Esquema de formación de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a través de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano	----- 43
<b>Figura 10.</b> Resultados para la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano en presencia de alcohol <i>tert</i> -butílico, catalizada por Amberlyst 15	----- 44
<b>Figura 11.</b> Representación de los resultados para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la temperatura (disolvente: alcohol <i>tert</i> -butílico)	----- 46
<b>Figura 12.</b> Representación de la conversión de 2-meilfurano y la selectividad a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la cantidad de catalizador (disolvente: alcohol <i>tert</i> -butílico)	----- 48
<b>Figura 13.</b> Representación de la conversión de 2-metilfurano y la selectividad a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15, en función de la concentración de etanol	----- 49

## CAPITULO 7: ANEXOS

<b>Figura 14.</b> Representación de los resultados para la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la temperatura (disolvente: etanol/agua, 85/15)	-----	50
<b>Figura 15.</b> Representación de la conversión de 2-metilfurano y la selectividad a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función del porcentaje de catalizador (disolvente: etanol/agua, 85/15)	-----	51
<b>Figura 16.</b> Representación de los resultados para la reacción de síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función del tipo de resina (disolvente: etanol/agua, 85/15)	-----	53
<b>Figura 17.</b> Representación de las conversiones y los rendimientos para la reacción de síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función del tipo de zeolita (disolvente: etanol/agua, 85/15)	-----	55
<b>Figura 18.</b> Representación de las conversiones y los rendimientos para la reacción de síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la relación Si/Al de la zeolita Beta (disolvente: etanol/agua, 85/15)	-----	56
<b>Figura 19.</b> Representación de los rendimientos para la reacción de síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas Beta sintetizadas en medio OH <sup>-</sup> y F <sup>-</sup> (disolvente: etanol/agua, 85/15)	-----	58

## CAPITULO 7: ANEXOS

### 7.2 LISTADO DE TABLAS

#### CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

Tabla 1. Moléculas plataforma identificadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (US DOE)	-----	7
--	-------	---

#### CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 1. Diversos reactivos utilizados en el presente trabajo	-----	24
Tabla 2. Catalizador homogéneo utilizado en el presente trabajo	-----	24
Tabla 3. Diferentes resinas de intercambio iónico (tipo protónicas) utilizadas en el presente trabajo	-----	24
Tabla 4. Diversas zeolitas protónicas utilizadas en el presente trabajo	-----	25

#### CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por resinas de intercambio iónico tipo protónicas	-----	30
Tabla 2. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por H-Mordenita	-----	32
Tabla 3. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con diferentes olefinas, catalizada por H-Mordenita	-----	33
Tabla 4. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por H-USY	-----	34
Tabla 5. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por diferentes aluminosilicatos mesoporosos	-----	36
Tabla 6. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas Beta con diferente relación Si/Al	-----	37
Tabla 7. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas H-Beta conteniendo distintos metales de transición	-----	39
Tabla 8. Reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por zeolitas H-Beta y sus respectivas análogas sililadas	-----	41

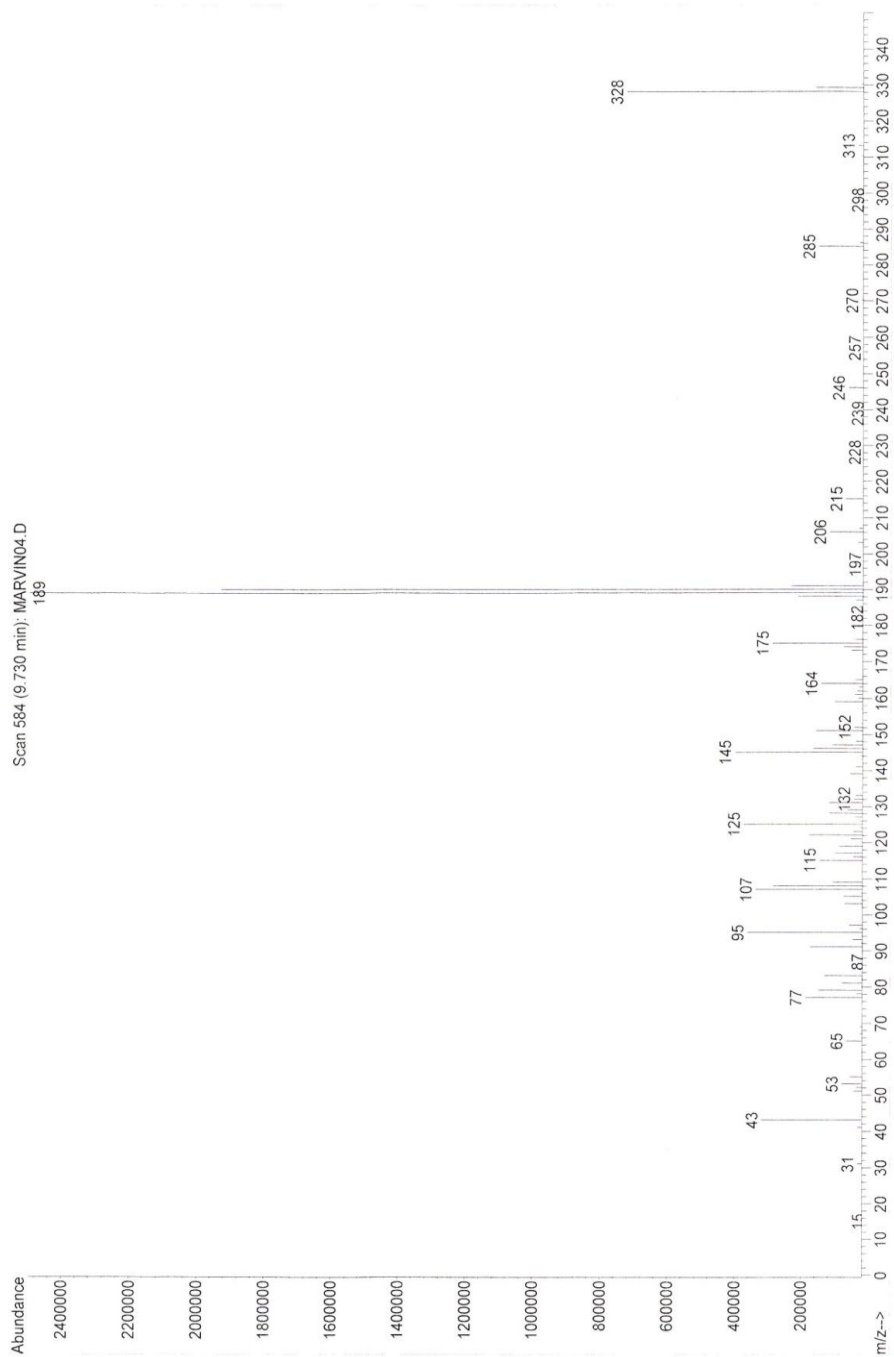
## CAPITULO 7: ANEXOS

<b>Tabla 9.</b> Reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con alcohol <i>tert</i> -butílico, catalizada por Amberlyst 15	42
<b>Tabla 10.</b> Reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano en presencia de diferentes disolventes, catalizada por Amberlyst 15	----- 44
<b>Tabla 11.</b> Efecto de la temperatura en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15 (disolvente: alcohol <i>tert</i> -butílico)	----- 46
<b>Tabla 12.</b> Efecto de la cantidad de catalizador (Amberlyst 15) en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (disolvente: alcohol <i>tert</i> -butílico)	----- 47
<b>Tabla 13.</b> Efecto de la concentración etanol/agua en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15	----- 49
<b>Tabla 14.</b> Efecto de la temperatura en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por Amberlyst 15 (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 50
<b>Tabla 15.</b> Efecto de la cantidad de catalizador (Amberlyst 15 ) en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 51
<b>Tabla 16.</b> Efecto del tipo de resina utilizada como catalizador en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 52
<b>Tabla 17.</b> Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por distintos tipos de zeolitas (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 54
<b>Tabla 18.</b> Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas H-Beta con distinta relación Si/Al (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 56
<b>Tabla 19.</b> Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas Beta conteniendo distintos metales de transición (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 57
<b>Tabla 20.</b> Síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona catalizada por zeolitas Beta sintetizadas en medio OH <sup>-</sup> y F <sup>-</sup> (disolvente: etanol/agua, 85/15)	----- 58



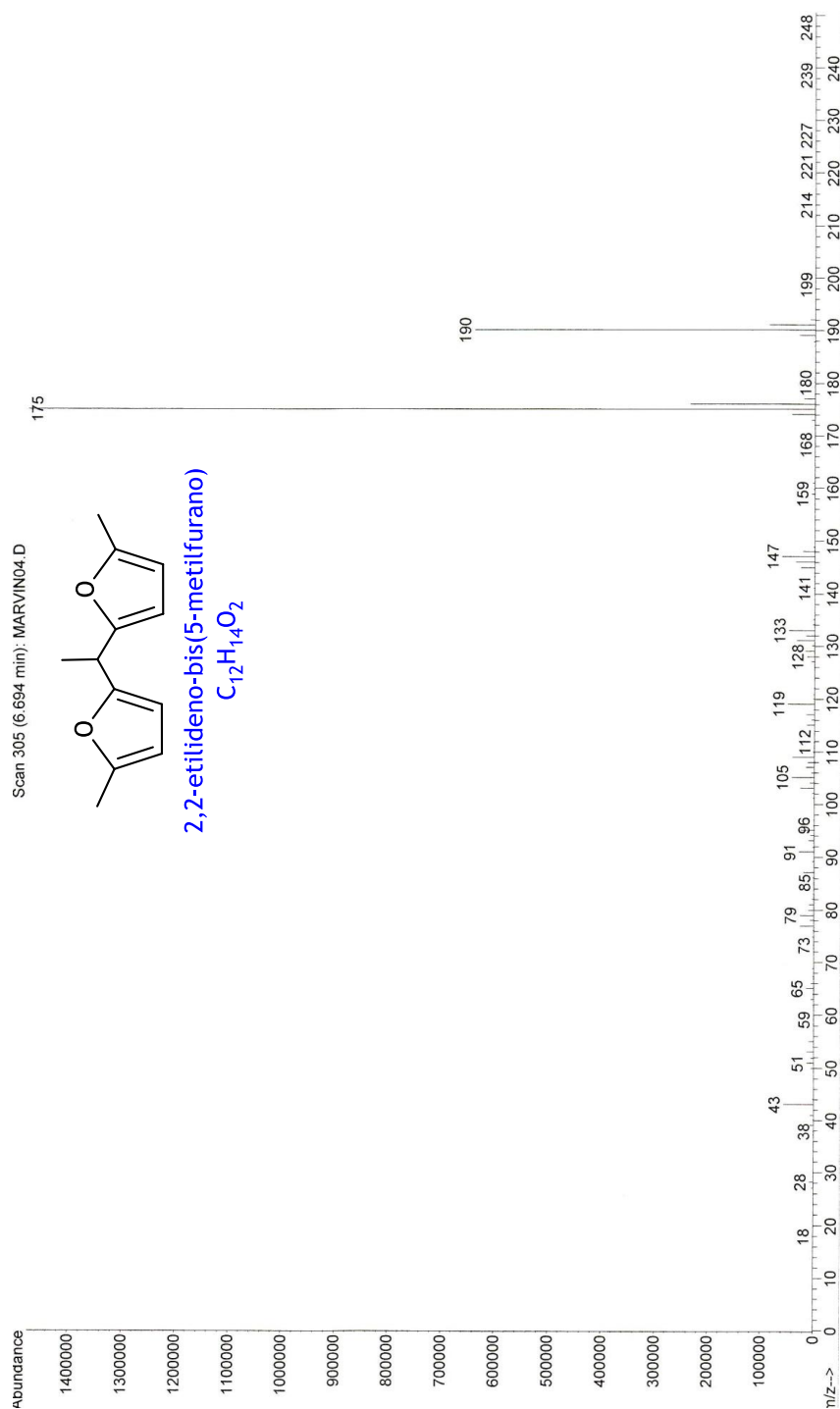
7.3 ESPECTROS DE COMPUESTOS IDENTIFICADOS

7.3.1 Espectro de masas del producto mayoritario en la reacción de alquilación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por  $AlCl_3$



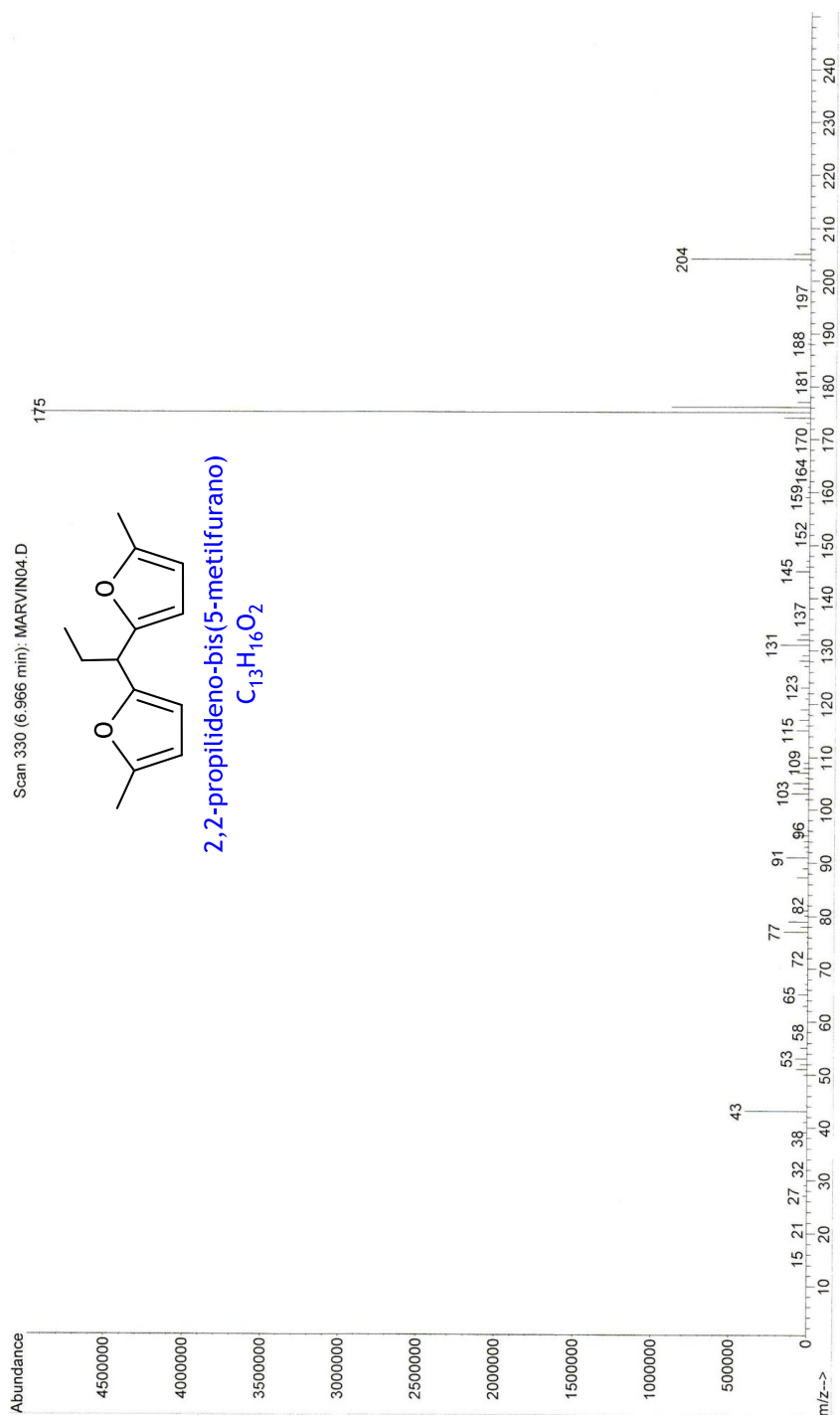
Espectro 1

7.3.2 Espectros de masas de los productos mayoritarios en la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por Amberlyst 15 (Capítulo IV: figura 2)



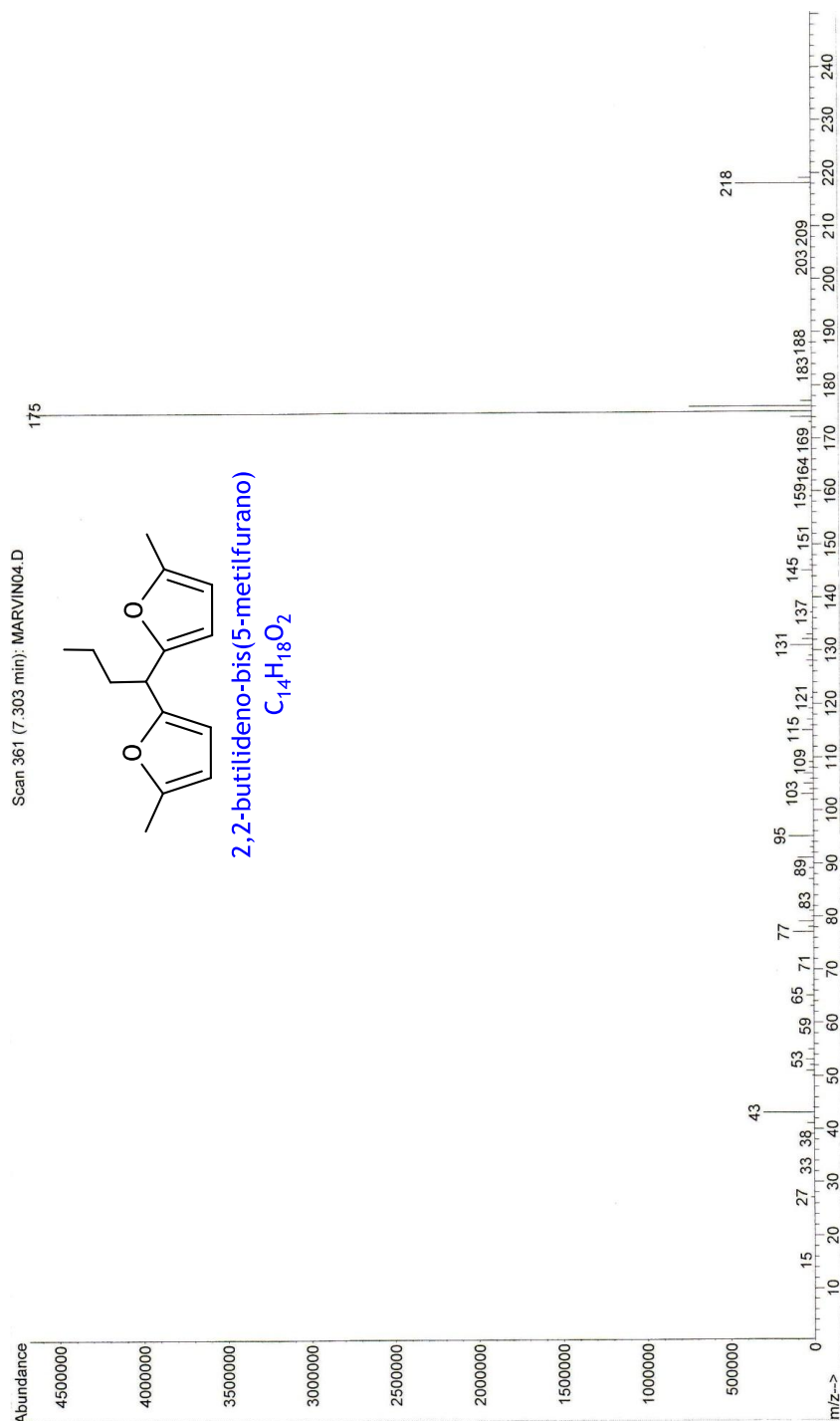
Espectro 1

7.3.2 Espectros de masas de los productos mayoritarios en la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por Amberlyst 15 (Capítulo IV: figura 2)



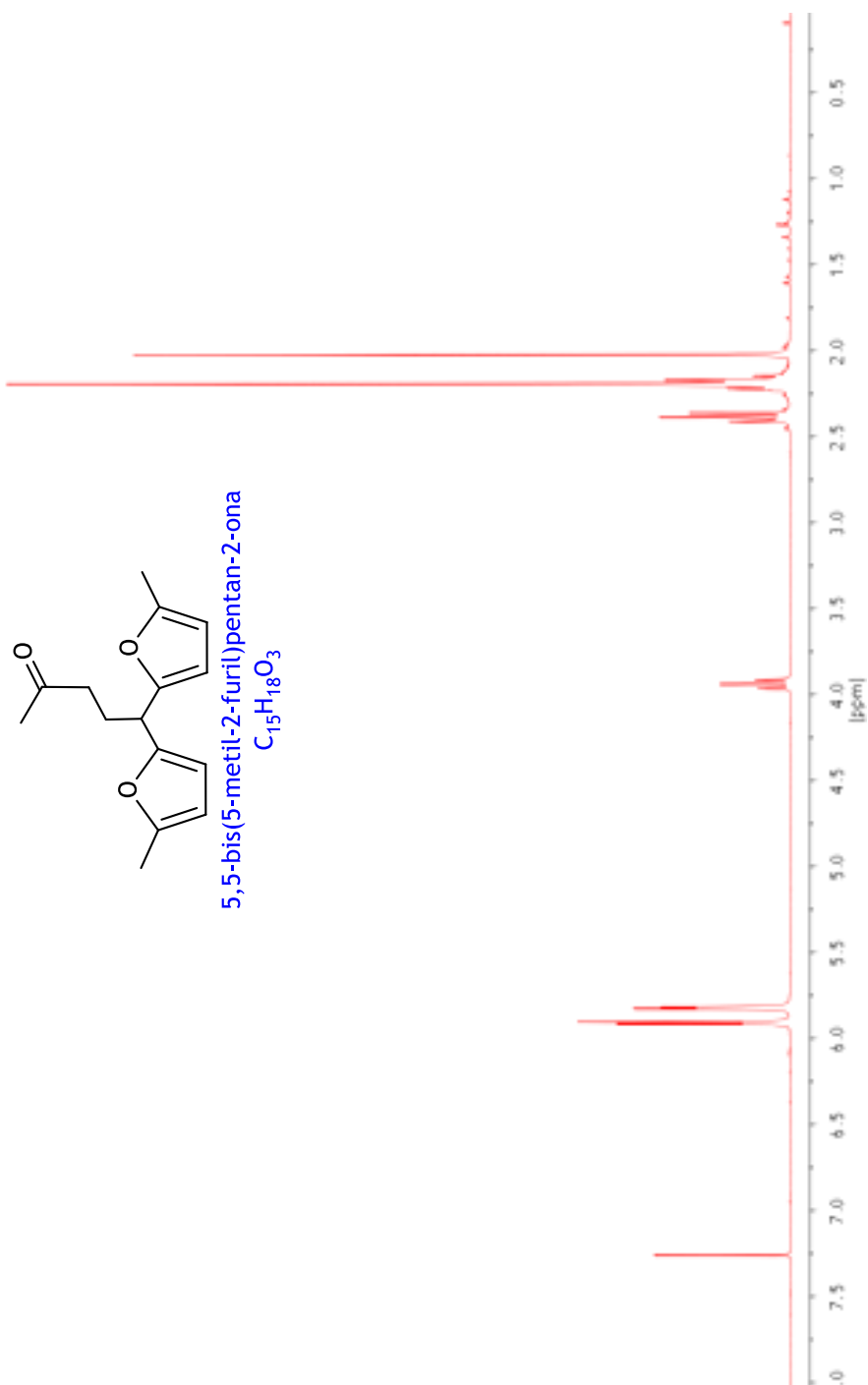
Espectro 2

7.3.2 Espectros de masas de los productos mayoritarios en la reacción de alquilación/condensación de 2-metilfurano con 2-hexeno catalizada por Amberlyst 15 (Capítulo IV: figura 2)



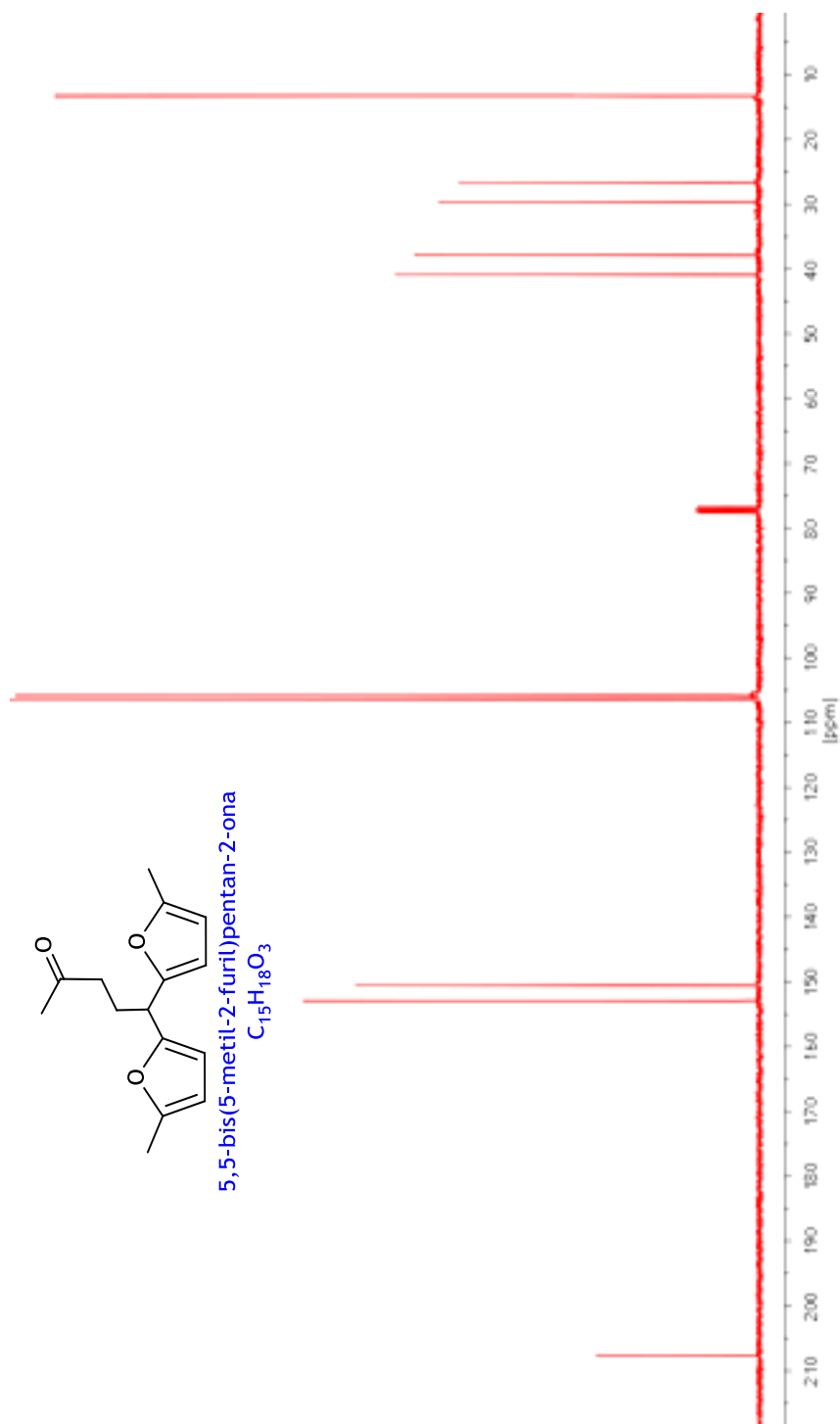
Espectro 3

7.3.3 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto mayoritario en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con alcohol *t*-butílico catalizada por Amberlyst 15 (Capítulo IV: figura 8)



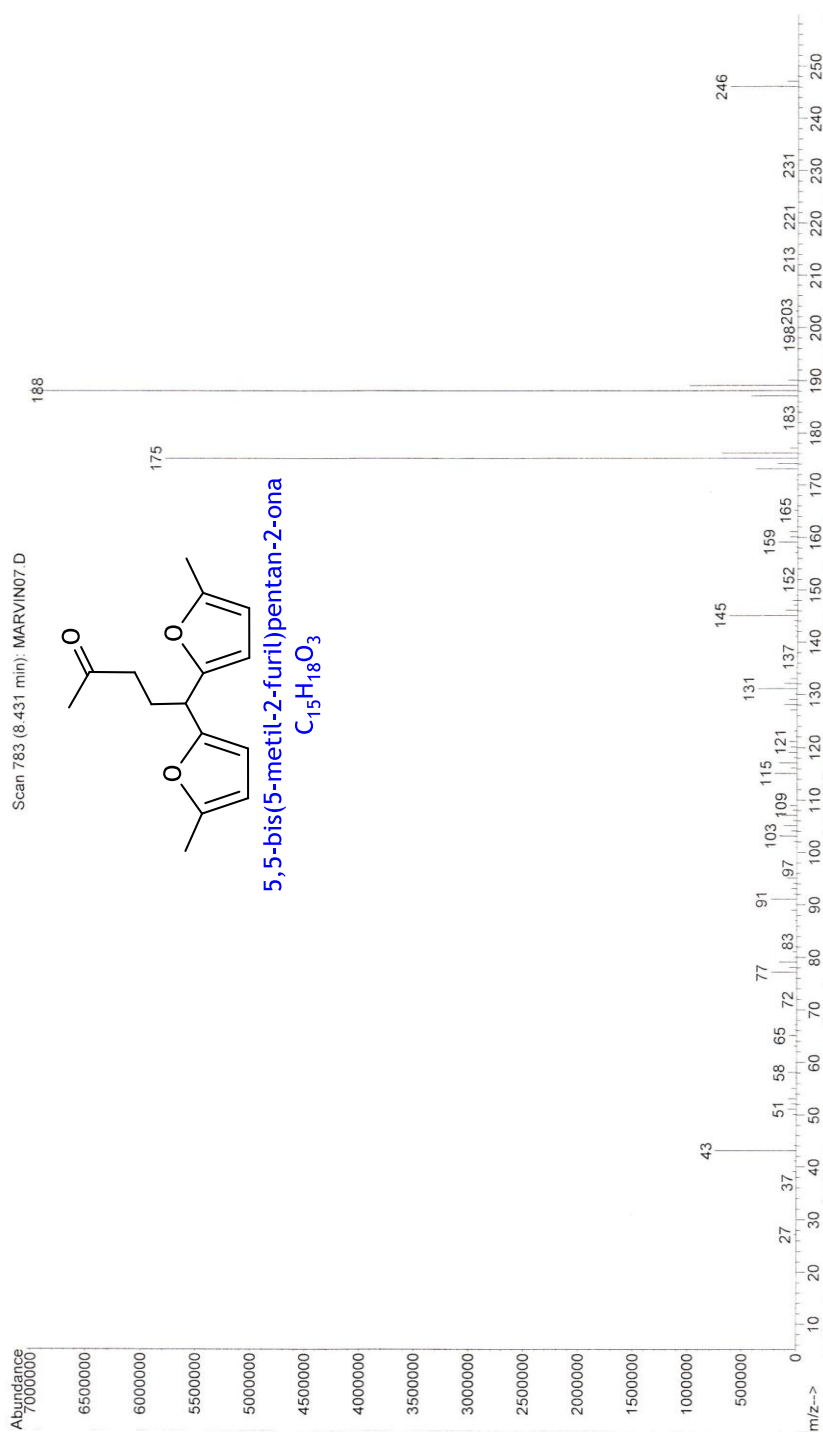
Espectro 1

7.3.3 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C del producto mayoritario en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con alcohol *t*-butílico catalizada por Amberlyst 15 (Capítulo IV: figura 8)



Espectro 2

7.3.3 Espectro de masas del producto mayoritario en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con alcohol *t*-butílico catalizada por Amberlyst 15 (Capítulo IV: figura 8)



Espectro 3

# AGRADECIMIENTOS

---

A mi jefe Dr. Marcelo E. Domine por su valiosa colaboración, paciencia y apoyo al brindarme una oportunidad para continuar mi formación profesional, abriendo las puertas de su grupo de trabajo (Laboratorio de QF-I/ITQ).

A la Agencia Española de Cooperación Internacional por la beca concedida para la realización del Máster en Química Sostenible en la Universidad Politécnica de Valencia.

A las autoridades de la Escuela de Química y de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad de El Salvador, por el apoyo brindado para realizar Máster en Química Sostenible en la Universidad Politécnica de Valencia.

A mis profesores y amigos de la Escuela de Química: Lcdo. Jorge Berdugo, Dr. Orlando Canjura, Lcdo. Carlos Acosta, Lcdo. Alfredo Díaz, Dr. Luis Parada, Dr. Néstor Orellana por todo el apoyo recibido desde la distancia e impulsarme a continuar esta aventura de conocimientos.

Mención especial para la Dra. Sonia Molina por alentarme a seguir siempre adelante, pero sobre todo por el apoyo y disposición a colaborar en cada momento que le necesito. Gracias por su fina amistad.

A Abigail por demostrarme cada día que estás a mi lado aún cuando 9000 km de distancia y un océano nos separan físicamente. De sobra es sabido que el amor se hace entre dos, pero cuando lo hacemos nosotros participamos los tres: vos, yo y tu ternura.



A mis compañeros de laboratorio "QF-I":

Chelo: por ser mi guía en el laboratorio, colaborarme en cada cosa que he necesitado, por echarme bronca de manera continua (que la balanza, que la campana, que los reactores, etc) y por tener todas las zeolitas Beta que necesité para realizar la presente Tesis. Por todo gracias "Jefa"

Jose: por todos los ratos compartidos: clases, prácticas de laboratorio, jornadas de trabajo, partidos de futbol, caminatas, pero especialmente por los consejos y colaboración. ...Dale veterana que tú sabe Más de la cuenta...

Susana: por las jornadas de trabajo, por tu amabilidad, ayuda en el momento solicitado y por haber sido la primera en escuchar el éxito del verano "one-pot"

Miriam: a pesar del poco rato compartido, gracias por tu amabilidad, tu sonrisa y tu forma de cerrar los micro-reactores que aún se sigue recordando.

Estefanía: la persona que no me dejó perder el primer día cuando buscaba tantos reactivos, pero además por tu amabilidad, disposición a colaborar y tu sonrisa que muchas veces me animo el día.

A los adoptados en nuestro laboratorio: Lina por ser la alegría colombiana del laboratorio y Rubén por ser otro Madridista de corazón.

A los chicos del laboratorio de QF-II: Amparo, Nastia y Sergio por cerrarnos la puerta continuamente porque nuestro laboratorio huele mal.

A mis compañeros del Máster: Laura, Almudena, Javi, Óscar, Paco, Manolo, Jorge por las reuniones de cada jueves después de clases.

Para finalizar, pero nunca menos importantes:

A mi familia por ser mi soporte en los momentos de debilidad y a Dios por poner orden en mi vida y en un universo altamente entrópico.

Todos aquellos que no he nombrado y de una u otra forma han colaborado para que la culminación de este trabajo sea una realidad, tengan presente que les estoy infinitamente agradecido