



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

**Obtención de productos químicos  
y biocombustibles a partir de la Biomasa:  
Transformación de 5-Hidroximetilfurfural  
mediante catalizadores heterogéneos**

TESIS DOCTORAL

*Presentada por*

KAREN SULAY ARIAS CARRASCAL

*Dirigida por*

DRA. MARÍA JOSÉ CLIMENT OLMEDO

VALENCIA, ENERO DE 2016

Derechos de autor ©2016 por Karen Sulay Arias Carrascal. Todos los derechos reservados.

La *Universidad Politécnica de Valencia* (España) podrá distribuir esta tesis, solo para usos no comerciales.

El uso personal de este material esta permitido. Sin embargo, el permiso para reimprimir/republishar este material con fines publicitarios o promocionales o para la creación de nuevos trabajos colectivos para la reventa o redistribución a servidores o listas, la reutilización de cualquiera de los componentes con derechos de autor de esta obra en otros trabajos se debe obtener de su autor.

Los derechos de autor y todos los derechos pertenecen al autor.

Esta tesis ha sido escrita usando L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.

# Agradecimientos

A Dios por proveer y darme la oportunidad de obtener nuevos logros cada día.

Al Profesor Avelino Corma y al Instituto de Tecnología Química (ITQ) por haberme dado la oportunidad de realizar el doctorado concediéndome la beca predoctoral FPI-UPV y trabajar en un centro de referencia como lo es éste, en el que he podido formarme en el campo de la investigación.

A mi directora de Tesis la Dra. María José Climent y a la Dra. Sara Iborra por permitirme llevar a cabo este trabajo en este grupo de investigación, por sus conocimientos, consejos y enseñanzas para la realización de esta Tesis.

A mis padres y hermanas por su apoyo, consejos y estar siempre presentes.

A Diego Bermúdez por su apoyo y estar siempre a mi lado.

A todas las personas que de una u otra manera han hecho parte de esta Tesis, porque sin su colaboración y apoyo este trabajo no hubiera sido posible.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1. Desarrollo Sostenible . . . . .	3
1.1. Química Sostenible y Química Verde . . . . .	4
1.2. Los 12 principios de la Química Verde . . . . .	4
1.3. Medidas de la Química Verde . . . . .	5
2. Química Fina . . . . .	7
3. Procesos multietapa . . . . .	7
4. Catálisis heterogénea . . . . .	8
4.1. Zeolitas . . . . .	9
4.2. Propiedades de las zeolitas . . . . .	10
4.3. Materiales mesoporosos . . . . .	16
4.4. Zeolitas deslaminadas . . . . .	17
5. Catalizadores heterogéneos básicos . . . . .	18
6. Biomasa y biorrefinería . . . . .	20
7. 5-Hidroximetilfurfural como molécula plataforma . . . . .	25
<b>Objetivos</b>	<b>35</b>
<b>1. Síntesis de surfactantes biodegradables</b>	<b>37</b>
1.1. Síntesis de acetales del HMF . . . . .	39
1.1.1. Reacción de acetalización del HMF con n-octanol . . . . .	40
1.1.2. Reacción de acetalización del HMF con n-octanol . . . . .	44
1.1.3. Influencia de la temperatura . . . . .	48

1.1.4.	Influencia del carácter hidrofóbico-hidrofílico de la zeolita Beta . . . . .	49
1.1.5.	Reacción de transacetalización . . . . .	53
1.1.6.	Reacción de transacetalización mediante un proceso multietapa . . . . .	57
1.1.7.	Reciclado del catalizador en el proceso multietapa . . . . .	59
1.1.8.	Síntesis de diferentes dialquil acetales en un proceso multietapa . . . . .	59
1.1.9.	Conclusiones . . . . .	60
1.1.10.	Sección experimental . . . . .	61
1.1.11.	Procedimientos de reacción . . . . .	62
1.1.12.	Anexo Figuras . . . . .	67
1.2.	Síntesis de moléculas surfactantes biodegradables . . . . .	69
1.2.1.	Introducción . . . . .	69
1.2.2.	Eterificación de HMF con n-octanol . . . . .	71
1.2.3.	Eterificación de HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos tipo Lewis . . . . .	79
1.2.4.	Influencia de la relación molar n-octanol/HMF . . . . .	81
1.2.5.	Reacción de eterificación del HMF con alcoholes grasos . . . . .	85
1.2.6.	Regeneración del catalizador . . . . .	85
1.2.7.	Oxidación de derivados de 5-alcoximetilfurfural . . . . .	86
1.2.8.	Estabilidad y regeneración del catalizador Au/CeO <sub>2</sub> . . . . .	89
1.2.9.	Conclusiones . . . . .	90
1.2.10.	Sección experimental . . . . .	91
1.2.11.	Procedimientos experimentales . . . . .	91
<b>2.</b>	<b>Síntesis de furanochalconas derivadas de biomasa por condensación de Claisen-Schmidt de HMF con acetofenonas</b>	<b>101</b>
2.1.	Introducción . . . . .	101
2.2.	Resultados y discusión . . . . .	104
2.3.	Influencia del disolvente . . . . .	109
2.4.	Estudio del reúso del catalizador . . . . .	115
2.5.	Síntesis de furanochalconas sustituidas . . . . .	117
2.6.	Conclusiones . . . . .	119

2.7. Sección experimental . . . . .	120
2.7.1. Catalizadores . . . . .	120
2.7.2. Procedimiento general para la síntesis de furanochalconas	120
2.7.3. Reciclado de HTc . . . . .	121
2.7.4. Datos espectroscópicos de las furanochalconas . . . . .	121
<b>3. Síntesis de hidrocarburos</b>	<b>129</b>
3.1. Introducción . . . . .	129
3.2. Resultados y discusión . . . . .	135
3.2.1. Alquilación de tolueno con HMF en presencia de catali- zadores ácidos . . . . .	135
3.2.2. Influencia de la mesoporosidad de la zeolita . . . . .	146
3.2.3. Alquilación de tolueno con HMF utilizando zeolitas 2D deslaminadas . . . . .	150
3.2.4. Influencia de la relación molar tolueno/HMF en la reac- ción de alquilación . . . . .	153
3.2.5. Alquilación de diferentes hidrocarburos aromáticos con HMF . . . . .	155
3.2.6. Alquilación de nafta pesada de reformado con HMF . . . . .	156
3.2.7. Hidrodesoxigenación de 5-( <i>o</i> -, <i>m</i> - y <i>p</i> -metil)bencilfurfural	157
3.3. Conclusiones . . . . .	161
3.4. Sección experimental . . . . .	162
3.4.1. Catalizadores . . . . .	162
3.4.2. Reacción de alquilación . . . . .	163
3.4.3. Proceso de hidrodesoxigenación . . . . .	163
3.4.4. Datos espectroscópicos de compuestos alquilados . . . . .	165
<b>4. Conclusiones</b>	<b>171</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	171
4.2. Contribuciones . . . . .	173
<b>5. Anexo</b>	<b>175</b>
<b>Resumen</b>	<b>229</b>
<b>Resum</b>	<b>231</b>

**Abstract****233****Abreviaturas****251**





# Introducción

En las últimas tres décadas se ha puesto de manifiesto cómo el consumo excesivo de materias primas y energía, así como los diferentes procesos químicos industriales, han tenido una responsabilidad directa en el incremento de la contaminación medioambiental.

En el caso de la Química, ésta debe ir adaptándose a las demandas de la sociedad y una de ellas es el deseo de minimizar su impacto ambiental sobre el planeta. Debido a esto se ha discutido cómo cambiar la forma de vivir y como reducir sus impactos sobre el medio ambiente, promover el desarrollo económico y mejorar el bienestar social. Por ello, han surgido distintas estrategias preventivas que se enmarcan en el concepto de Desarrollo Sostenible, además para tratar de disminuir este problema medioambiental surgió una nueva filosofía, la Química Sostenible y dentro de ella la Química Verde.

## 1. Desarrollo Sostenible

El Desarrollo Sostenible fue introducido por la Comisión Mundial para el Medio Ambiente y Desarrollo (World Commission on Environment and Development) en 1987, también denominado informe de Brundtland [1], y fue definido como *“aquel que satisface las necesidades esenciales de la generación presente sin comprometer la capacidad de satisfacer las necesidades de las generaciones futuras”*. Posteriormente en Estados Unidos se aprobó la Ley de Prevención de la Contaminación (Pollution Prevention Act, 1990), con el fin de señalar unas normas de conducta en materia de prevención o reducción de la contaminación, siendo su objetivo la salud humana y la protección del ambiente.

## 1.1. Química Sostenible y Química Verde

Aunque la Química Sostenible es también llamada Química Verde, Hutzinger en 1999 [2] enfatizó que estos términos no son totalmente equivalentes. La Química Sostenible es el mantenimiento y continuación del desarrollo ecológico y la Química Verde se centra en el diseño, manufactura y uso de productos y procesos químicos que tienen poco o ningún potencial de contaminación o riesgo ambiental y son factibles económica y tecnológicamente. Actualmente, los principios de la Química Verde descritos por Anastas y Warner [3], constituyen las herramientas para conseguir la Sostenibilidad de un proceso químico [4].

El concepto de la Química Verde fue introducido por Anastas en 1991 y desde entonces se ha convertido en la guía principal para el desarrollo de procesos químicos en todos los sectores de la industria. En general, se compone de 12 principios [5] que se deben adaptar cada vez que un proceso está siendo desarrollado o actualizado, con el fin de asegurar la sostenibilidad y minimizar el impacto ambiental.

## 1.2. Los 12 principios de la Química Verde

1. Prevenir la formación de residuos – Es mejor evitar la producción de residuos que tratar de eliminarlos después de haber sido formados.
2. Maximizar la economía atómica – Los métodos sintéticos deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el producto final.
3. Diseñar procesos químicos menos peligrosos – Siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben ser diseñados para utilizar y generar sustancias que poseen poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Diseñar productos eficaces y seguros – Los productos químicos deben ser diseñados de una manera que mantengan su eficacia al mismo tiempo que reduzcan su toxicidad.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares – El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) se evitará en lo posible y en el caso de que se utilicen deben ser lo más inocuas posibles.

6. Diseñar un proceso con eficiencia energética – Los requerimientos energéticos de los procesos químicos deben ser reconocidos por su impacto económico y medioambiental y deben ser minimizados. Si es posible, los métodos sintéticos deben llevarse a cabo a temperatura y presión ambiental.
7. Utilizar materias primas renovables – La materia prima debe ser preferiblemente renovable en lugar de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Evitar la derivatización innecesaria – Se evitará, siempre que sea posible, la formación de derivados como grupos de protección/desprotección, modificación temporal de los procesos fisicoquímicos puesto que tales procesos requieren reactivos y etapas adicionales que generan residuos.
9. Potenciar la catálisis – Se emplearán catalizadores (lo más selectivos), en lo posible reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos.
10. Generar productos biodegradables – Los productos químicos deben ser diseñados de manera que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.
11. Desarrollar metodologías analíticas que permitan la monitorización del proceso en tiempo real, así como un control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Minimizar los riesgos de accidentes químicos – Se elegirán en los procesos químicos sustancias que minimicen el riesgo de accidentes químicos, como emanaciones, explosiones e incendios.

### **1.3. Medidas de la Química Verde**

Antes del concepto de Química Verde, se había valorado el éxito de una reacción o proceso utilizando casi exclusivamente el concepto de “rendimiento”. Posteriormente, la introducción del concepto de Sostenibilidad y de Química Verde, ha hecho que en los procesos químicos se tengan en cuenta otros parámetros que relacionen la formación de residuos. Así, Trost y col. (1991)

introducen el concepto de Economía Atómica como la cantidad de átomos de los reactivos que son incorporados en el producto [6].

Debido a que la economía atómica no incluye el uso de disolventes y medios de separación, Sheldon (1992) propuso el concepto de “Factor E” que definió como la relación en masa de residuos y productos (o cantidad en kilogramos de subproductos generados por kilogramo de producto obtenido), considerando así, otro parámetro complementario de medición que tiene en cuenta todos los materiales consumidos para obtener el producto final, pero no incorporados en este [7].

El reto de la reducción de residuos depende del tipo de industria. En la Tabla 1 se muestra la cantidad de residuos producidos a partir de diferentes sectores de la industria.

**Tabla 1:** Clasificación de la Industria Química según el Factor E.

Sector industrial	Producción (Tonelada/año)	Factor E (kg Subproductos/kg Productos)
Petroquímica	$10^6 - 10^8$	$< 0.1$
Química a gran escala	$10^4 - 10^6$	1 - 5
Química Fina	$10^2 - 10^4$	5 - 50
Química Farmacéutica	$10 - 10^3$	50 - 100

En particular, la manufactura de productos de Química Fina y farmacéuticos presentan los valores más elevados del Factor E. Por lo tanto, una reacción en la que no se genera residuos tiene un Factor E de 0. En este sentido, no sólo es importante considerar la cantidad de subproductos generados, sino también el tipo, naturaleza, grado de toxicidad de los reactivos que se utilizan y de los desechos finales, teniendo en cuenta que las legislaciones vigentes en países desarrollados son muy exigentes en lo relacionado al vertido de efluentes y residuos sólidos, transporte, almacenamiento, uso de reactivos peligrosos y nocivos para el hombre y el medio ambiente. Con este fin, normalmente se utiliza un factor medioambiental EQ [6] que es el Factor E multiplicado por un valor arbitrario Q que gradúa la agresividad hacia el medio ambiente del reactivo.

$$EQ = \text{Factor } E \times Q$$

Otro factor a tener en cuenta es el factor climático o el Factor C, intro-

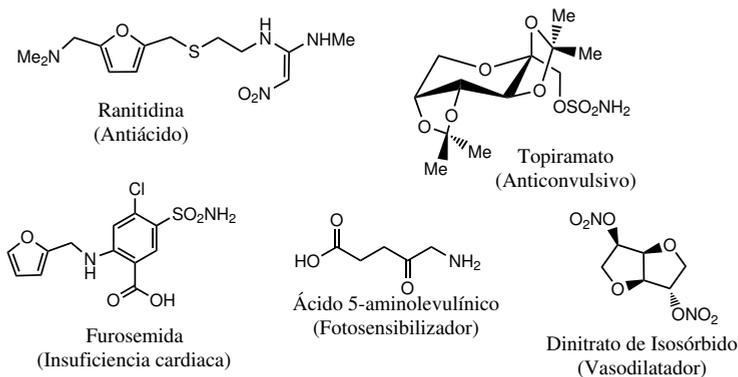
ducido por Christensen (2008) [8] en el cual se relaciona la cantidad de CO<sub>2</sub> producido por producto formado en un proceso químico, proporcionando así, un número que revela su renovabilidad:

$$\text{Factor } C = \frac{\text{CO}_2(\text{kg})}{\text{Producto}(\text{kg})}$$

## 2. Química Fina

La Química Fina se refiere, generalmente, a compuestos de alto valor añadido, ampliamente utilizados en la industria de perfumes, farmacéutica, agroquímica, saborizantes, tensoactivos, etc. [9, 10]. Además, son compuestos orgánicos con estructuras complejas, polifuncionales, que pueden contener heteroátomos, y que a su vez se producen en volúmenes limitados (< 1000 Tm/año) (Tabla 1) [11].

En el Esquema 1 se representan algunos ejemplos de compuestos de Química Fina.



Esquema 1: Productos de Química Fina.

## 3. Procesos multietapa

Como se ha mencionado, debido a la complejidad de muchos compuestos, es necesario desarrollar transformaciones químicas con la mayor selectividad posible contribuyendo así a la disminución de residuos. Esto ha llevado a un

aumento en la investigación y desarrollo de las rutas sintéticas ya conocidas en procesos o reacciones multietapa en las que de forma consecutiva se forman y se rompen enlaces sin necesidad de aislar intermedios, combinando varias etapas con el fin de lograr la complejidad molecular deseada.

En general, la síntesis de compuestos químicos a través de procesos multietapa ahorra tiempo, energía y el uso excesivo de disolventes, productos químicos y catalizadores, lo que conduce finalmente a una reducción de residuos cuando se compara con las síntesis por etapas [12–14].

A medida que el desarrollo de los procesos multietapa ha progresado, se han utilizado diferentes términos para describirlos, tal como dominó, en cascada, tándem, reacción secuencial y *one pot* [15–18].

## 4. Catálisis heterogénea

Uno de los principios de la Química Verde es el empleo de la catálisis como una de las herramientas para lograr sus objetivos. El empleo de catalizadores no solo aumenta la velocidad de una reacción y permite que ésta se pueda llevar a cabo con un menor aporte energético, sino que además el catalizador aumenta la selectividad al producto deseado, disminuyendo así la generación de subproductos con el consiguiente beneficio medioambiental y económico. Aproximadamente el 95 % de los catalizadores heterogéneos empleados en la industria se utilizan en procesos petroquímicos o de refinería y sólo un 3-5 % en la industria de la Química Fina [19]. Aunque en general, la actividad de los catalizadores homogéneos es mayor que la de los catalizadores heterogéneos, la utilización de estos catalizadores sólidos presenta una serie de ventajas como su fácil separación, recuperación, reúso y menor producción de residuos [20]. En el caso de los catalizadores homogéneos, su utilización presenta importantes desventajas como son los problemas asociados con su manejo y seguridad, debido a su corrosividad, además, se requiere una etapa adicional para eliminar el catalizador.

A continuación se describen las características más importantes de los catalizadores utilizados en esta Tesis Doctoral.

### 4.1. Zeolitas

Las zeolitas se definen como silicatos o aluminosilicatos cristalinos microporosos de origen natural o sintético y composición variable, en los cuales su estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados por átomos de oxígeno, formando tetraedros ( $TO_4$ ,  $T = Si$  o  $Al$ ) que comparten sus vértices [21–23]. Estos tetraedros constituyen las unidades estructurales primarias, que al unirse adoptan la forma de distintos poliedros formando así, estructuras secundarias [24] cuya combinación puede dar lugar a una gran variedad de zeolitas con estructuras diferentes.

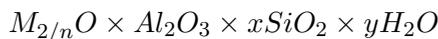
La secuencia regular de estos tetraedros forma una red tridimensional dando lugar a canales (poros) y cavidades, obteniéndose diferentes estructuras cristalinas tanto mono como multidimensionales. Esta porosidad definida por la red cristalina rígida abierta al exterior, permite la difusión a través de los microporos de moléculas más pequeñas que las dimensiones de los microporos.

Las zeolitas se pueden clasificar en función de los microporos como mono, di o tridireccionales y de poro pequeño, medio, grande o extragrande cuando las aberturas de los microporos están constituidos por anillos de ocho, diez, doce o dieciocho átomos de oxígeno, respectivamente (Tabla 2) [25].

**Tabla 2:** Clasificación de zeolitas de acuerdo con su tamaño de poro.

Clasificación de zeolitas	Número de átomos de oxígeno	Tamaño de poro (Å)	Ejemplos de zeolitas
Poro pequeño	8	4	Ferrierita
Poro medio	10	5-5.5	ZSM-5, ZSM-11
Poro grande	12	7-8	Y (tridireccional) Beta (tridireccional) Mordenita (monodireccional)
Poro extragrande	18	> 9	ITQ-54, ITQ-33

La composición química de una zeolita está definida mediante la siguiente fórmula general [25]:



donde  $M$  es generalmente un catión alcalino de valencia  $n$ ,  $x > 2$  e  $y > 1$ .

La posibilidad de obtener nuevas zeolitas sintéticas permite la obtención de nuevas estructuras con sistemas de canales y/o aperturas de poros diferentes,

lo que ha permitido ampliar extraordinariamente el rango de aplicabilidad de las zeolitas.

Además, es posible preparar nuevos materiales de estructura zeolítica llamados zeotipos, como SAPOs (Al, P y Si) y los que no contienen silicio como AIPOs (Al y P), MeAIPOs (con metales como Fe, Mn, Zn), etc.

## 4.2. Propiedades de las zeolitas

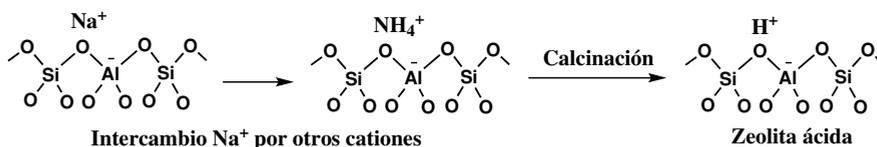
Las zeolitas son los catalizadores más ampliamente utilizados en la industria. La importancia de las zeolitas en diferentes procesos catalíticos radica en sus propiedades, entre las que cabe destacar:

1. Elevada área superficial.
2. Alta capacidad de adsorción.
3. Posibilidad de controlar las propiedades de adsorción, ajustando la hidrofobicidad o la hidrofiliidad de los materiales.
4. Posibilidad de generar centros ácidos en la red cristalina, con distinta fuerza y concentración y poder controlarse para una determinada aplicación.
5. Posibilidad de incorporar en la estructura zeolítica diferentes especies metálicas.
6. Los tamaños de los canales y las cavidades están en el intervalo de dimensiones de muchas moléculas de interés (5-12 Å), además posibilita su aplicación como tamices moleculares en la separación de hidrocarburos y otras moléculas.
7. La especificidad de la estructura porosa hace que estos materiales puedan reconocer moléculas (selectividad de forma de reactivos, productos y/o estados de transición), esta capacidad de acomodar moléculas de un tamaño y forma particular dentro de los poros de su estructura ha conducido a significantes progresos del uso de zeolitas en numerosos procesos.

8. Poseen buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica y pueden regenerarse para su reutilización.

### Naturaleza del catión

El catión de compensación de carga de la red se une a esta mediante un enlace iónico que permite su intercambio por otro catión orgánico o inorgánico, sin que la estructura cristalina sea alterada. Por ejemplo, los cationes alcalinos ( $\text{Na}^+$ ) pueden ser intercambiados por  $\text{NH}_4^+$ , que tras la calcinación de la zeolita da lugar a la eliminación de  $\text{NH}_3$  y la formación de  $\text{H}^+$  ligados a la estructura, obteniéndose de esta forma, una zeolita que posee propiedades ácidas (Esquema 2).



**Esquema 2:** Intercambio de cationes por protones en una zeolita.

### Relación Si/Al

Las zeolitas más utilizadas debido a su estabilidad y propiedades, son las que contienen Al y Si en su red, pero la composición química de la zeolita puede modificarse introduciendo otros iones tales como B, Ga, Fe, Sn, Ge, etc. En algunas estructuras, el contenido en Al se puede regular en un amplio rango por síntesis directa, tal es el caso de la zeolita Beta o ZSM-5. En otros casos, como por ejemplo en la Mordenita y faujasita, la estructura cristaliza únicamente en un rango estrecho y bajo de relaciones Si/Al del gel de síntesis. En estos casos se recurre a tratamientos post-síntesis con el fin de obtener muestras con alta relación Si/Al. Para ello, se realiza una extracción de Al de la red (tratamiento ácido, vapor, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)) o una extracción de Al con un aporte simultáneo de silicio ( $\text{SiCl}_4$  ó  $\text{SiF}_6[\text{NH}_4]_2$ ).

## Influencia de la relación Si/Al

La relación Si/Al en una zeolita determina el contenido de cargas negativas en la red, y por lo tanto, el número de centros ácidos asociados. Además, la densidad de átomos de Al en el interior de los microporos define una mayor o menor polaridad de las cavidades permitiendo así, controlar las propiedades de adsorción (hidrofilicidad-hidrofobicidad del material) [26, 27]. En general, la hidrofobicidad de una zeolita aumenta a medida que disminuye el contenido de Al en la red. Al igual que la estabilidad térmica y química que aumentan con la desaluminización.

El método más utilizado para la caracterización de los centros ácidos de las zeolitas, tanto de tipo Lewis como Brønsted es mediante la espectroscopía infrarroja (IR) utilizando una base, como por ejemplo piridina adsorbida [28, 29]. Esta técnica en combinación con la resonancia magnética nuclear en estado sólido para los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  dan información acerca de la naturaleza, densidad, localización y entorno de estos centros ácidos. Una mayor densidad de cargas negativas está relacionada con un aumento de Al en su estructura cristalina.

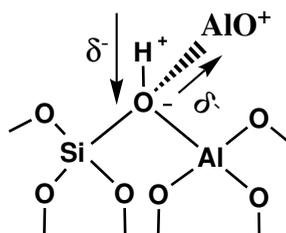
La composición química alrededor de un centro ácido, asociado al Al de la red, es uno de los factores que más afectan a la fortaleza de los mismos [30]. Los centros ácidos Brønsted están asociados a los protones que pertenecen a estructuras puente  $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ , y la fuerza ácida de cada uno de ellos depende de la composición de las esferas de coordinación. Mediante cálculos teóricos se predice una variación en la densidad de carga del protón en función del número de átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación [31] (Esquema 3), de manera que la fuerza ácida de un centro activo aumenta al disminuir el número de Al presentes en su segunda esfera de coordinación (NNN) [32]. Así, una disminución de Al de red produce menor número de centros ácidos totales pero de mayor fuerza ácida.

Además de la acidez tipo Brønsted, las zeolitas poseen acidez tipo Lewis debida a la presencia de Al extrarred (EFAL) en forma de polialuminatos oligoméricos, los cuales se forman por desaluminización de la zeolita mediante un tratamiento térmico o químico. Estas especies de aluminio extrarred pueden influir en la fuerza ácida de los centros Brønsted [33]. El EFAL puede aumentar

la fuerza ácida de los centros Brønsted asociados al aluminio de red por efectos de polarización (Esquema 4).

qH	Centro ácido	n° Al NNN	Si/Al
0.37		3	1 : 1
0.38		2	5 : 3
0.39		1	6 : 2
0.40		0	7 ≥ 1

**Esquema 3:** Variación de la densidad de carga del protón en función del número de Al NNN.



**Esquema 4:** Efectos de polarización del EFAL sobre los centros tipo Brønsted.

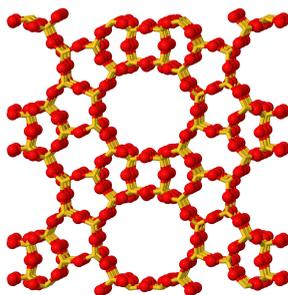
## Parámetros estructurales de las zeolitas

La mayor parte de los centros activos de una zeolita están en el interior de la estructura porosa y por lo tanto, la difusión de los reactivos y la posibilidad de formación de productos está limitada principalmente por las dimensiones de los microporos. Solamente moléculas con dimensiones inferiores a un determinado tamaño pueden entrar en los poros y tener acceso, por tanto, a los centros activos. Este tipo de restricción puede permitir la formación mayoritaria de un determinado producto, que como hemos mencionado anteriormente se denomina “selectividad de forma”, propiedad que muchos autores consideran como el factor principal en la actividad y selectividad de las zeolitas [34].

### Zeolita Beta

La zeolita Beta es un material de gran interés en catálisis debido a que se puede sintetizar con una alta relación Si/Al. Está constituida por un sistema tridireccional de canales de tamaño de poro grande, capaz de generar centros ácidos fuertes [35].

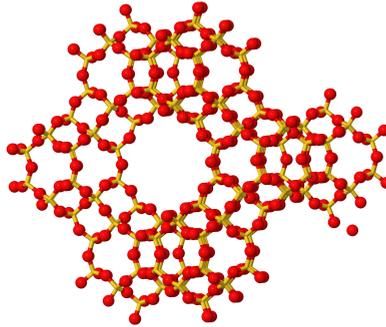
Las zeolitas Beta tienen una estructura tipo BEA que se caracteriza por poseer tres sistemas de canales interconectados de 12 miembros. Dos de ellos son lineales y ortogonales entre sí y de dimensiones  $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ . El tercer sistema de canales no es lineal; está formado por la intersección de los 2 sistemas de canales lineales y tiene dimensiones de  $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$  (Figura 1) [36].



**Figura 1:** Estructura de la zeolita Beta.

### Zeolita Y

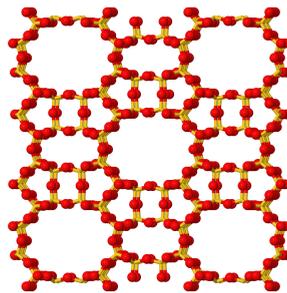
La zeolita Y presenta una estructura de tipo faujasita, constituida por una red tridimensional de poros perpendiculares. Estos poros poseen una apertura de  $7.4 \text{ \AA}$  definida por anillos de 12 miembros, que se entrecruzan dando lugar a cavidades o supercajas de un diámetro mayor de  $12 \text{ \AA}$ . Esta cavidad, está rodeada de 10 cajas tipo sodalita (octaedros truncados) conectados por sus caras hexagonales (Figura 2) [37].



**Figura 2:** Estructura de la zeolita Y.

### Zeolita Mordenita

La Mordenita es una zeolita que posee un sistema de canales de 12 miembros de dimensiones  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ , que se encuentran interconectados entre sí por medio de otro sistema de canales de menor tamaño ( $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$ ) (Figura 3).



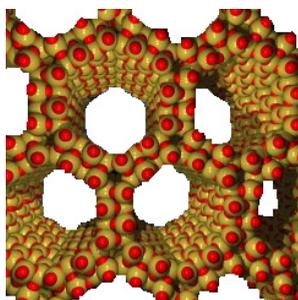
**Figura 3:** Estructura de la zeolita Mordenita.

A pesar de la presencia de dos sistemas de canales diferentes, el pequeño tamaño de uno de ellos hace que sea considerada como una zeolita de un único sistema de canales (monodireccional) [38].

### 4.3. Materiales mesoporosos

En la década de los noventa, la necesidad de disponer de nuevos materiales de mayor tamaño de poro, que permitieran una mejor accesibilidad de moléculas de gran tamaño a sus centros activos, hizo que surgieran una nueva serie de materiales mesoporosos con una distribución de poros ordenados. Entre ellos cabe destacar el material MCM-41, sintetizado por la empresa Mobil (MCM = *Mobile Crystalline Material*) y la Sílice-Alúmina Mesoporosa (SAM) [39, 40], que se caracterizan por poseer gran estabilidad térmica, la relación Si/Al puede ser controlada por síntesis, permiten hacer sustituciones isomórficas en su red y además, es posible ajustar el diámetro de sus canales entre 20-100 Å.

El material mesoporoso más utilizado como catalizador ácido es la MCM-41 (Figura 4). Este material presenta una elevada superficie específica, poros con simetría hexagonal y una distribución unidireccional de poros no interconectados y de poro uniforme [41].



**Figura 4:** Estructura del material mesoporoso MCM-41.

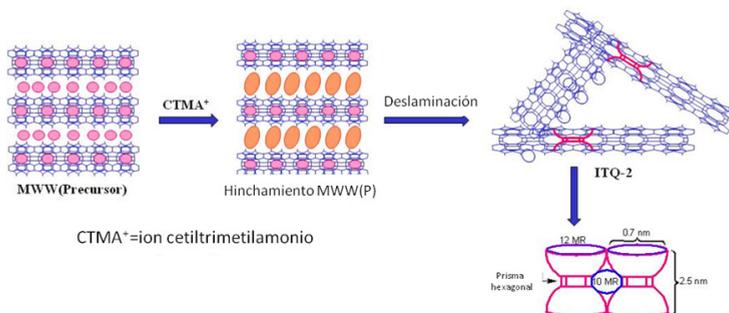
Una desventaja de la MCM-41 es que sus paredes no presentan orden a corta distancia, y sus propiedades se asemejan más a una sílice-alúmina amorfa. Por lo tanto, tiene una acidez mucho más baja respecto a la que presentan las zeolitas.

#### 4.4. Zeolitas deslaminadas

En los últimos años se han preparado materiales denominados zeolitas deslaminadas, estos materiales combinan las ventajas de las zeolitas, es decir, gran fuerza ácida de los centros activos (que puede ser controlada por síntesis), elevada estabilidad térmica y química y además, presentan una gran accesibilidad a los centros activos.

Entre estos materiales, la primera zeolita deslaminada fue la ITQ-2 [42,43]. La síntesis de este material se realiza a partir de un precursor laminar de tipo MWW, que es sometido a una etapa de hinchamiento, tras la cual el material se somete a un proceso de deslaminación por tratamiento con ultrasonidos o agitación vigorosa.

La zeolita deslaminada ITQ-2 se caracteriza por sus láminas individuales de  $\sim 2.5$  nm en forma aleatoria y presenta una gran área superficial externa  $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Las láminas están constituidas por una distribución hexagonal de copas extendiéndose a lo largo de las láminas. Cada copa se compone de dos semi-cavidades formada por anillos de 12 miembros (12 MR) ( $0.7 \text{ nm} \times 0.7 \text{ nm}$ ), conectadas con las copas de la otra cara de la lámina por un doble anillo de 6 MR que las une por su base, definiendo canales sinusoidales de 10 MR (Figura 5).

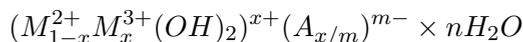


**Figura 5:** Preparación y estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2.

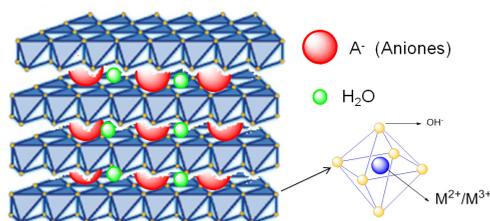
## 5. Catalizadores heterogéneos básicos

### Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares de fórmula general:



Donde  $M^{2+}$  son cationes de metales divalentes (generalmente  $Mg^{2+}$ ) y  $M^{3+}$  cationes trivalentes ( $Al^{3+}$ ), que se localizan en una misma lámina mientras que A son los aniones de compensación (generalmente carbonato), que junto con el agua ocupan el espacio interlaminar (Figura 6). Estos materiales tienen una estructura similar a la de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), donde cada ion  $Mg^{2+}$  está octaédricamente rodeado por seis iones  $OH^-$  y el octaedro diferente comparte bordes para formar infinitas capas. Las capas están apiladas una sobre las otras y se mantienen juntas por interacciones débiles a través de enlaces hidrógeno. Cuando los cationes divalentes  $M^{2+}$  se reemplazan isomórficamente por cationes trivalentes  $M^{3+}$  con similar radio, las capas tipo brucita se cargan positivamente y la neutralidad eléctrica se alcanza mediante aniones de compensación localizados entre las láminas [44–46].



**Figura 6:** Estructura laminar de la hidrotalcita.

Las propiedades de las hidrotalcitas están fuertemente influenciadas por la composición y la naturaleza de los aniones y de los cationes.

### Óxidos mixtos

La calcinación a elevadas temperaturas ( $\sim 450$  °C) de las hidrotalcitas da lugar a óxidos mixtos con propiedades interesantes en catálisis básica ya que poseen elevada área superficial [47], elevada basicidad (tipo Lewis) asociada a

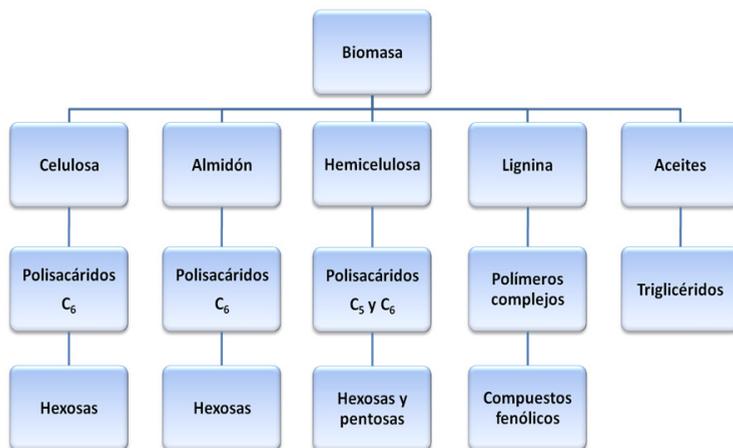


El MgO tiene una estructura de superficie muy defectuosa, situándose en las esquinas, bordes y superficie de los planos, centros básicos asociados a los aniones  $O^{2-}$  cuya fuerza básica depende del número de coordinación, siendo los centros más fuertes aquellos situados en esquinas y bordes de bajo número de coordinación.

## 6. Biomasa y biorrefinería

La biomasa se define como la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos procedentes tanto de la agricultura como de origen animal [49, 50].

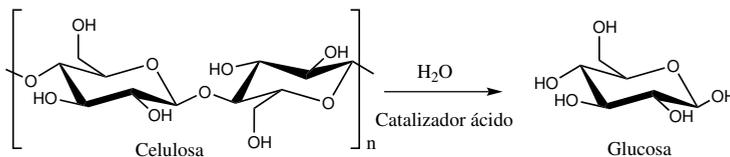
La biomasa vegetal es generada a partir de  $CO_2$  y  $H_2O$  y utiliza la luz solar como fuente de energía para su crecimiento y produce  $O_2$  como subproducto (fotosíntesis). Se estima que la naturaleza produce aproximadamente 170 mil millones de toneladas métricas de biomasa por año, siendo la fracción más interesante para ser empleada como materia prima renovable la biomasa lignocelulósica, la cual está constituida principalmente por polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina (Esquema 5) [51–54].



**Esquema 5:** Principales componentes de la biomasa.

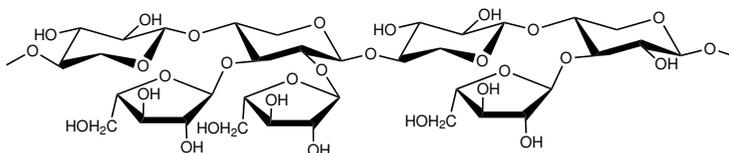
La **celulosa** [55] es un polímero constituido por moléculas de glucosa unidas mediante enlaces glicosídicos tipo  $\beta$ -(1-4), lo que le proporciona una es-

estructura rígida y cristalina. Por hidrólisis ácida se obtiene unidades de glucosa (Esquema 6).



**Esquema 6:** Hidrólisis de celulosa a glucosa.

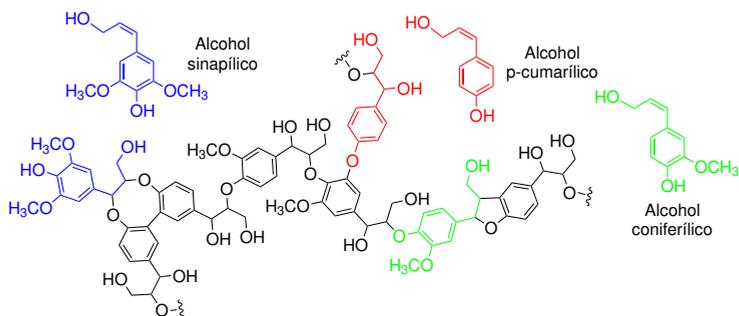
La **hemicelulosa** es un polímero de azúcares de 5 y 6 carbonos (Esquema 7). Es una red polimérica heterogénea, compleja, ramificada y amorfa, basada en pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y ácidos (glucurónico y galacturónico unidos por enlaces glicosídicos  $\beta$ -(1-3),  $\beta$ -(1-4) y  $\beta$ -(1-6)) [56].



**Esquema 7:** Ejemplo de la estructura química de la hemicelulosa: L-arabino-D-xilano.

La **lignina** es un biopolímero de estructura aromática compleja, amorfo, compuesto por fenilpropano metoxilado con estructuras tales como alcohol coniferílico, alcohol sinapílico, y alcohol cumarílico (Esquema 8). Una de las opciones para la utilización de la lignina es quemarla directamente para producir energía en forma de calor y electricidad. Sin embargo, la lignina también puede utilizarse como materia prima para la producción de resinas fenólicas y biocombustibles. Así, han sido estudiados diferentes procesos de pirólisis de la lignina para la obtención de biocombustibles y compuestos aromáticos [57].

En la actualidad los combustibles fósiles son nuestra principal fuente de energía primaria, y satisfacen las tres cuartas partes de la demanda energética mundial. El petróleo es el recurso natural que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo. El 58 % de la energía consumida proviene del petróleo, seguida de la electricidad (20 %), gas natural (16 %),



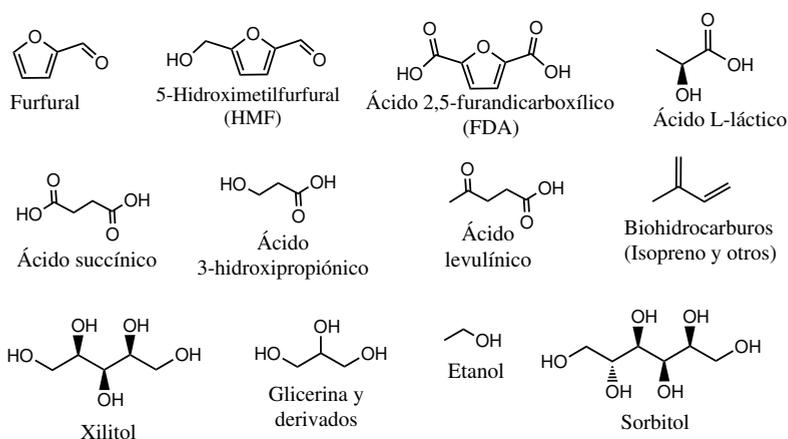
**Esquema 8:** Estructura química de la lignina.

energías renovables (4 %) y el carbón (2 %). Mediante los procesos de refino del petróleo, no solo se generan combustibles, sino además una amplia variedad de productos químicos que contribuyen a aumentar nuestra calidad de vida. La disminución de las reservas de petróleo, combinada con la creciente demanda de petróleo de los países en desarrollo así como los problemas políticos y medioambientales asociados al consumo de combustibles fósiles, está conduciendo a nuestra sociedad a la búsqueda de nuevas fuentes de energía y de productos químicos. Es por ello que en los últimos años se está realizando un intenso esfuerzo en todo el mundo en el campo de la transformación de biomasa como fuente renovable de combustibles y productos químicos que puedan disminuir nuestra dependencia del petróleo [58]. En este contexto, una publicación reciente del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) predice que para el año 2030 el 20 % de los combustibles para transporte y el 25 % de los productos químicos provendrán de la biomasa [59]. De forma similar a las refinerías de petróleo, para el aprovechamiento de la biomasa surge el concepto de Biorrefinería, donde en su forma ideal se produciría de forma integrada energía, combustibles y productos químicos. Sin embargo en la actualidad la mayor parte de la investigación va dirigida al desarrollo de procesos catalíticos para la conversión de la biomasa en biocombustibles [51, 60–63]. Sin embargo, la biomasa tiene un alto potencial como fuente de productos químicos, ya que las moléculas que se pueden obtener de ella ya poseen un alto grado de funcionalización que puede ser aprovechado para transformarlas en productos de mayor valor añadido con menor número de pasos sintéticos que los que se requieren a partir de los alcanos [64–67], por lo que potencialmente pueden

ser producidos a mucho menor coste. Adicionalmente, este tipo de compuestos pueden poseer propiedades únicas, que no suelen tener los compuestos derivados del petróleo como son biodegradabilidad y biocompatibilidad.

Por otra parte, al igual que la gran y compleja industria petroquímica que se encuentra esencialmente basada en un número relativamente limitado de moléculas (benceno, tolueno, xilenos, etileno, propileno, 1,3-butadieno y metanol) que sirven como materiales de partida para la producción de una gran variedad de compuestos químicos, una futura industria química basada en la biomasa deberá partir de una serie de moléculas, denominadas “moléculas plataforma” cuya transformación conducirá no solo a la obtención de una gran variedad de compuestos químicos de mayor valor añadido, sino también a la obtención de biocombustibles. La selección de estas moléculas plataforma fue realizada inicialmente por el Departamento de Energía de EE.UU. en el año 2004 y contemplaba 12 compuestos clave como materiales de partida sobre los que deberían incidir futuras investigaciones para su transformación en biocombustibles y productos químicos [58]. Posteriormente, se ha realizado un considerable progreso en el desarrollo de compuestos bioderivados y se han añadido nuevas moléculas plataforma a la lista inicial.

En el Esquema 9 se presenta algunas de las moléculas plataforma más importantes [68].



**Esquema 9:** Estructura química de moléculas plataforma de gran interés.

En la actualidad se encuentran descritos en literatura una gran variedad de

procesos como deshidrataciones, oxidaciones, hidrogenaciones, hidrogenólisis, isomerizaciones, etc., que pueden conducir a un gran variedad de compuestos químicos [64, 65] partiendo de estas “moléculas plataforma”. Sin embargo, la transformación de estas rutas en una realidad industrial no es un camino fácil, debido a la propia naturaleza de la biomasa, la cual no permite una extrapolación directa de las tecnologías actuales que se utilizan en petroquímica. De hecho, la abundante presencia de oxígeno provoca que las moléculas derivadas de la biomasa sean solubles en agua, de baja volatilidad, altamente reactivas y con tendencia a la descomposición a altas temperaturas. Por lo tanto, los retos en este campo son enormes, ya que mientras que los procesos químicos basados en moléculas provenientes del petróleo están prácticamente optimizados, la industria química basada en bioderivados se encuentra todavía muy por detrás en su desarrollo. Por otra parte, mientras que los procesos biocatalíticos han sido los más utilizados para la transformación de biomasa, comparativamente la utilización de catalizadores heterogéneos ha sido mucho menos estudiada. Sin embargo los catalizadores heterogéneos pueden jugar un papel muy importante en la valorización de biomasa. Algunas de las principales ventajas de la utilización de catalizadores sólidos es que pueden ser reutilizados y no se requieren etapas de neutralización al final de la reacción, lo que evita la formación de residuos. Pero además, los catalizadores heterogéneos son candidatos idóneos para llevar a cabo procesos multietapa [16, 69, 70] particularmente cuando en un proceso se requiere la participación de diferentes centros activos incompatibles. Así, se pueden diseñar catalizadores heterogéneos bi o multifuncionales con centros activos aislados y bien definidos en donde los sitios activos pueden actuar tanto de forma cooperativa (por ejemplo centros ácido-base) o en diferentes etapas dando lugar a un proceso en cascada.

En la actualidad los procesos de transformación de biomasa en compuestos químicos son mucho más costosos económicamente que los procesos convencionales que parten de hidrocarburos por lo que por el momento este tipo de biocompuestos no resultan competitivos frente aquellos que provienen del petróleo. Por lo tanto, un reto importante para los químicos es encontrar nuevas rutas catalíticas para convertir la biomasa en productos químicos a través de procesos económicamente viables. La utilización de catalizadores heterogéneos y particularmente su aplicación en procesos multietapa (en cas-

cada) incide particularmente en el coste de las operaciones de separación lo que contribuye a minimizar el coste del producto final.

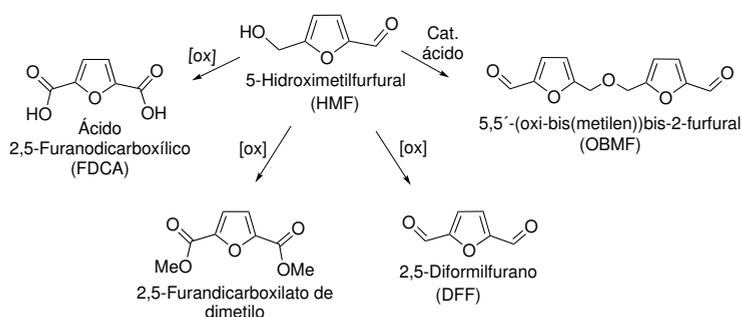
La molécula plataforma seleccionada en esta tesis, el 5-hidroximetilfurfural (HMF), es altamente versátil desde el punto de vista químico y con alto potencial para ser material de partida en la síntesis de una gran diversidad de productos químicos de alto valor añadido. Sin embargo, por el momento, los procesos para su transformación en otros compuestos son relativamente escasos, se llevan a cabo utilizando generalmente catalizadores homogéneos convencionales y en muchos casos se requieren condiciones de reacción severas que conducen a una baja selectividad del producto deseado.

## 7. 5-Hidroximetilfurfural como molécula plataforma

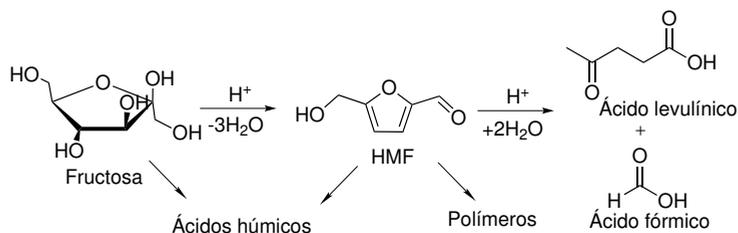
El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una molécula con un alto potencial de demanda industrial debido a su versatilidad, la cual determina su posibilidad de ser convertido en una gran variedad de derivados con múltiples aplicaciones, como por ejemplo productos farmacéuticos, antifúngicos, o precursores de polímeros [64]. De hecho, algunos autores han denominado a la molécula de HMF como el “gigante durmiente”. Sin embargo, la mayoría de transformaciones del HMF se realizan con catalizadores convencionales en fase homogénea [71], mientras que la aplicación de catalizadores heterogéneos es todavía limitada. Como ejemplo, en el Esquema 10 se presentan algunas de las transformaciones de esta molécula en derivados valiosos desde el punto de vista industrial, que han sido llevadas a cabo recientemente por nuestro grupo utilizando catalizadores heterogéneos. Como por ejemplo, la transformación de HMF en 5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural (OBMF) [72], 2,5-diformilfurano (DFF) [73], ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDA) [74] y 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo [75].

El HMF se obtiene por deshidratación de hexosas (glucosa y fructosa) catalizada por ácidos. En cuanto a los diferentes medios de reacción que se pueden utilizar, los procesos en fase acuosa son los más convenientes, primero desde el punto de vista medioambiental y segundo por la alta solubilidad de las hexosas en agua. Sin embargo, en general la obtención de HMF en

medios acuosos conduce a una baja selectividad debido a que en medio ácido el HMF se hidrata generando ácido levulínico y ácido fórmico, además bajo estas condiciones también tienen lugar procesos de autocondensación del HMF que genera materiales poliméricos y ácidos húmicos (Esquema 11). Debido a estos inconvenientes se han utilizado otros medios de reacción basados en disolventes de elevada polaridad como el DMSO [76,77], y la N-metilpirrolidona [78] en la deshidratación de la fructosa que han resultado ser muy efectivos y selectivos a HMF tanto bajo catálisis ácida homogénea como heterogénea [79]. La ventaja de estos disolventes es que evitan la formación de ácido levulínico y ácidos húmicos. Sin embargo, la principal desventaja en la utilización de estos medios es la dificultad en la separación del HMF.



**Esquema 10:** Algunas transformaciones del HMF utilizando catálisis heterogénea.



**Esquema 11:** Obtención de HMF a partir de fructosa.

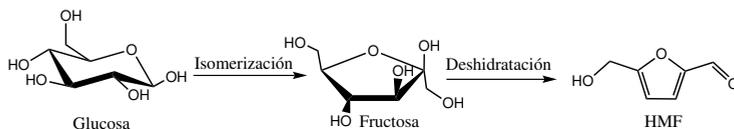
Otro tipo de medios utilizados para la deshidratación de hexosas han sido los sistemas bifásicos agua-disolvente orgánico en presencia de catalizadores ácidos tanto homogéneos [80] como heterogéneos [81–83]. Este tipo de siste-

mas resuelve el problema de la baja solubilidad de los azúcares en disolventes orgánicos mientras que el disolvente orgánico facilita la extracción del HMF del medio acuoso con lo que se evita su degradación. Así, por ejemplo, zeolitas hidrofóbicas (con alta relación Si/Al), han resultado ser catalizadores muy eficientes y selectivos para la deshidratación de fructosa en HMF en medio bifásico formado por agua-metil isobutil cetona [81].

Finalmente, señalar que en los últimos años se han desarrollado nuevos sistemas catalíticos para la deshidratación de hexosas, basados en la utilización de líquidos iónicos combinados con catalizadores ácidos homogéneos [84] o heterogéneos [85] que han mostrado ser muy efectivos. Por ejemplo, la utilización de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio con haluros metálicos tal como cloruro de cromo III, permite deshidratar la fructosa y la glucosa con rendimientos a HMF del 83 y 70 % respectivamente [86]. Sin embargo el principal problema de la utilización de líquidos iónicos como medio de reacción es que se requiere trabajar a concentraciones relativamente bajas de la hexosa de partida (10-20 % m/m) lo que limita la eficacia del proceso. Además, el elevado coste del líquido iónico, la dificultad de su purificación tras su uso, y en algunos casos su sensibilidad a la presencia de humedad u otras impurezas son también limitaciones importantes para su uso industrial.

Por otra parte, el proceso de deshidratación de hexosas a HMF es mucho más eficiente si se parte de la fructosa que de la glucosa, debido a que el paso controlante de la velocidad de deshidratación de glucosa es la enolización del grupo aldehído y la glucosa enoliza en baja proporción. Así, la mayoría de los sistemas catalíticos (homogéneos y heterogéneos) descritos en bibliografía para la obtención de HMF parten de la deshidratación de fructosa. Sin embargo, la glucosa es mucho más abundante y asequible que la fructosa por lo que se prefiere como material de partida para la síntesis de HMF. Es por ello que existe un gran interés en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, que sean altamente efectivos, estables y reutilizables para la producción de HMF a partir de glucosa. Así, por ejemplo, se ha descrito recientemente una nueva estrategia para obtener HMF a partir de glucosa que implica un proceso en cascada que combina dos etapas. La primera etapa es la isomerización de glucosa a fructosa utilizando un catalizador sólido básico (por ejemplo, una hidrotalcita) seguida de la deshidratación de fructosa a HMF en presencia de un catalizador

heterogéneo ácido (una resina sulfónica) obteniéndose rendimientos moderados de HMF (Esquema 12) [87].



**Esquema 12:** Obtención de HMF a partir de glucosa.

Por otra parte, cabe señalar que recientemente se ha descrito que la zeolita Beta con centros de Sn incorporados en la red actúan como ácidos de Lewis altamente activos y selectivos en la isomerización de la glucosa a fructosa en fase acuosa, y utilizando concentraciones de glucosa del 45 % [88].

A pesar de la atractiva funcionalidad del HMF y del gran esfuerzo realizado para encontrar métodos eficientes para su manufactura, la producción a escala industrial del HMF no ha sido posible hasta el momento. Aunque recientemente AVA Biochem ha anunciado la puesta en marcha del primer proceso para la producción a escala comercial de HMF a partir de biomasa [89]. El proceso que está basado en la carbonización hidrotermal (HTC) de lignocelulosa será capaz de producir en una primera fase hasta 20 Tm de HMF al año con varios grados de pureza (hasta del 99%). Por lo tanto, la producción a escala comercial de HMF incrementará definitivamente su potencial como molécula plataforma.

# Bibliografía

- [1] World Commission on Environment Development. *Our Common Future*. Oxford University Press, 1987.
- [2] O. Hutzinger. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 6(3):123, 1999.
- [3] P.T. Anastas, J.C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, 1998.
- [4] J.C. Warner, A.S. Cannon, K.M. Dye. *Environ. Impact Assessment Rev.*, 24(78):775–799, 2004.
- [5] P. Anastas, N. Eghbali. *Chem. Soc. Rev.*, 39:301–312, 2010.
- [6] B.M. Trost. *Science*, 254(5037):1471, 1991.
- [7] R.A. Sheldon. *Green Chem.*, 9:1273–1283, 2007.
- [8] C.H. Christensen, J. Rass-Hansen, C. Marsden, E. Taarning, K. Egeblad. *ChemSusChem*, 1(4):283–289, 2008.
- [9] R.A. Sheldon, J. Dakka. *Catal. Today*, 19(2):215–245, 1994.
- [10] R.A. Sheldon, H. Van Bekkum. *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons, 2008.
- [11] H.U. Blaser. *Catal. Today*, 60(34):161–165, 2000.
- [12] L.F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke. *Domino reactions in organic synthesis*. John Wiley & Sons, 2006.
- [13] K.C. Nicolaou, D.J. Edmonds, P.G. Bulger. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(43):7134–7186, 2006.

- [14] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *RSC Advances*, 2(1):16–58, 2012.
- [15] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.J. Sabater. *ACS Catalysis*, 4(3):870–891, 2014.
- [16] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *ChemSusChem*, 2(6):500–506, 2009.
- [17] D.E. Fogg, E.N. dos Santos. *Coord. Chem. Rev.*, 248(21):2365–2379, 2004.
- [18] L.F. Tietze, U. Beifuss. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 32(2):131–163, 1993.
- [19] W.F. Hoelderich. *Catal. Today*, 62(1):115–130, 2000.
- [20] I.T. Horvath, P.T. Anastas. *Chem. Rev.*, 107(6):2169–2173, 2007.
- [21] R.M. Barrer. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, 1978.
- [22] A. Dyer. *An introduction to zeolite molecular sieves*. Wiley: Chichester, 1988.
- [23] E.M. Flanigen H. van Bekkum J.C. Jansen. Studies in surface science and catalysis. In *Introduction to Zeolite Science and Practice*, volume 58 of *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1991.
- [24] W.M. Meier, D.H. Olson. *Atlas of Zeolite Structure Types, Structure Commission of the International Zeolite Association*. Oxford University Press, 1978.
- [25] J.M. Newsam. *Science*, 231(4742):1093–1099, 1986.
- [26] P.L. Llewellyn, Y. Grillet, J. Rouquerol. *Langmuir*, 10(2):570–575, 1994.
- [27] A. Omega, J.A. van Bokhoven, R. Prins. *J. Phys. Chem. B*, 107(34):8854–8860, 2003.
- [28] A. Corma, C. Rodellas, V. Fornés. *J. Catal.*, 88(2):374–381, 1984.
- [29] A. Corma. *Chem. Rev.*, 95(3):559–614, 1995.
- [30] M. Boronat, A. Corma. *Catal. Lett.*, 145(1):162–172, 2015.

- [31] R.A. Van Santen, G.J. Kramer. *Chem. Rev.*, 95(3):637–660, 1995.
- [32] A. Corma. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(1):63–75, 1997.
- [33] A. Corma, V. Fornés, A. Martínez, F. Melo, O. Pallota. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37:495–503, 1988.
- [34] T.F. Degnan. *J. Catal.*, 216(1):32–46, 2003.
- [35] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. *J. Mater. Chem.*, 8(9):2137–2145, 1998.
- [36] J.F. Haw. *Phys. Chem. Chem. Physics*, 4(22):5431–5441, 2002.
- [37] A. Corma, F.J. Llopis, C. Martínez, G. Sastre, S. Valencia. *J. Catal.*, 268(1):9–17, 2009.
- [38] P. Simoncic, T. Armbruster. *American Mineralogist*, 89(2-3):421–431, 2004.
- [39] J.S. Beck, C.T. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, 1992. US 5108725.
- [40] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(27):10834–10843, 1992.
- [41] A. Corma. *Chem. Rev.*, 97(6):2373–2420, 1997.
- [42] A. Corma, V. Fornés, S.B.C. Pergher, 1997. WO 9717290A1.
- [43] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, T.L. Maesen, J.G. Buglass. *Microporous Mesoporous Mater.*, 38(2):301–309, 2000.
- [44] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari. *Catal. Today*, 11(2):173–301, 1991.
- [45] A. Vaccari. *Catal. Today*, 41(1):53–71, 1998.
- [46] B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs. *Catal. Rev.*, 43(4):443–488, 2001.

- [47] F. Rey, V. Fornés, J.M. Rojo. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88(15):2233–2238, 1992.
- [48] S. Coluccia, A.J. Tench, R.L. Segall. *J. Chem. Soc, Faraday Trans 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 75:1769–1779, 1979.
- [49] C. Perego, D. Bianchi. *J. Chem. Eng.*, 161(3):314–322, 2010.
- [50] C. Perego, A. Bosetti. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1):28–39, 2011.
- [51] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma. *Chem. Rev.*, 106(9):4044–4098, 2006.
- [52] P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, Tapio, D. Y. Murzin. *Catal. Rev.*, 49(3):197–340, 2007.
- [53] P.M. Donate. *Chem. Biolog. Tech. Agriculture*, 1(1):1–8, 2014.
- [54] J.P. Lange. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 1(1):39–48, 2007.
- [55] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(22):3358–3393, 2005.
- [56] G.W. Huber, J.A. Dumesic. *Catal. Today*, 111(1):119–132, 2006.
- [57] J.H. Clark, V. Budarin, F. Deswarte, J.E. Hardy, F.M. Kerton, A.J. Hunt, R. Luque, D.J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodríguez. *Green Chem.*, 8(10):853–860, 2006.
- [58] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones. *Top value added chemicals from biomass. Volume 1. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. 2004.
- [59] Accession No. ADA 436527. *The roadmap for biomass technologies in U.S. Biomass RD Technical advisory Committee, US Department of Energy*. 2002.
- [60] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic. *Science*, 308(5727):1446–1450, 2005.

- [61] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic. *Science*, 327(5969):1110–1114, 2010.
- [62] J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosseink. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49(26):4479–4483, 2010.
- [63] D. Simonetti, J.A. Dumesic. *Catal. Rev.*, 51(3):441–484, 2009.
- [64] A. Corma, S. Iborra, A. Velty. *Chem. Rev.*, 107(6):2411–2502, 2007.
- [65] P. Gallezot. *Chem. Soc. Rev.*, 41(4):1538–1558, 2012.
- [66] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepulveda-Escribano. *Chem. Soc. Rev.*, 40(11):5266–5281, 2011.
- [67] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Green Chem.*, 13(3):520–540, 2011.
- [68] J.J. Bozell, G.R. Petersen. *Green Chem.*, 12(4):539–554, 2010.
- [69] F.X. Felpin, E. Fouquet. *ChemSusChem*, 1(8-9):718–724, 2008.
- [70] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Chem. Rev.*, 111(2):1072–1133, 2010.
- [71] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, A.M. Afonso. *Green Chem.*, 13:754–793, 2011.
- [72] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma. *J. Catal.*, 275(2):236–242, 2010.
- [73] O. Casanova, A. Corma, S. Iborra. *Topics in Catal.*, 52(3):304–314, 2009.
- [74] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma. *ChemSusChem*, 2(12):1138–1144, 2009.
- [75] O. Casanova, A. Corma, S. Iborra. *J. Catal.*, 265(1):109–116, 2009.
- [76] R.M. Musau, R.M. Munavu. *Biomass*, 13(1):67–74, 1987.
- [77] Y. Nakamura, S. Morikawa. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53(12):3705–3706, 1980.
- [78] A. Sanborn, 2006. WO 2006/063220.

- [79] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith. *Catal. Commun.*, 10(13):1771–1775, 2009.
- [80] J.N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic. *Science*, 312(5782):1933–1937, 2006.
- [81] C. Moreau, R. Durand, C. Pourcheron, S. Razigade. *Industrial Crops and Products*, 3(1):85–90, 1994.
- [82] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon. *Appl. Catal. A: General*, 145(1):211–224, 1996.
- [83] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, A.A. Valente. *Molecules*, 15(6):3863–3877, 2010.
- [84] G. Yong, Y. Zhang, J.Y. Ying. *Angew. Chem.*, 120(48):9485–9488, 2008.
- [85] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith Jr. *Green Chem.*, 11(9):1327–1331, 2009.
- [86] H. Zhao, J.E. Holladay, H. Brown, Z.C. Zhang. *Science*, 316(5831):1597–1600, 2007.
- [87] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani. *Chem. Commun.*, (41):6276–6278, 2009.
- [88] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M.E. Davis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(14):6164–6168, 2010.
- [89] Biochem AVA. *First Industrial Production for Renewable 5-HMF.*, <http://www.ava-biochem.com/media/downloads-EN/press-releases/First-Industrial-ProductionFor-Renewable-5-HMF.pdf>, April 2014.

# Objetivos

El objetivo general de esta Tesis Doctoral consiste en la obtención de productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de derivados de la biomasa, particularmente de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), mediante la utilización de catalizadores heterogéneos, teniendo en cuenta los principios de la Química Verde.

De acuerdo a este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

El primer objetivo se centra en el estudio de la preparación de surfactantes aniónicos biodegradables a partir de 5-hidroxiacetilfurfural y alcoholes grasos con catalizadores ácidos heterogéneos. Para ello, se consideran dos rutas:

1. La acetalización del 5-hidroxiacetilfurfural con alcoholes grasos, para dar lugar a precursores de surfactantes aniónicos.
2. La eterificación del grupo hidroximetil del HMF seguida de la oxidación del grupo formil para la obtención de surfactantes aniónicos basados en 5-alcoxiacetilfuroatos.

El segundo objetivo es la obtención selectiva de furanochalconas de interés en la industria farmacéutica, mediante la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenonas utilizando catalizadores heterogéneos con centros básicos.

Por último y continuando con la idea de encontrar nuevas aplicaciones a los compuestos derivados del 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), se estudiará una nueva ruta para la producción de biocombustibles de segunda generación. Esta ruta implica como primer paso la alquilación de hidrocarburos aromáticos con HMF, seguida de un proceso de hidroxigenación. Este proceso conduce a una mezcla de hidrocarburos con excelentes propiedades para ser utilizados como aditivos en combustibles diésel y queroseno.



# Capítulo 1

## Síntesis de surfactantes biodegradables a partir de HMF y alcoholes grasos

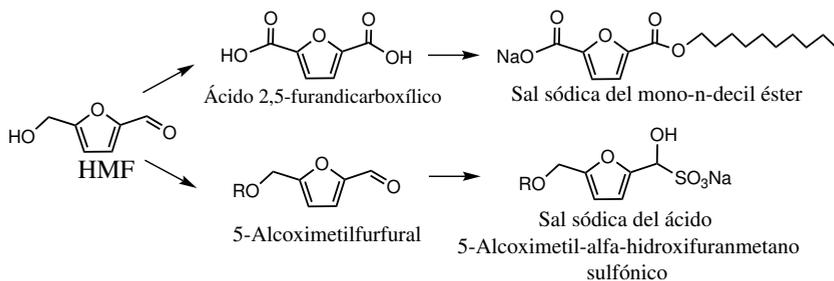
### Introducción

Los surfactantes o tensioactivos son compuestos que se encuentran en una gran variedad de productos de uso cotidiano y se caracterizan por presentar en su estructura una parte no polar (hidrofóbica) y un extremo polar (hidrofílico). Desde su introducción a principios del siglo XX su producción se ha incrementado considerablemente, siendo en la actualidad uno de los productos de mayor volumen de producción. De hecho, se estima que su producción actual es de  $12 \times 10^6$  Tm/año con un crecimiento anual del 3-4% [1,2]. Los agentes surfactantes son usados principalmente como detergentes y en artículos de limpieza, sin embargo también presentan una gran variedad de usos en la industria textil, alimentaria, cosmética, en agricultura y más recientemente en la fractura hidráulica (fracking). Tradicionalmente, los surfactantes se han preparado a partir de grasas y aceites (triglicéridos) o productos derivados del petróleo, siendo estos últimos los más usados constituyendo aproximadamente dos tercios del contenido de carbón del producto final.

Recientemente ha surgido un gran interés por la producción de surfactantes tanto a partir de triglicéridos o grasas vegetales como otras materias

primas renovables como carbohidratos, aminoácidos y ácidos orgánicos. Este interés es debido evidentemente a que las reservas de petróleo son limitadas y es necesario establecer nuevas fuentes alternativas. Además, varios estudios han mostrado que el uso de materias primas renovables reduce significativamente la emisión de CO<sub>2</sub> asociada con el uso y la producción de surfactantes. Por ejemplo, se ha estimado que si en EE.UU. todos los surfactantes obtenidos a partir del petróleo provinieran de materias renovables, las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de su producción y uso disminuirían en más de un 37% [2]. Además otro parámetro a tener en cuenta es su impacto ecológico, sobre todo cuando son utilizados como detergentes. Así por ejemplo, el gran uso de los surfactates alquil benceno sulfonatos de cadena lineal es debido en parte a su biodegradabilidad [3].

Considerando que la biodegradabilidad de los surfactantes puede incluso mejorar si están preparados a partir de materia renovable como la biomasa [3,4] y que han sido descritos diferentes compuestos derivados del HMF como la sal sódica del mono-n-decil éster derivada del ácido 2,5-furandicarboxílico [5] y las sales sódicas del ácido 5-alcoximetil-alfa-hidroxifuranmetano sulfónico [6] como surfactantes aniónicos biodegradables (Esquema 1.1).



**Esquema 1.1:** Estructuras derivadas del HMF considerados surfactantes aniónicos biodegradables.

En este capítulo se presenta el estudio de la preparación de surfactantes aniónicos biodegradables a partir de 5-hidroximetilfurfural y alcoholes grasos. Para ello se han considerado dos rutas:

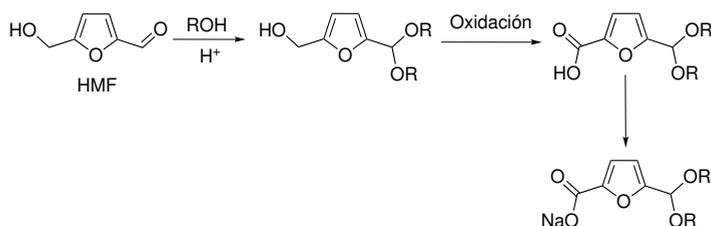
1. La acetalización del HMF con alcoholes grasos, que daría lugar a precursores de surfactantes, los cuales tras la oxidación del grupo hidroximetil

generarían un surfactante aniónico.

2. La eterificación del grupo hidroximetil del HMF seguida de la oxidación del grupo formil, generando también en este caso un surfactante aniónico.

## 1.1. Síntesis de acetales del HMF como precursores de surfactantes aniónicos biodegradables

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, en este capítulo se presenta el estudio de la síntesis de precursores de surfactantes mediante la acetalización selectiva del grupo formil del HMF con alcoholes grasos utilizando zeolitas como catalizadores ácidos. Estos compuestos se pueden transformar en surfactantes después de un proceso de oxidación del grupo hidroximetil para formar un ácido carboxílico o sus sales alcalinas (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2:** Síntesis de compuestos con propiedades surfactantes procedentes del HMF.

La acetalización de grupos carbonilo es una reacción ampliamente utilizada en la industria de perfumes, farmacéutica, etc., que puede ser llevada a cabo por reacción directa de compuestos carbonílicos con alcoholes o por transacetalización de dimetil ó dietil acetales con otros alcoholes en presencia de catalizadores ácidos. Una amplia variedad de catalizadores ácidos heterogéneos, como Montmorillonita y resinas de intercambio iónico [7,8], silicalita de titanio [9], materiales mesoporosos [10,11] y zeolitas [12] han sido utilizados como catalizadores sólidos para realizar las reacciones de acetalización con excelentes resultados.

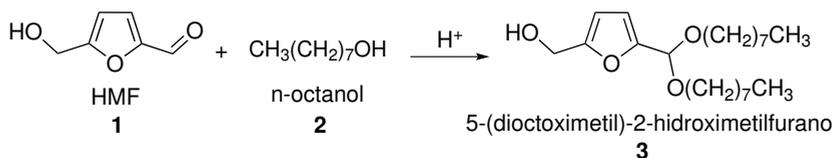
Previamente se ha mostrado que las zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos [13] son catalizadores ácidos adecuados para obtener alquilglucósidos, surfactantes no iónicos, mediante la acetalización selectiva de glucosa con alcoholes grasos. Por lo tanto, se pensó que las zeolitas ácidas podrían ser catalizadores apropiados en la acetalización selectiva del HMF ya que además de presentar las ventajas generalmente asociadas al uso de catalizadores sólidos, las zeolitas pueden ser sintetizadas con diferente estructura cristalina, tamaño de poro, distribución de fuerza ácida y propiedades de adsorción (hidrofobicidad-hidrofilicidad), de manera que se adapten a la demanda de una reacción determinada.

El HMF es una molécula bifuncional que contiene un grupo alcohol y un aldehído, los cuales pueden reaccionar con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos dando lugar a éteres y acetales, respectivamente. Por lo tanto, podría ser interesante diseñar un catalizador sólido para llevar a cabo la reacción directa de eterificación o acetalización de forma selectiva. En este capítulo se mostrará cómo es posible obtener selectivamente acetales del HMF mediante el ajuste de las propiedades de la zeolita como acidez y la polaridad, tanto mediante acetalización directa como por transacetalización.

Finalmente se presentará el diseño de un proceso multietapa o *one pot* que incluye las etapas de acetalización-transacetalización en el mismo reactor, sin necesidad de aislar, ni purificar productos intermedios lo que constituye un beneficio no solo económico, sino también medioambiental.

### 1.1.1. Reacción de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos

En primer lugar se eligió la acetalización del HMF con n-octanol como reacción modelo. Teniendo en cuenta las dimensiones del producto deseado 5-(diocetoximetil)-2-hidroximetilfurano (**3**) (Esquema 1.3), la acetalización del HMF con n-octanol se llevó a cabo en presencia de catalizadores ácidos estructurados micro y mesoporosos, de poro grande como la zeolita tridireccional (Beta) y monodireccional (Mordenita), así como un aluminosilicato mesoporoso (MCM-41) (Tabla 1.1).



**Esquema 1.3:** Síntesis del 5-(dioctoximetil)-2-hidroxitimetilfurano **3** a través de la acetalización del HMF con n-octanol.

Las características más importantes de los catalizadores utilizados en este estudio se muestran en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1:** Principales características fisicoquímicas.

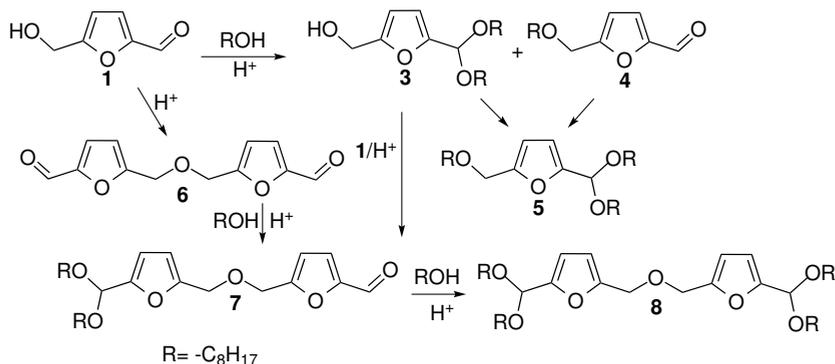
Catalizador	Si/Al	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Acidez (μmoles <sub>piridina</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )					
				150 °C		250 °C		350 °C	
				B	L	B	L	B	L
HBeta	13	602	0.36	65	69	58	56	25	29
0.26NaBeta	13	550	0.35	51	35	41	35	25	28
0.49NaBeta	13	556	0.34	41	28	35	27	23	23
0.58NaBeta	13	572	0.36	40	29	27	24	20	20
1NaBeta	13	556	0.34	33	27	23	21	12	16
1.5NaBeta	13	527	0.35	22	14	15	10	3	9
3.1NaBeta	13	536	0.36	0	0	0	0	0	0
MCM-41	15	1100	0.94	19	62	5	46	4	34
Mordenita	10	550	0.40	67	25	54	25	29	28

Acidez Brønsted y Lewis (μmoles de piridina/g catalizador) a diferentes temperaturas, calculados usando los coeficientes de extinción dados en la referencia [14]. B = Brønsted, L = Lewis

Puesto que las reacciones de acetalización de compuestos carbonilo se llevan a cabo utilizando un exceso de alcohol y a temperatura moderada, la reacción de acetalización del HMF con n-octanol se llevó a cabo con una relación molar n-octanol/HMF de 40 a 65 °C, en presencia de zeolita HBeta y del material mesoporoso MCM-41. Los resultados mostraron altas conversiones del HMF (93 % y 100 %, respectivamente), mientras que cuando se utilizó Mordenita se observó una conversión mucho menor (46 %), lo cual podría ser atribuido al rápido envenenamiento de este catalizador monodireccional debido al bloqueo de los poros por la adsorción de moléculas de reactivos y/o productos. Sin embargo, en todos los casos se observó una mezcla compleja de

productos (Esquema 1.4) siendo el rendimiento del dioctil acetal **3** muy bajo (Tabla 1.2).

Los principales subproductos detectados fueron el éter 5-(octiloximetil) furfural (**4**) y su correspondiente dioctil acetal (**5**). También se detectó el compuesto 5,5'-[oxi-bis(metilen)] bis-(2-furfural) (**6**, OBMF) proveniente de la dimerización del HMF y sus correspondientes mono y bis(dioctil) acetales **7** y **8** (Tabla 1.2).



**Esquema 1.4:** Posibles rutas de formación de **3** y los subproductos obtenidos en la acetalización directa de HMF con n-octanol.

**Tabla 1.2:** Resultados de la acetalización directa del HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos.

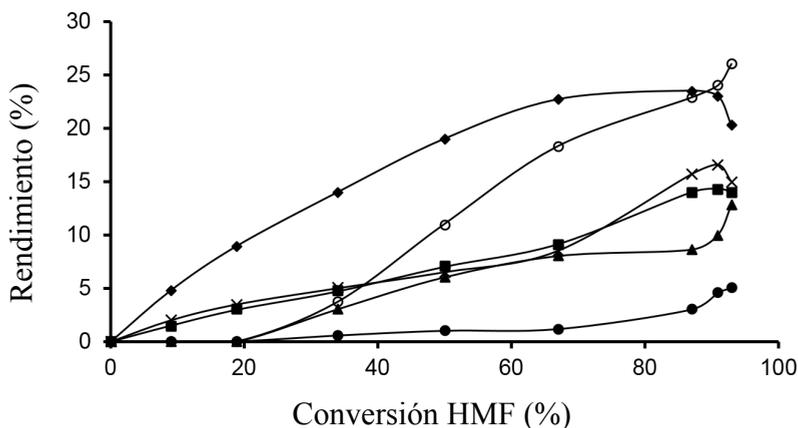
Catalizador	Vel. inicial molmin <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Conversión (%)	Rendimiento (%)						Selectividad <b>3</b> (%)
			<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	
HBeta	0.40	93	14	20	13	15	26	5	15
HBeta <sup>a</sup>	0.12	97	13	17	16	12	33	6	13
Mordenita	0.02	46	5	10	7	7	13	4	11
MCM-41	0.35	100	10	24	16	14	26	10	10
PTSA <sup>b</sup>	158	93	6	14	24	11	31	6	6

Condiciones de reacción: temperatura 65 °C, Octanol/HMF=40, (40% p/p) (51 mg) de HMF, 18 h. <sup>a</sup>TFT (5 mL) como solvente. <sup>b</sup>(0.1% p/p) PTSA respecto a HMF, 3 h de reacción.

Como se muestra en la Figura 1.1, los productos **3**, **4** y **6** tienen un carácter primario, mientras que **5**, **7** y **8** son productos de reacción secundarios. En el medio de reacción no se detectó el octil levulinato, el cual se puede obtener por la apertura del anillo del éter **4** mediante un proceso de hidrólisis en medio

ácido. En el Esquema 1.4 se presentan las diferentes posibles rutas para la formación de los subproductos detectados.

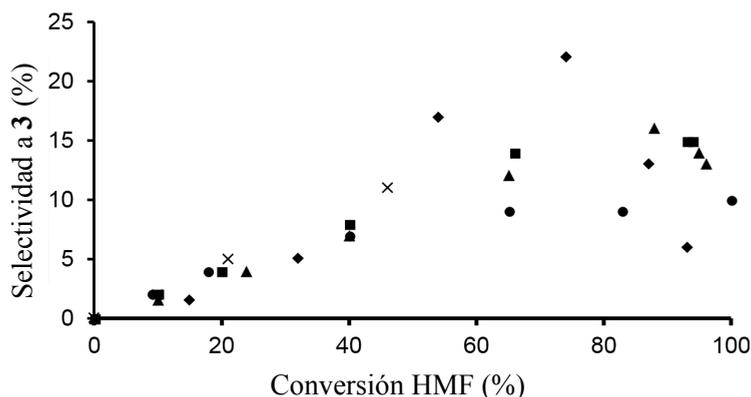
Adicionalmente, se usó trifluorotolueno (TFT) como disolvente de la reacción y no se observó ninguna mejora en la selectividad al dioctil acetal **3** (Tabla 1.2).



**Figura 1.1:** Rendimiento frente a la conversión del HMF para la reacción de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de HBeta: **3** (■), **4** (◆), **5** (▲), **6** (×), **7** (○) **8** (●).

Con objeto de comparación la reacción de acetalización se realizó con el ácido p-toluenosulfónico (PTSA) como catalizador ácido homogéneo y se observó una distribución de productos similar a los obtenidos con la zeolita HBeta y el material mesoporoso MCM-41. Estos resultados indican que bajo estas condiciones de reacción, los centros ácidos fuertes del catalizador homogéneo y los más fuertes de los aluminosilicatos, favorecen principalmente las reacciones competitivas de eterificación del grupo hidroximetil (dando lugar al éter **4**), así como la dimerización del HMF (**6**, OBMF) y sus consecutivas reacciones con n-octanol dando lugar a los productos **7** y **8** (Esquema 1.4).

En la Figura 1.2 se representa la selectividad al dioctil acetal (**3**) frente a la conversión del HMF obtenida con los diferentes catalizadores. Como puede observarse en todos los casos la selectividad al dioctil acetal (**3**) es inferior al 23%.



**Figura 1.2:** Selectividad al dioctil acetal **3** frente a la conversión de HMF para la reacción de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de MCM-41 (●), HBeta (■), PTSA (◆), HBeta (TFT) (▲), Mordenita (×).

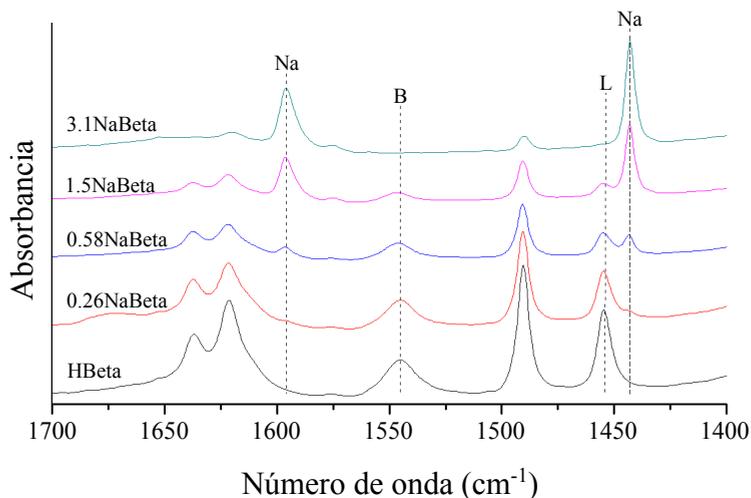
### 1.1.2. Reacción de acetalización del HMF con n-octanol utilizando zeolitas Beta intercambiadas con ion sodio

Puesto que la eterificación de alcoholes es una reacción más demandante de fuerza ácida que la acetalización de compuestos carbonílicos, una forma de incrementar la selectividad del catalizador al dioctil acetal **3**, sería mediante la disminución de la concentración de centros ácidos fuertes en el catalizador.

Una manera de disminuir la concentración de centros ácidos fuertes en la zeolita es mediante el intercambio parcial de los protones por iones  $\text{Na}^+$  en la estructura de la zeolita (NaBeta). Por ello, se prepararon una serie de zeolitas Beta parcialmente intercambiadas con ion sodio, que contenían entre 0.26-3% de sodio en peso (calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$ ). La caracterización de estas muestras se llevó a cabo por espectroscopía IR mediante la técnica de adsorción-desorción de piridina.

En la Figura 1.3 se muestra el IR de piridina adsorbida sobre las muestras Beta con diferentes contenidos de sodio. Así, la banda de adsorción a  $1550\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda de piridina protonada por centros ácidos tipo Brønsted (B) y la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la piridina coordinada con centros ácidos de Lewis (L), mientras que las dos bandas de adsorción a  $1592$  y  $1442\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las interacciones de ion  $\text{Na}^+$  con piridina,

las cuales incrementan su intensidad al aumentar el contenido de Na [15].



**Figura 1.3:** Espectro IR de zeolitas Beta con diferente contenido en ion Na. Las bandas B y L provienen de centros ácidos tipo Brønsted y Lewis determinados por adsorción-desorción de piridina a 150 °C. Las bandas a 1592 y 1442  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la interacción de  $\text{Na}^+$  con piridina.

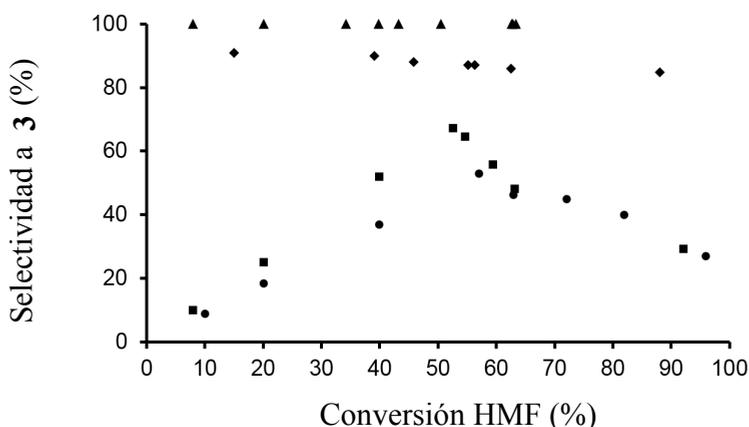
En la Tabla 1.3 se muestran los resultados catalíticos obtenidos en la reacción de acetalización utilizando estos materiales. Los resultados indican que un incremento en el contenido de Na conduce a un aumento de la selectividad al dioctil acetal **3**. Más concretamente, utilizando muestras (NaBeta) con un contenido de Na superior al 1 % en peso, se suprime drásticamente la formación de éteres. Además, cuando todos los centros ácidos de la zeolita están intercambiados por iones  $\text{Na}^+$  (3.1NaBeta, Tabla 1.1), la actividad catalítica queda totalmente suprimida.

Los resultados presentados en la Tabla 1.3 y la Figura 1.4 muestran que la zeolita con un contenido en ion Na de 1.5 % en peso (1.5NaBeta), es un catalizador muy selectivo para llevar a cabo la reacción de acetalización. Sin embargo, la conversión de HMF permanece constante tras 8 h de reacción alcanzándose un rendimiento máximo del dioctil acetal **3** tan solo del 63 % (ver Figura 1.5) que no se modifica con el tiempo de reacción.

**Tabla 1.3:** Resultados de la acetalización directa del HMF con n-octanol en presencia de zeolita Beta con diferente contenido de sodio.

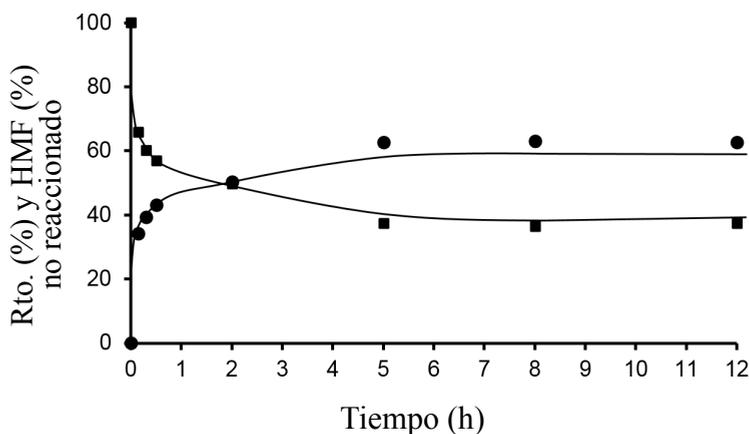
Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento (%)						Selectividad <b>3</b> (%)
		<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	
0.26NaBeta	96	25	24	35	11	0	0	27
0.49NaBeta	92	27	25	28	12	0	0	29
1.0NaBeta	88	76	12	0	0	0	0	85
1.5NaBeta	63	63	0	0	0	0	0	100
3.1NaBeta	0	0	0	0	0	0	0	0

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol, 126 mg), n-octanol (40 mmol), 51 mg de zeolita Beta (40% en peso respecto HMF), 24 h de reacción a 65 °C.

**Figura 1.4:** Selectividad a **3** frente conversión de HMF para la reacción de acetalización de HMF con octanol en presencia de 0.26NaBeta (●), 0.49NaBeta (■), 1.0NaBeta (◆), 1.5NaBeta (▲).

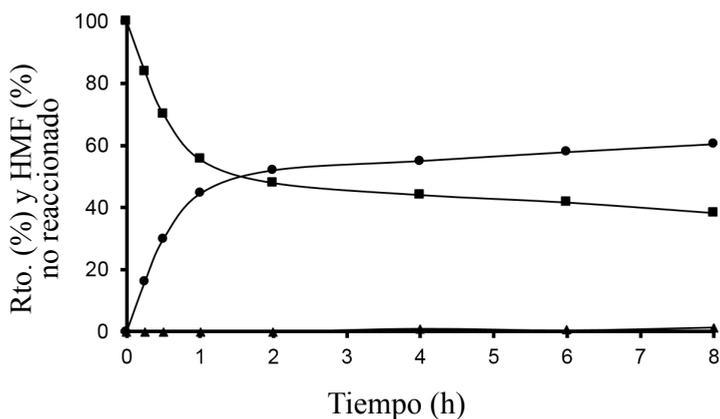
Un comportamiento similar se observó para la zeolita Beta con un contenido en Na de 1%, lo que estaría indicando que ambos catalizadores se desactivan rápidamente. Esta desactivación podría estar asociada a una fuerte adsorción de los productos sobre la superficie del catalizador cuando la reacción se produce a bajas temperaturas. Para confirmar este hecho, después de la reacción de acetalización, la zeolita 1.5NaBeta se analizó por espectroscopía IR. El espectro IR del catalizador mostró una banda ancha de adsorción a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , asociada al grupo hidroxilo y bandas alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones C-H asociadas con la cadena alcánica del n-octanol.

Además, tras la reacción de acetalización con la zeolita 1.5NaBeta, el sólido fue sometido a una extracción sólido-líquido en un equipo Soxhlet, utilizando acetonitrilo como disolvente. El análisis de la fase orgánica (11 % en peso) mediante cromatografía CG-MS reveló que el n-octanol era el único compuesto, mientras que el análisis termogravimétrico del sólido mostró que un 4 % de materia orgánica quedaba todavía retenida sobre el catalizador, después de la extracción con Soxhlet.



**Figura 1.5:** Resultados de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de zeolita 1.5NaBeta. HMF no reaccionado (■), **3** (●).

Después de la extracción sólido-líquido, el catalizador se reutilizó en un segundo ciclo de reacción, observándose que la velocidad inicial de la reacción disminuía ( $0.20 \text{ mol min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) con respecto al catalizador fresco ( $0.43 \text{ mol min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ), mientras que el rendimiento del dióctil acetal **3** se mantuvo constante (60 %) al prolongar el tiempo de reacción (Figura 1.6). Estos resultados confirman que una parte importante de la desactivación del catalizador es reversible y es debida principalmente a la adsorción de n-octanol sobre la superficie del catalizador. Además, la actividad y selectividad al dióctil acetal **3** se recuperaron totalmente cuando el catalizador utilizado se regeneró por calcinación a  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h en presencia de aire.



**Figura 1.6:** Resultados de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de zeolita 1.5NaBeta después de extracción con Soxhlet. HMF no reaccionado (■), **3** (●), **4** (◆).

### 1.1.3. Influencia de la temperatura

Puesto que la adsorción es un proceso exotérmico, la cantidad de reactivos y productos adsorbidos sobre el catalizador podría disminuir llevando a cabo la reacción a una mayor temperatura. Con objeto de estudiar la influencia de la temperatura, la reacción de acetalización se llevó a cabo a la temperatura de 80, 100 y 120 °C, utilizando 1.5NaBeta como catalizador y los resultados se muestran en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4:** Influencia de la temperatura en la acetalización directa del HMF con n-octanol utilizando 1.5NaBeta como catalizador.<sup>a</sup>

T (°C)	Vel. inicial molmin <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Conversión (%)	Rendimiento (%)						Selectividad <b>3</b> (%) <sup>b</sup>
			<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	
65	0.51	63	63	0	0	0	0	0	100
80	0.59	65	60	3	2	0	2	0	92
100	0.74	94	49	17	25	0	2	0	98
120	0.82	99	21	24	52	0	2	0	72

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (1 mmol, 126 mg), n-octanol (40 mmol), 51 mg de 1.5Na-Beta (40 % en peso respecto HMF), 5 h de reacción. <sup>b</sup>Selectividad a **3** al 65 % de conversión de HMF.

Como puede observarse a temperaturas > 100 °C se alcanzó una conversión total del HMF (Tabla 1.4), aunque bajo estas condiciones de reacción, la

selectividad al dioctil acetal **3** disminuyó, debido al aumento de la formación de éteres. De hecho, el mayor producto obtenido a 120 °C fue el acetal éter **5** con un rendimiento del 52 % (Esquema 1.3).

Los resultados obtenidos hasta el momento parecen indicar que con zeolitas, o al menos con la zeolita HBeta, es difícil obtener altos rendimientos del acetal del HMF con alcoholes grasos, incluso si se optimiza la acidez de la zeolita, ya que el n-octanol se adsorbe fuertemente a bajas temperaturas y compite con la adsorción del HMF en los centros activos de la zeolita, lo cual conduce a la desactivación del catalizador.

#### 1.1.4. Influencia del carácter hidrofóbico-hidrofílico de la zeolita Beta en la reacción de acetalización

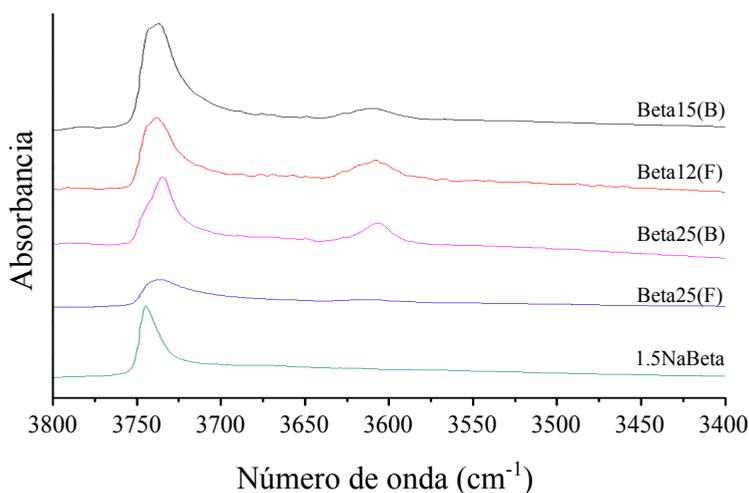
Una manera de modificar la adsorción relativa del HMF y n-octanol sería mediante la modificación de la polaridad superficial de la zeolita, lo cual se puede conseguir mediante la modificación de la relación Si/Al. De hecho, es bien conocido que este parámetro de la zeolita no sólo define el número y la fortaleza de los centros ácidos, sino que también determina las propiedades de adsorción de la zeolita, disminuyendo su polaridad cuando se incrementa la relación Si/Al. Así, las propiedades de adsorción del catalizador pueden ejercer un impacto en la actividad, selectividad y desactivación del catalizador cuando los reactivos y/o productos involucrados en el proceso presentan diferente polaridad [16]. En este caso, el n-octanol es evidentemente menos polar que el HMF o el agua formada durante la reacción de acetalización. Por lo tanto, se podría esperar que la adsorción relativa del HMF y n-octanol se modifique ajustando la polaridad de la zeolita. Por ello, se prepararon dos series de zeolitas Beta con distinta relación Si/Al. En la primera serie, las muestras de zeolita Beta fueron sintetizadas en medio fluoruro (Beta(F)), con diferentes relaciones Si/Al (Si/Al=12, 25 y 50) (Tabla 1.5). Es conocido, que la síntesis en medio fluoruro, en lugar de un medio hidroxilo OH<sup>-</sup>, produce muestras con una menor cantidad de silanoles, lo que conduce a muestras de zeolita Beta con menor polaridad [16].

La segunda serie de zeolitas Beta fue preparada en medio hidroxilo (OH<sup>-</sup>) y con diferentes relaciones Si/Al (12 y 25). El espectro de IR de las muestras (Figura 1.7) confirma que las zeolitas Beta sintetizadas en medio fluoruro pre-

sentan una menor cantidad de silanoles (banda a  $3745\text{ cm}^{-1}$ ), siendo por tanto muestras con mayor hidrofobicidad, mientras que las zeolitas Beta sintetizadas en medio hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) presentan un gran número de silanoles debido a la existencia de defectos en la red cristalina generados durante el proceso de calcinación.

**Tabla 1.5:** Principales características de las zeolitas preparadas en medio hidroxilo (B) y fluoruro (F).

Catalizador	Si/Al	BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ (%)	Brønsted		
				150 °C	250 °C	350 °C
Beta15(B)	15	480	12.0	90	69	45
Beta25(B)	25	465	10.9	44	20	19
Beta12(F)	12	400	11.5	71	58	40
Beta25(F)	25	470	6.8	46	41	27
Beta50(F)	50	475	5.0	33	25	21



**Figura 1.7:** Espectro IR de muestras de zeolitas Beta después del tratamiento a  $400\text{ °C}$  y a vacío. La banda de adsorción a  $3745\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión del OH del grupo silanol.

Los resultados obtenidos con estas muestras en la acetalización del HMF con n-octanol se presentan en la Tabla 1.6. Analizando estos resultados, es de resaltar que independientemente de la naturaleza de la muestra, la zeolita

HBeta presenta una selectividad al dioctil acetal **3** más baja que las muestras de zeolita Beta con menor acidez (NaBeta, Tabla 1.3) y las zeolitas Beta con distintas propiedades de adsorción (Tabla 1.6).

Cuando la acetalización se llevó a cabo utilizando zeolitas Beta sintetizadas en medio  $\text{OH}^-$ , como Beta15(B) y Beta25(B), las cuales poseen gran concentración de grupos silanoles, se obtuvo una mayor selectividad con la zeolita de mayor relación Si/Al (Beta25(B)), lo que indica que se requiere cierto carácter hidrofóbico en el sólido para obtener un buen rendimiento y selectividad al dioctil acetal **3** (ver Figura 1.13 y Figura 1.14 en Anexo).

**Tabla 1.6:** Resultados de la acetalización del HMF con n-octanol utilizando muestras de zeolitas Beta con diferente carácter hidrofóbico-hidrofílico.

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			Selectividad <b>3</b> (%)
			<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	
HBeta	0.5	66	11	18	5	17
	8	93	13	23	11	14
Beta15(B)	0.5	69	67	-	2	97
	8	80	40	18	20	50
Beta25(B)	0.5	70	70	-	-	100
	8	70	67	-	3	96
Beta12(F)	0.5	70	70	-	-	100
	8	75	70	1	4	93
Beta25(F)	0.5	68	66	1	1	97
	8	72	48	12	13	67
Beta50(F)	0.5	57	55	1	1	96
	8	68	35	16	17	52

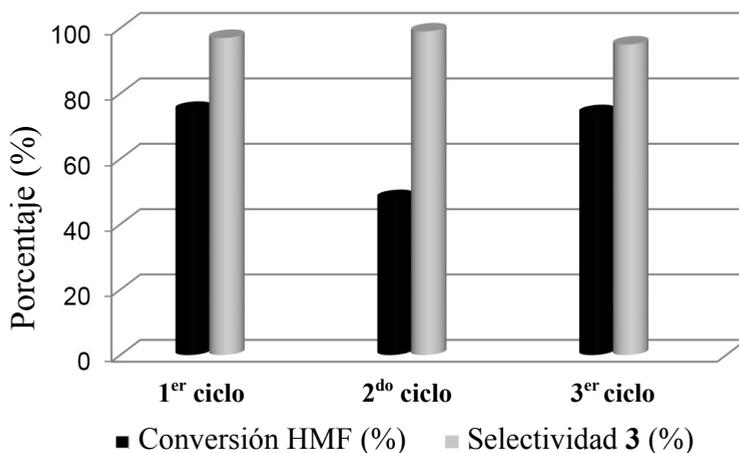
Condiciones de reacción: HMF (1 mmol, 126 mg), n-octanol (40 mmol), 51 mg de catalizador (40 % en peso respecto HMF), 65 °C.

Sin embargo, cuando se utilizaron muestras de zeolitas Beta más hidrofóbicas (Beta(F)), libres de defectos de conectividad, la relación Si/Al de la zeolita óptima se desplazó a valores más bajos. De hecho los resultados mostraron que el catalizador más activo y selectivo era el que presentaba una relación Si/Al de 12 (Tabla 1.6), lo cual indica que a esta relación Si/Al existe un compromiso entre el número de centros ácidos y la polaridad del sólido (ver Figuras 1.15 y 1.16 en Anexo).

Adicionalmente, se llevó a cabo el estudio del reúso de las muestras más activas (Beta25(B) y Beta12(F)) y se observó que ambas mostraban cierta

desactivación durante la reacción, aunque la selectividad al dioctil acetal **3** se mantenía constante. Así por ejemplo, cuando la muestra Beta12(F) se utilizó en un segundo ciclo, se observó que la conversión disminuye del 75 al 50 %. Sin embargo, cuando la muestra se calcinó a 580 °C se restaura totalmente su actividad inicial (3<sup>er</sup> ciclo) (Figura 1.8).

De estos resultados podemos concluir que controlando la acidez y la polaridad del catalizador, así como la temperatura de reacción, es posible dirigir la reacción entre HMF y n-octanol para obtener el dioctil acetal **3** o los éteres **4** y **5**.



**Figura 1.8:** Resultados de la acetalización del HMF con n-octanol en presencia del catalizador Beta12(F) fresco (1<sup>er</sup> ciclo) y la zeolita lavada y filtrada Beta12(F) (2<sup>do</sup> ciclo) y después de calcinación a 580 °C (3<sup>er</sup> ciclo).

Cabe destacar que tanto el acetal **3** como el éter **4** podrían tener aplicación como surfactantes, aunque sus propiedades serían evidentemente diferentes. Por lo tanto, utilizando una zeolita Beta sintetizada con una adecuada acidez y polaridad, podría ser posible maximizar el rendimiento a cualquiera de los dos productos el dioctil acetal **3** o el éter **4**. Sin embargo, a pesar de la elevada relación de n-octanol/HMF utilizada en la acetalización y la optimización de los centros ácidos y la polaridad, no se lograron rendimientos al dioctil acetal **3** superiores al 70 %.



se observa que la dimerización del HMF para dar el compuesto **6** (OBMF) está completamente suprimida (Esquema 1.4).

**Tabla 1.7:** Resultados de la transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol en presencia de zeolitas Beta con diferente contenido en Na.<sup>a</sup>

Catalizador	Conversión <b>9</b> (%)	Rendimiento (%)					Selectividad <b>3</b> (%)
		<b>4</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	Otros <sup>b</sup>	
HBeta	100	13	10	32	44	2	44
0.26NaBeta	100	7	12	17	62	2	62
0.58NaBeta	100	5	9	17	66	3	66
1.5NaBeta	100	0	0	2	95	3	95
1.5NaBeta <sup>c</sup>	100	0	0	2	95	3	95
1.5NaBeta(F)	100	0	0	2	95	3	95
3.1NaBeta <sup>d</sup>	9	1	0	6	1	1	7

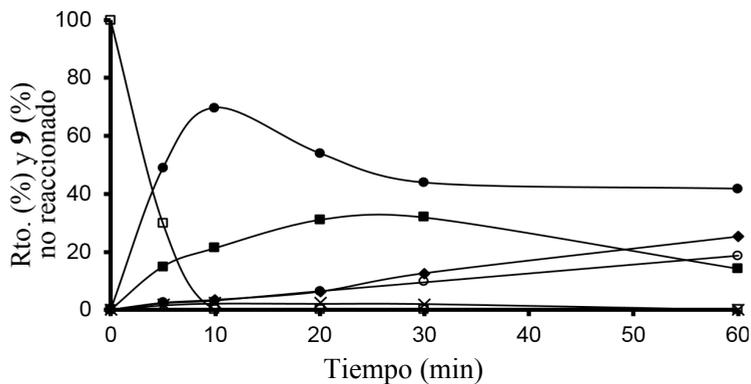
<sup>a</sup>Condiciones de reacción: relación molar **9**:octanol de 1:3.7, catalizador 15 % en peso (26 mg) a 65 °C y 30 min de reacción, usando un aparato Dean-Stark y un flujo de nitrógeno. <sup>b</sup>Se observó el octil éter de **9**. <sup>c</sup>n-octanol secado previamente. <sup>d</sup>24 h de reacción.

En las Figuras 1.9 y 1.10 se muestran las curvas cinéticas para las zeolitas HBeta y 1.5NaBeta. En presencia de la zeolita HBeta (Figura 1.9), se observa que el dioctil acetal **3** alcanza una concentración máxima que disminuye con el tiempo para dar lugar al acetal-éter **5**, mientras que no se descarta una posible hidrólisis de **3** para dar lugar a HMF (Esquema 1.6).

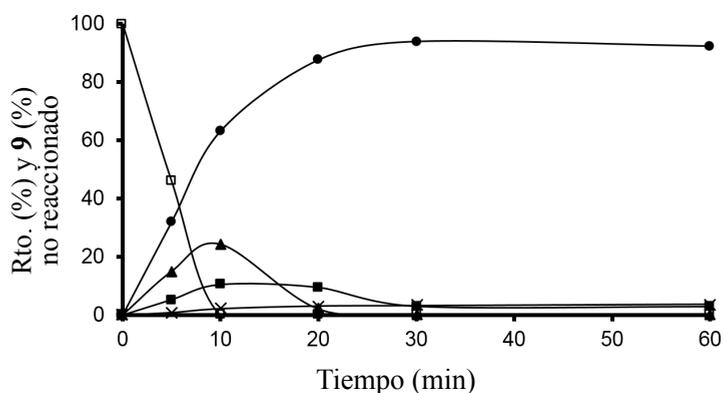
De hecho, la hidrólisis del dimetil acetal **9** da lugar a HMF, que tras una posterior eterificación con el alcohol graso se convierte en el éter **4**. La formación del HMF puede ser explicada por la presencia de agua liberada durante la reacción de eterificación, así como del agua remanente en la zeolita. De hecho, el contenido de agua de la zeolita HBeta determinada después del proceso de activación al que es sometida antes de reacción resultó ser de 12.5 % en peso.

Cuando la reacción se realizó en presencia de 1.5NaBeta se observó un comportamiento cinético diferente (Figura 1.10). La zeolita 1.5NaBeta cataliza la transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol para dar el intermedio metil octil acetal **11**, el cual reacciona con otra molécula de n-octanol para dar lugar al dioctil acetal **3** (Esquema 1.6). Es de resaltar que las reacciones secundarias fueron minimizadas como consecuencia de la baja acidez que presenta este catalizador (Tabla 1.1). En este caso, la formación del HMF es

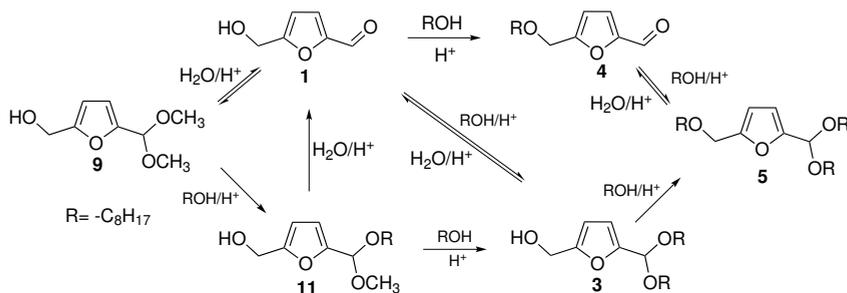
atribuida principalmente al agua residual presente en la zeolita 1.5NaBeta que resultó ser de un 10% en peso. Además se observó que la velocidad de formación del HMF fue aproximadamente dos veces más baja que utilizando la zeolita HBeta y su concentración fue considerablemente inferior en el medio de reacción (Tabla 1.7).



**Figura 1.9:** Rendimiento frente al tiempo para la reacción de transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol en presencia de HBeta: **9** no reaccionado (□), HMF (■), **5** (○), **3** (●), **4** (◆), otros (×).



**Figura 1.10:** Rendimiento frente al tiempo para la reacción de transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol en presencia de zeolita 1.5NaBeta: **9** no reaccionado (□), HMF (■), **3** (●), **11** (▲), otros (×).



**Esquema 1.6:** Rutas para la formación del dioctil acetal **3** y subproductos a través de la transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol.

Estos resultados indican que la presencia de centros ácidos fuertes en el catalizador HBeta es también perjudicial para la reacción de transacetalización ya que catalizan la hidrólisis del dimetil acetal **9**. Para evitar este proceso de hidrólisis, se realizó un experimento que consistió en adicionar n-octanol previamente secado con tamiz molecular, en presencia de la zeolita 1.5NaBeta. En este caso, la velocidad de formación del HMF fue un orden de magnitud inferior que cuando se utilizó el n-octanol sin secar, aunque a los 30 min de reacción, la concentración de HMF fue prácticamente la misma (Tabla 1.7).

Con el fin de reducir la hidrólisis competitiva de los acetales se pensó en utilizar un catalizador con un mayor carácter hidrófobo, el cual podría adsorber menor cantidad de agua (Tabla 1.5). Por ello se preparó en medio fluoruro, una zeolita Beta hidrófoba con una relación Si/Al = 12 la cual se intercambió con Na (1.5 % en peso) (1.5NaBeta-F). Los resultados obtenidos con este material mostraron que efectivamente la velocidad de formación de HMF disminuye un orden de magnitud, aunque el resultado final en términos de conversión y selectividad al acetal **3** fue similar al de la muestra 1.5NaBeta (ver Tabla 1.7).

De los datos obtenidos se puede concluir que, controlando adecuadamente las propiedades del catalizador y las condiciones de reacción en la transacetalización entre el dimetil acetal **9** y n-octanol, se puede obtener un alto rendimiento (95 %) y selectividad (95 %) al dioctil acetal **3** (Tabla 1.7).

### 1.1.6. Reacción de transacetalización mediante un proceso multietapa

Los resultados presentados anteriormente muestran que la zeolita 1.5NaBeta es capaz de catalizar eficiente y selectivamente ambas reacciones, la acetalización del HMF con MeOH para obtener el dimetil acetal **9** y la posterior transacetalización de **9** con n-octanol para dar el dioctil acetal **3**. Teniendo en cuenta estos resultados, se pensó que sería de mucho interés diseñar un proceso multietapa o *one pot* en el que ambas reacciones (acetalización con MeOH y transacetalización con octanol) ocurrieran en el mismo reactor. Para ello, primero se hizo reaccionar el HMF con MeOH en presencia de la zeolita 1.5NaBeta a 65 °C durante 2.5 h hasta alcanzar el rendimiento máximo del dimetil acetal **9** (100 % conversión de HMF con una selectividad del 99 %). A continuación, se agregó a la mezcla n-octanol con una relación molar **9**/n-octanol de 1:3.7 y desplazando el MeOH de la suspensión mediante una corriente de N<sub>2</sub>. En la Tabla 1.8 se muestra los resultados obtenidos y se comparan con la zeolita HBeta que presenta una mayor acidez (Tabla 1.1).

**Tabla 1.8:** Resultados del proceso multietapa o *one pot* para la formación del dioctil acetal **3** en presencia de los catalizadores HBeta y 1.5NaBeta.<sup>a</sup>

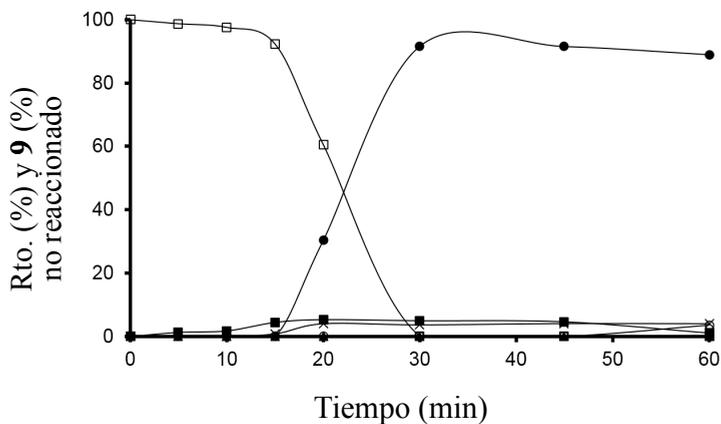
Catalizador	Paso 2 (%)					
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	HMF	Otros <sup>b</sup>	Selectividad <sup>c</sup> (%)
1.5NaBeta	95	0	0	2	3	95 (30 min)
	90	3	4	1	3	90 (60 min)
HBeta <sup>d</sup>	45	7	8	35	5	45 (30 min)
	47	11	28	10	4	47 (60 min)

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: Paso 1, HMF (1 mmol), MeOH (5 mL, 123 mmol), 1.5NaBeta (26 mg) a 65 °C, 2.5 h con un aparato Dean-Stark; paso 2, octanol (3.7 mmol) a 65 °C y 30 min. <sup>b</sup>Otros es el octil éter de **9**. <sup>c</sup>Selectividad a **3** es calculada como el rendimiento de **3** dividido por la conversión de **9**. <sup>d</sup>15 min de tiempo de reacción durante el paso 1.

Como puede observarse la zeolita 1.5NaBeta es capaz de llevar a cabo eficientemente el proceso *one pot* consiguiendo un rendimiento del 95 % del dioctil acetal **3** en tan solo 30 min de reacción. Aunque si el tiempo de reacción se prolonga (1 h), se observa una leve disminución de la selectividad debido a

la formación del producto **4** (3%) y el producto **5** en pequeñas proporciones (4%). Es de destacar que cuando la reacción *one pot* se llevó a cabo con la zeolita HBeta que muestra una mayor acidez, la selectividad del dioctil acetal **3** no superó el 47% (Tabla 1.8).

En la Figura 1.11 se presenta la evolución de los reactivos y productos con el tiempo. Como puede observarse al inicio de la reacción existe un periodo de inducción en el que la velocidad de desaparición del dimetil acetal **9** es muy lenta y no se forma el dioctil acetal **3**, mientras que solo se detecta el HMF. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta el procedimiento experimental. Así, al iniciarse la reacción, el exceso de MeOH empleado en la primera etapa permanece en el medio de reacción actuando como disolvente y reactivo, lo que desplaza el equilibrio hacia la formación del dimetil acetal **9**. A medida que se elimina el MeOH, tiene lugar la transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol con una elevada velocidad de reacción, lográndose un máximo rendimiento (95%) y selectividad (95%) al dioctil acetal **3** después de 30 min de reacción.

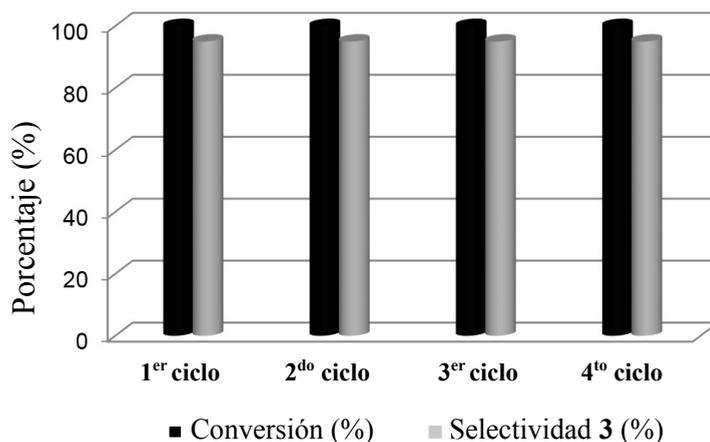


**Figura 1.11:** Formación del dioctil acetal **3** mediante un proceso multietapa en presencia de 1.5NaBeta como catalizador: **9** no reaccionado (□), HMF (■), **5** (○), **3** (●), **4** (◆), otros (×).

### 1.1.7. Reciclado del catalizador en el proceso multietapa

Para estudiar el reciclado del catalizador, la muestra 1.5NaBeta se empleó en varios ciclos consecutivos de reacción. Así, después de la reacción, el catalizador se recuperó por filtración, se lavó exhaustivamente con acetona y se secó a vacío. La muestra así tratada se utilizó en un segundo ciclo.

En la Figura 1.12 se muestra que tanto la actividad del catalizador como la selectividad al dioctil acetal **3** se mantienen constantes al menos en los cuatro ciclos consecutivos estudiados.



**Figura 1.12:** Reúsos del catalizador 1.5NaBeta en la reacción de formación del dioctil acetal **3** mediante un proceso *one pot*.

### 1.1.8. Síntesis de diferentes dialquil acetales en un proceso multietapa

Finalmente, el proceso multietapa de formación de dimetil acetal y tran-sacetalización se extendió a otros alcoholes alifáticos. Es conocido que una propiedad importante de las moléculas que actúan como surfactantes es su biodegradabilidad, la cual está relacionada con la longitud y las ramificaciones en la cadena alcánica del alcohol. Por ello, se seleccionaron alcoholes de cadena alcánica lineal (entre C<sub>6</sub> y C<sub>12</sub>) para obtener los correspondientes dialquil acetales en una reacción *one pot*. Los resultados obtenidos muestran una aplicabilidad general de la zeolita 1.5NaBeta como catalizador y un procedi-

miento eficaz para obtener moléculas precursoras con propiedades surfactantes (Tabla 1.9).

**Tabla 1.9:** Resultados de la síntesis de dialquil acetales del HMF mediante un proceso *one pot* utilizando zeolita 1.5NaBeta como catalizador.

Alcohol	Tiempo (h)	Conversión de <b>9</b> (%)	Rendimiento de dialquil acetal (%)	Selectividad a dialquil acetal (%)
n-Hexanol	0.5	100	98	99
n-Octanol	0.5	100	95	98
n-Decanol	2	93	90	97
n-Dodecanol	2	90	87	96

Condiciones de reacción: Paso 1, HMF (1 mmol), MeOH (5 mL, 123 mmol), 1.5NaBeta (26 mg) a 65 °C, 2.5 h; paso 2, alcohol (3.7 mmol) a 65 °C.

### 1.1.9. Conclusiones

Se ha mostrado que es posible obtener moléculas precursoras de surfactantes derivadas de HMF y alcoholes grasos con excelentes rendimientos utilizando zeolita Beta como catalizador ácido heterogéneo.

Se ha mostrado en la reacción de acetalización de HMF con octanol que controlando la acidez y polaridad de la zeolita, así como la temperatura de reacción es posible modificar la selectividad al producto deseado.

El control de la acidez de la zeolita Beta se ha realizado introduciendo diferentes cantidades de Na en la zeolita por intercambio iónico, resultando la zeolita Beta con un contenido del 1.5 % de Na (1.5NaBeta) el catalizador más selectivo al dioctil acetal.

El estudio de la influencia de la relación Si/Al de la zeolita Beta en la reacción de acetalización de HMF con octanol, mostró que existe un compromiso entre el número de centros ácidos del material y las propiedades de adsorción que proporciona la mayor selectividad al producto deseado.

La zeolita Beta intercambiada con Na (1.5NaBeta) es capaz de catalizar selectivamente la reacción de transacetalización entre el dimetil acetal del HMF y el octanol alcanzando conversiones prácticamente totales de HMF con una selectividad al dioctil acetal del 95 %.

Además, la zeolita 1.5NaBeta ha resultado ser un catalizador activo, altamente selectivo y reutilizable para llevar a cabo la obtención de dialquil

acetales a través de un proceso multietapa que implica como primer paso la acetalización del HMF con metanol seguida de la transacetalización con un alcohol graso.

Finalmente, este protocolo ha sido utilizado para obtener una variedad de precursores de surfactantes derivados de HMF y alcoholes grasos con excelentes rendimientos.

### 1.1.10. Sección experimental

#### Preparación y caracterización de catalizadores

Las muestras de zeolitas HBeta (CP811) y 0.58NaBeta (CP806) (Si/Al=12), Mordenita (CBV 20A)(Si/Al=10) fueron suministradas por PQ Zeolites B.V. Antes de ser utilizadas en reacción los sólidos fueron calcinados a 580 °C durante 3 h. El aluminosilicato mesoporoso MCM-41 (Si/Al=15), con un diámetro de poro de 3.5 nm, se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [17].

#### Zeolitas Beta intercambiadas con sodio

Las zeolitas Beta intercambiadas con Na (0.26NaBeta, 0.49NaBeta, 1.0NaBeta, 1.5NaBeta y 3.0NaBeta, (en las cuales el número indica el porcentaje de Na en peso), se prepararon por impregnación de la zeolita HBeta comercial con disoluciones acuosas de CH<sub>3</sub>COONa de distinta concentración. Posteriormente las muestras se secaron a 100 °C durante 12 h y transcurrido este tiempo se calcinaron a 580 °C durante 3 h. El contenido de Na de las muestras se determinó por análisis químico utilizando un espectrómetro de emisión óptico acoplado a una fuente de plasma de inducción ICP (Varian 715-ES). Para llevar a cabo el análisis químico se procedió a la disgregación de los sólidos en una disolución de HNO<sub>3</sub>/HF.

#### Zeolitas Beta hidrófobas e hidrófilas

Las muestras de zeolitas Beta con distinta relación Si/Al se prepararon en medio fluoruro y en medio hidroxilo, siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [18].

### 1.1.11. Procedimientos de reacción

#### Reacción de acetalización directa del HMF con n-octanol

El catalizador (51 mg) se activó *in situ* en un reactor de vidrio cerrado por calentamiento del sólido a 200 °C a una presión de 1 mmHg durante 2 h. El sistema se enfrió a temperatura ambiente y se le añadió una mezcla de HMF y n-octanol (con una relación molar 1:40). La suspensión se calentó a la temperatura deseada, introduciendo el reactor en un baño de silicona y se mantuvo bajo agitación magnética. El curso de la reacción se siguió tomando muestras periódicamente, que se diluyeron con acetona, se separaron del catalizador por centrifugación para ser analizados por CG. Al finalizar la reacción, el crudo se filtró y el catalizador se sometió a una extracción en continuo sólido-líquido con acetonitrilo utilizando un Soxhlet. Después de eliminar el disolvente, el residuo se pesó y analizó por CG-MS. En todos los casos, el material recuperado procedente de la fase orgánica y de la extracción del sólido representó más del 90 % de la masa inicial.

Los productos de la disolución se analizaron mediante un espectrofotómetro de masas conectado a una columna de cromatografía (CG-MS) y la conversión del HMF y los rendimientos de los diferentes compuestos se determinaron utilizando un cromatógrafo de gases (CG). En todas las muestras se utilizó hexadecano como patrón externo.

#### Síntesis del 5-(dimetoximetil)-2-hidroximetilfurano (9)

Una disolución formada por HMF (500 mg) y MeOH (28 mL) se calentó a 65 °C. A continuación se le añadió la zeolita 1.5NaBeta (100 mg) previamente activada. La mezcla de reacción, se mantuvo bajo agitación magnética y a la misma temperatura durante 2.5 h. Después de este tiempo el sistema se enfrió y el catalizador se filtró. La fase orgánica se evaporó a sequedad obteniéndose un líquido denso de color amarillo. El análisis de la muestra por CG-MS indicó que se trataba del dimetil acetal **9**. El rendimiento del producto **9** fue del 99 %, por lo que se utilizó en posteriores reacciones sin ninguna purificación.

### Reacción de transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol

La reacción de transacetalización del dimetil acetal **9** con n-octanol se llevó a cabo en un reactor de vidrio sumergido en un baño de silicona termostatisado, equipado con un agitador magnético, un condensador de reflujo y un dispositivo Dean-Stark bajo un flujo de N<sub>2</sub>. Antes de la reacción, el catalizador (26 mg) se activó *in situ* como se ha descrito anteriormente. Después de la activación del sólido, se le añadió una disolución del dimetil acetal **9** (1 mmol) y n-octanol (3.7 mmol). La suspensión formada se calentó a 65 °C y se mantuvo bajo agitación magnética el tiempo requerido. Durante el transcurso de la reacción se tomaron muestras periódicamente que se analizaron por CG y CG-MS.

### Reacción multietapa

Una disolución formada por HMF (1 mmol) y MeOH (5 mL, 125 mmol) se añadió a un matraz que contenía el catalizador (26 mg) previamente activado. El matraz sumergido en un baño de silicona estaba equipado con un sistema de agitación magnética, un condensador de reflujo y un dispositivo Dean-Stark. La mezcla se mantuvo a la temperatura de 65 °C y bajo agitación magnética durante 2.5 h. Durante el primer paso, se obtuvo el dimetil acetal **9** con un rendimiento  $\geq 99\%$  de acuerdo con el análisis de CG. Después de este tiempo se le añadió a la suspensión 3.7 mmol del alcohol graso, manteniendo la reacción a la misma temperatura. Para facilitar la destilación del MeOH, la suspensión se burbujeó con una corriente de N<sub>2</sub> con un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>. Las muestras se tomaron a intervalos regulares de tiempo y se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases (CG) Varian 3900 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP-5 (5% fenil metil silicona reticulada 30 m × 0.25 μm × 0.25 mm).

El análisis para identificación de los productos se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro, conectado a una columna de CG (CG-MS). El aparato utilizado fue un espectrómetro de masas Agilent 5973 equipado con un detector selectivo de masas 6980.

## Reusabilidad del catalizador

Después de cada reacción, la zeolita 1.5NaBeta se recuperó por filtración a vacío y se lavó con acetona. Antes de cada reuso, la muestra 1.5NaBeta se activó a 200 °C, a presión de 1 mmHg durante 2 h.

## Cuantificación mediante cromatografía

Las áreas cromatográficas determinadas por las señales del detector FID se corrigieron con factores de respuesta de cada componente, calibrados a partir de mezclas de reactivos puros de concentración conocida, mediante el uso de las áreas corregidas con los factores de respuesta de cada especie es posible calcular la concentración de cada componente en la mezcla.

$$n_i = \frac{A_i \times n_P}{A_P \times R_i}$$

donde,  $n_i$ = número de moles del componente  $i$

$A_i$ = área cromatográfica del componente  $i$

$n_P$ = número de moles del patrón

$A_P$ = área cromatográfica del patrón

$R_i$ = factor de respuesta del componente  $i$

De esta manera, una vez conocido el número de moles iniciales del sustrato  $n_{r,0}$  y el número de moles de sustrato a un tiempo  $t$   $n_{r,t}$ , la conversión del sustrato a un tiempo determinado se calcula como:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{n_{r,0} - n_{r,t}}{n_{r,0}} \times 100$$

La selectividad a los productos de reacción a un tiempo dado se define como:

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{n_{p,t}}{n_{r,0} - n_{r,t}} \times 100$$

donde,  $n_p$ = número de moles de un determinado producto a un tiempo  $t$ .

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Conversión (\%)} \times \text{Selectividad (\%)}}{100}$$

La velocidad de reacción ( $r$ ) se calculó a partir de la pendiente de la representación del rendimiento frente al tiempo de reacción, para rendimientos siempre inferiores al 20 %.

### Características espectroscópicas de los productos de reacción

Los productos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna utilizando hexano-acetato de etilo.

Las características espectroscópicas de los diferentes productos se muestran a continuación.

#### 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.56 (s, 1H), 7.21(d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 6.51 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 4.70 (s, 2H), 2.66 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 177.7 (C), 160.7 (C), 152.2 (C), 122.9 (CH), 109.9 (CH), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ), 56.3 ( $2\text{CH}_3$ ). MS  $m/z$  (%) 126 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ] (10), 109 (7), 97 (5), 81 (14).

#### 5-(dimetoximetil)-2-hidroximetilfurano (9)

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.35 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 6.28 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 5.39 (s, 1H), 4.36 (s, 2H), 3.33 (s, 6H), 3.08 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.9 (C), 151.2 (C), 109.2 (CH), 106.3 (CH), 100.4 (CH), 58.2 ( $\text{CH}_2$ ), 56.3 ( $2\text{CH}_3$ ). MS  $m/z$  (%) 172 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ] (10), 141 (100), 125 (5), 109 (7), 97 (5), 81 (14).

#### 5-(dihexoximetil)-2-hidroximetilfurano

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.35 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 6.28 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 4.37 (s, 2H), 3.57–3.44 (m, 4H), 1.60–1.53 (m, 4H), 1.25 (m, 12H), 0.86 (m, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 152.1 (C), 151.5 (C), 109.7 (CH), 108.6 (CH), 96.5 (CH), 66.5 ( $\text{CH}_2$ ), 58.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $2\text{CH}_3$ ). MS  $m/z$  (%) = 312 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ ] (5), 211 (100), 127 (93), 109 (20), 97 (5).

**5-(dioctoximetil)-2-hidroximetilfurano**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.35 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H), 6.27 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 5.49 (s, 1H), 4.37 (s, 2H), 3.55–3.47 (m, 4H), 1.62–1.51 (m, 4H), 1.43–1.21 (m, 20H), 0.86 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 152.1 (C), 151.5 (C), 109.7 (C), 108.6 (CH), 96.5 (CH), 66.3 ( $\text{CH}_2$ ), 65.8 ( $2\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $2\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $2\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $2\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $2\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $2\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $2\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $2\text{CH}_3$ ). MS  $m/z$  (%) = 368 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ ] (2), 239 (100), 127 (96), 109 (18), 97 (5).

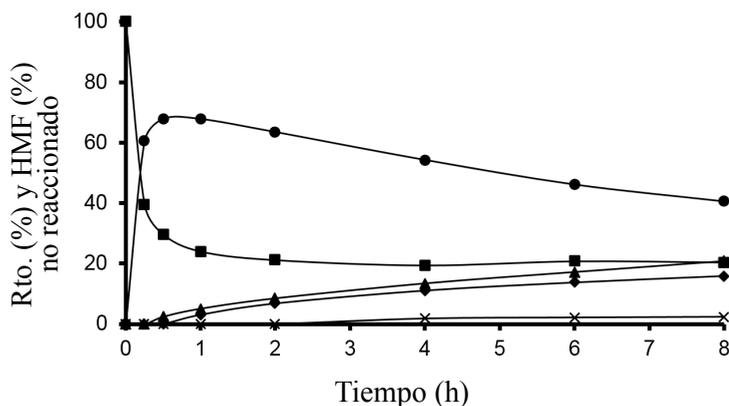
**5-(didecaoximetil)-2-hidroximetilfurano**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.27 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 6.20 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 4.37 (s, 2H), 3.59–3.44 (m, 4H), 1.66–1.47 (m, 4H), 1.25 (m, 20H), 0.88 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 152.2 (C), 151.1 (C), 109.7 (C), 108.6 (CH), 96.5 (CH), 66.4 ( $\text{CH}_2$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $2\text{CH}_3$ ). MS  $m/z$  (%) = 424 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ] (3), 267 (100), 127 (95), 109 (19), 97 (4).

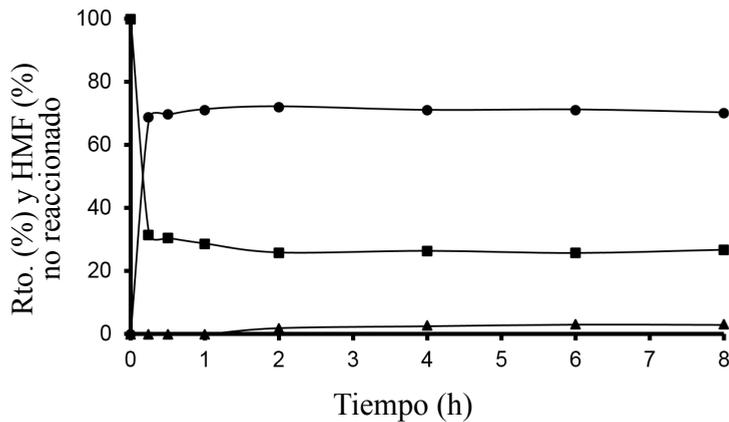
**5-(didodecaoximetil)-2-hidroximetilfurano**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.36 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 6.28 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 5.39 (s, 1H), 4.38 (s, 2H), 3.58–3.45 (m, 4H), 1.63–1.54 (m, 4H), 1.26 (s, 34H), 0.87 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.9 (C), 151.2 (C), 108.9 (C), 106.3 (CH), 99.1 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 58.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $2\text{CH}_3$ ). MS  $m/z$  (%) = 480 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_4$ ] (2), 295 (100), 127 (96), 109 (18), 97 (6).

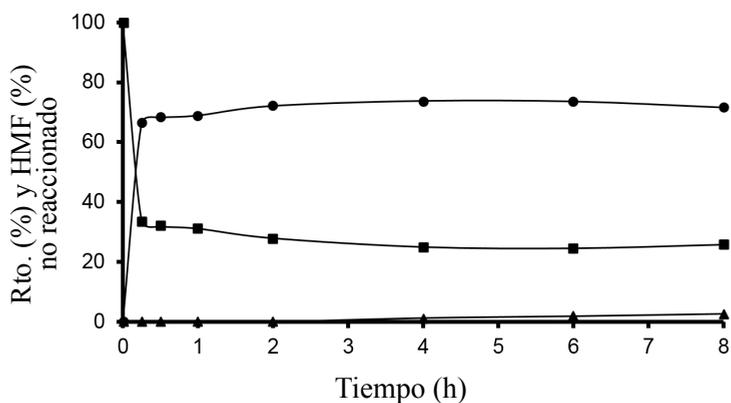
## 1.1.12. Anexo Figuras



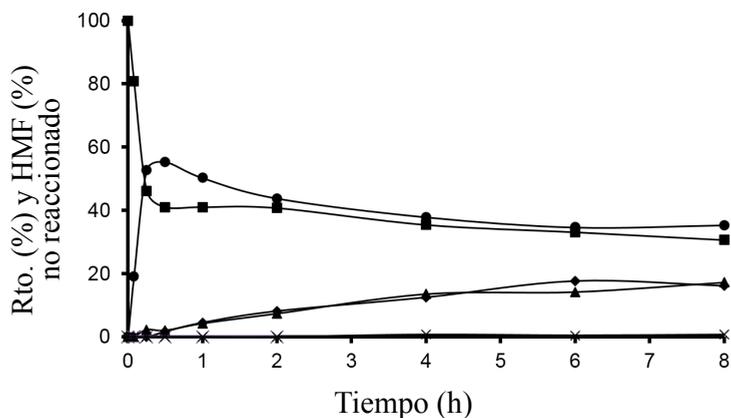
**Figura 1.13:** Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y *n*-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio hidroxilo (B) Beta15(B). HMF no reaccionado (■), 3 (●), 4 (◆), 5 (▲), otros (×).



**Figura 1.14:** Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y *n*-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio hidroxilo (B) Beta25(B). HMF no reaccionado (■), 3 (●), 5 (▲).



**Figura 1.15:** Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y n-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio fluoruro (F) Beta12(F). HMF no reaccionado (■), 3 (●), 5 (▲).



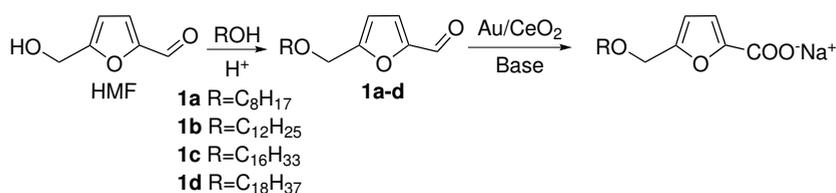
**Figura 1.16:** Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y n-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio fluoruro (F) Beta50(F). HMF no reaccionado (■), 3 (●), 4 (◆), 5 (▲), otros (×).

## 1.2. Síntesis de moléculas surfactantes biodegradables derivadas del ácido 5-alcoximetilfuranico

### 1.2.1. Introducción

Siguiendo con los objetivos de este capítulo con respecto a la preparación de surfactantes biodegradables a partir de HMF y alcoholes grasos, se presenta a continuación el estudio de la síntesis de una serie de derivados del ácido 5-alcoximetilfuranico, cuyas sales pueden ser utilizadas como surfactantes aniónicos biodegradables.

En esta parte de nuestro estudio se presenta un nuevo proceso catalítico en dos etapas, para la producción de sales del ácido 5-alcoximetilfuranico derivados del HMF. El proceso incluye la eterificación selectiva del grupo 5-hidroximetil con un alcohol graso, seguido de una oxidación selectiva del grupo formil a carboxilato alcalino (Esquema 1.7).



**Esquema 1.7:** Proceso catalítico multietapa o *one pot* en dos pasos para la obtención de ácidos 5-alcoximetilfuranicos derivados del HMF.

Respecto a la eterificación del HMF, recientemente Avantium ha introducido nuevos productos químicos derivados de la biomasa con excelentes propiedades como aditivos de biodiésel, obtenidos por eterificación del HMF con metanol o etanol [19] o alcoholes grasos. Por ejemplo, el 5-(etoximetil)furfural (EMF) es reconocido como un excelente aditivo para diésel que presenta una densidad energética razonable (8.7 kWh L<sup>-1</sup>) comparada con la gasolina (8.8 kWh L<sup>-1</sup>) y diésel (9.7 kWh L<sup>-1</sup>).

Los procesos de producción de éteres del HMF como aditivos para la fracción de diésel descritos en patentes, se centran principalmente en la reacción de eterificación del HMF con etanol, metanol y otros alcoholes de cadena corta, mediante catálisis ácida homogénea o heterogénea. De hecho, Gruter [20]

describe la preparación de tert-butoximetilfurfural por reacción del HMF con tert-butanol (relación molar tert-butanol/HMF=2) en presencia de Montmorillonita K10 y zeolita HY. Las reacciones se llevaron a cabo a 100 °C y a presión de nitrógeno (12.5 bar), alcanzándose conversiones del HMF entre 49 y 59% y selectividades al éter entre 76 y 79%. En otra patente [21], ha sido descrito un método para obtener una mezcla de éteres del HMF, que podría ser utilizada como combustible o aditivos de combustibles. Así, la eterificación se llevó a cabo por reacción de una fracción que contenía hexosas con una mezcla de alcoholes en presencia de catalizadores homogéneos (ácido sulfúrico) o heterogéneos como zeolitas, Montmorillonita y resinas ácidas. Por ejemplo, partiendo de fructosa y una mezcla de alcoholes (metanol, etanol y n-butanol), en presencia de una zeolita, a la presión de 12.5 bar de nitrógeno y a una temperatura de 150 °C, se alcanzó una conversión de fructosa del 81.8% y selectividades para los correspondientes éteres del HMF de 14.9, 14.9 y 5.2%, respectivamente. Los mismos autores describen la producción de éteres del HMF con buenas propiedades como aditivos de combustibles por reacción de mezclas de hexosas con alcoholes de cadena más larga en presencia de un catalizador ácido [22]. Así, en la reacción de fructosa con octanol, en presencia de ácidos heterogéneos, los mejores resultados se alcanzaron utilizando Amberlyst 36. No obstante, aunque se produjo una conversión total de la fructosa, la selectividad al éter fue muy baja (16%). Linke y col. [23] realizaron la deshidratación de fructosa con ácido clorhídrico, en presencia de diferentes alcoholes como disolventes (metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol) a 120 °C. Así, cuando se utilizaron metanol y etanol, se obtuvieron los correspondientes éteres del HMF con bajas selectividades (12% y 37%, respectivamente).

Adicionalmente, el EMF ha sido obtenido al reaccionar etanol con HMF [24,25], con fructosa [26,27] o con glucosa [24], utilizando diferentes catalizadores ácidos heterogéneos como resinas ácidas sulfónicas [26], un sólido híbrido orgánico-inorgánico ([MIMBS]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) [27], nanoesferas de H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/MCM-41 [24], zeolita Sn-Beta [28], materiales mesoporosos y zirconia sulfatada soportada sobre sílica mesoporosa [25]. En todos los casos, las reacciones se realizaron utilizando un exceso de etanol y temperaturas comprendidas entre 70 y 140 °C.

En este estudio, se presenta la obtención de un nuevo tipo de moléculas

con actividad surfactante derivadas del HMF y alcoholes grasos mediante un proceso en dos etapas. Así, en un primer paso, se lleva a cabo la eterificación selectiva del HMF con alcoholes grasos (entre  $C_8 - C_{18}$  átomos de carbono) en presencia de catalizadores ácidos sólidos, utilizando cantidades equimolares de reactivos y condiciones de reacción moderadas. De acuerdo con la bibliografía mencionada, los derivados 5-alcoximetilfurfural obtenidos en el primer paso de la reacción, podrían ser utilizados como aditivos para biodiésel o como intermedios de productos de alto valor añadido. Por ello, en este estudio se realizó un segundo paso, que consistió en la oxidación de los derivados del 5-alcoximetilfurfural con catalizadores sólidos, en disolución acuosa básica, utilizando aire como agente oxidante para obtener las correspondientes sales del ácido 5-alcoximetilfuranoico con altos rendimientos. Estos productos podrían ser utilizados como nuevas moléculas surfactantes aniónicas completamente derivadas de la biomasa.

### 1.2.2. Eterificación de HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos

El método general de preparación de éteres asimétricos es mediante la reacción de Williamson entre un alcohol y un haluro de alquilo en condiciones de reacción básicas. Sin embargo, los éteres asimétricos también se pueden preparar por condensación de dos alcoholes diferentes mediante catálisis ácida y utilizando exceso de uno de los alcoholes. En general, las eterificaciones son catalizadas por ácidos de Brønsted homogéneos, aunque también se han utilizado sólidos ácidos como alúmina, aluminofosfatos, silico-aluminatos, resinas de intercambio iónico o zeolitas [29–32].

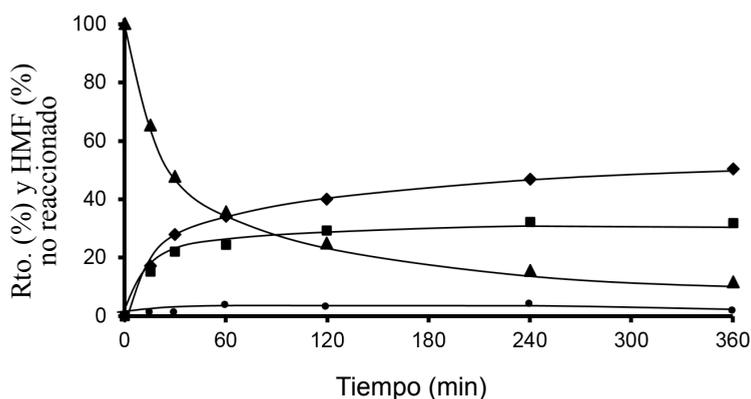
Como se ha mostrado en la primera parte de este capítulo, debido a la bifuncionalidad del HMF, la reacción de este con alcoholes da lugar a una mezcla de productos como consecuencia de reacciones de eterificación y acetalización competitivas. Tal como se ha mostrado en el caso de la acetalización, sería de gran interés la búsqueda de un catalizador ácido capaz de dirigir la reacción a la formación selectiva de éteres asimétricos. Entre los diferentes catalizadores ácidos sólidos capaces de catalizar eterificaciones, las zeolitas ácidas presentan un gran potencial como catalizadores puesto que su estructura y propiedades fisicoquímicas pueden ser ajustadas a la demanda de una reacción particular.

Con el objetivo de estudiar las posibilidades que ofrecen los materiales zeolíticos como catalizadores en la eterificación selectiva del HMF con alcoholes grasos, se llevó a cabo la reacción de eterificación del HMF con n-octanol como reacción modelo. Con el propósito de explorar las diferentes variables de los catalizadores como: naturaleza de los centros ácidos (Brønsted o Lewis), dimensión de poros y topologías, polaridad del catalizador, distribución y accesibilidad a los centros ácidos, se utilizaron zeolitas con diferente topología y dimensiones de poro: la Mordenita con poros formados por anillos de 12 miembros (12 MR) y monodireccional, la zeolita HY de 12 MR, tridireccional y con cavidades, la zeolita HBeta de 12 MR tridireccional sin cavidades, la zeolita ZSM-5 de 10 MR y bidireccional, una zeolita deslaminada (ITQ-2), así como un aluminosilicato mesoporoso (MCM-41). Además, se estudió la actividad catalítica de una zeolita que contiene centros ácidos de Lewis aislados (Sn-Beta) y un catalizador ácido de Brønsted homogéneo (ácido p-toluenosulfónico).

Así, cuando la reacción de eterificación del HMF con octanol se llevó a cabo en presencia de Mordenita (Si/Al=10) a 100 °C, utilizando una relación equimolar de los reactivos, se obtuvo un 50 % de rendimiento del 5-(octiloximetil)-2-furfural (octil éter, **1a**) tras 6 h de reacción (Figura 1.17, Tabla 1.10). Bajo estas condiciones de reacción, también se observaron otros subproductos procedentes de la reacción de acetalización y dimerización del HMF (Esquema 1.8). El mayor subproducto obtenido fue el éter simétrico 5,5'-(oxi-bis(metilen)bis-2-furfural (OBMF, **2**). Otros subproductos como 5-(dioctiloximetil)-2-furanmetanol (acetal, **3**) y 5-(dioctiloximetil)-2-octiloximetilfurfural (acetal-éter, **4**) también fueron detectados aunque en menor proporción (Esquema 1.8).

Cabe destacar que no se detectaron otros subproductos, como el octil levulinato (que puede ser formado por la hidrólisis del éter **1a**) ni el dioctil éter por eterificación de n-octanol.

La formación de éteres (octil éter, **1a** y OBMF, **2**) se explica a través de un mecanismo que implica el ataque nucleofílico del alcohol alifático o del grupo hidroximetil del HMF sobre el ion oxonio generado por la interacción entre los centros ácidos del catalizador y el grupo hidroxilo del HMF.



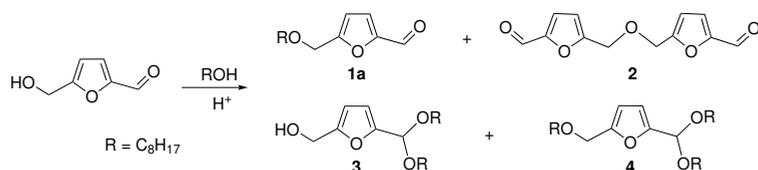
**Figura 1.17:** Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de Mordenita a 100 °C: HMF no reaccionado ( $\blacktriangle$ ), octil éter **1a** ( $\blacklozenge$ ), OBMF **2** ( $\blacksquare$ ), acetal **3** ( $\bullet$ ).

**Tabla 1.10:** Resultados de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos.

Catalizador	$r^e$	$r^o$	$r^e/r^o$	t	Conv.	Rendimiento (%)			Selecc. <b>1a</b>
	$10^5$	$10^5$				(h)	(%)	<b>1a</b>	
-	-	-	-	6	20	13	6	1	65
PTSA	18.6	6.9	2.7	1	96	79	14	3	82
Mordenita	2.3	1.9	1.2	1	62	34	25	3	55
				6	86	50	35	1	58
ZSM-5	1.3	0.5	2.6	1	58	37	18	-	64
				6	91	61	30	-	49
HY	0.4	0.4	1	1	19	9	9	1	47
				6	76	49	12	-	64
HBeta	8.1	2.3	3.5	1	96	78	16	1	81
				2.5	100	92	8	-	92
ITQ-2	2.3	1.2	1.9	1	64	43	20	1	67
				6	98	71	27	-	74
MCM-41	1.7	0.8	2.1	1	82	61	19	3 <sup>b</sup>	74
				6	100	83	15	2	83
Sn-Beta	1.4	0.4	3.5	1	65	47	15	1	72
				6	83	65	17	1	78

$r^e$  ( $\text{mol min}^{-1}$ ): velocidad inicial de formación del octil éter **1a**;  $r^o$  ( $\text{mol min}^{-1}$ ): velocidad inicial de formación del OBMF. Condiciones de reacción: relación molar HMF:octanol=1, 40% en peso de catalizador respecto al HMF, 100 °C. 1% en peso de PTSA respecto al HMF. Otros productos detectados fueron dioctil acetal del HMF (**3**) y acetal éter (**4**). <sup>b</sup>Se detectó dioctil acetal de OBMF en trazas. t=tiempo.

Con objeto de comparación, la reacción de eterificación se realizó utilizando el ácido p-toluenosulfónico (PTSA) como catalizador homogéneo. En este caso, se observó la formación preferencial del éter deseado 5-(octiloximetil)furfural (octil éter, **1a**), con una velocidad inicial de reacción 2.7 veces mayor que para el éter OBMF **2**; es decir, la formación del éter asimétrico **1a** está favorecida cinéticamente (Figura 1.18). Sin embargo, en el caso de la Mordenita, se observó que la velocidad inicial de formación del octil éter **1a** fue similar a la formación del OBMF. Esto podría explicarse por la fuerte adsorción del HMF dentro de los microporos de la zeolita, lo cual conduciría a una mayor selectividad al subproducto OBMF y una menor selectividad al éter asimétrico **1a**, comparado con el ácido homogéneo. Sin embargo, con la Mordenita se observó una importante desactivación (ver Figura 1.17) lo que puede ser atribuido a la monodireccionalidad de los canales, los cuales pueden bloquearse fácilmente por adsorción de moléculas voluminosas.

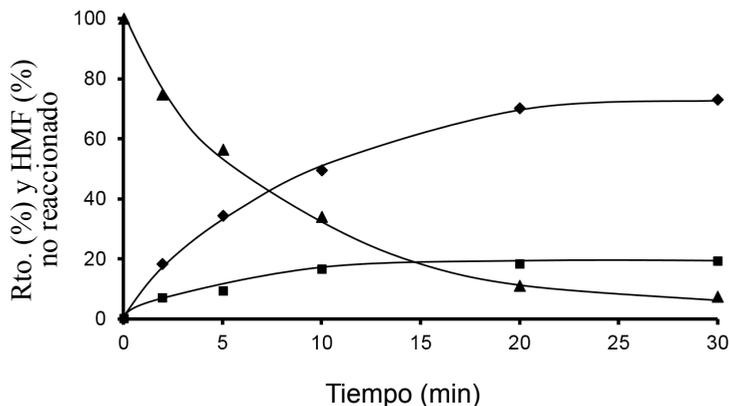


**Esquema 1.8:** Productos obtenidos en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol en presencia de zeolitas ácidas como catalizadores.

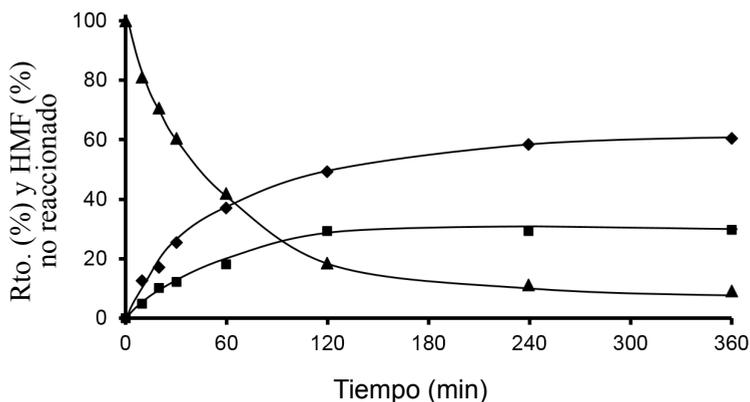
En el caso de la zeolita ZSM-5 de 10 MR con poros de  $0.54 \times 0.56$  nm, su actividad fue muy baja (Figura 1.19), probablemente como resultado de las restricciones difusionales del HMF con dimensiones moleculares en el rango del tamaño de poro de la zeolita ( $0.62 \times 0.54 \times 0.86$  nm) y más aún para el éter asimétrico **1a**. Por lo tanto, se puede concluir que en el caso de la zeolita ZSM-5, la reacción ocurre principalmente en la superficie externa de los cristales. Por ello, se consideró que las zeolitas con poros más grandes que la ZSM-5 y topología de poro tridimensional podrían ser más adecuadas para realizar la reacción de eterificación deseada.

Así, con el objetivo de incrementar la velocidad de difusión de los reactivos y productos, se seleccionaron dos zeolitas tridireccionales de poro grande (H-Beta y HY) y se llevó a cabo la reacción de eterificación del HMF con n-octanol

(Tabla 1.10, Figuras 1.20 y 1.21).



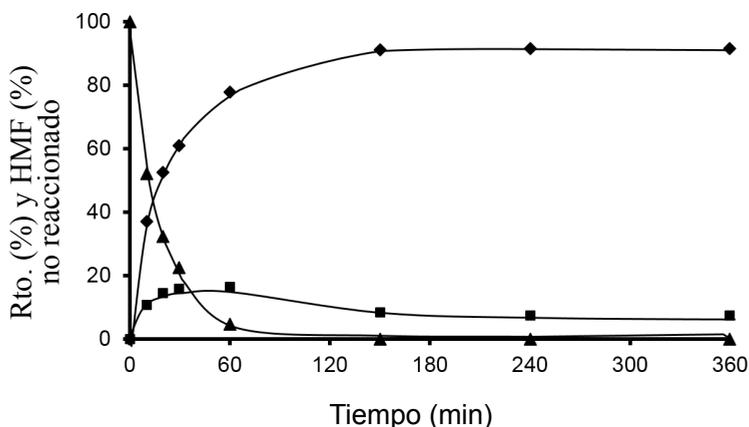
**Figura 1.18:** Resultados de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de PTSA (1% en peso respecto al HMF) a 100 °C, sin disolvente: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■).



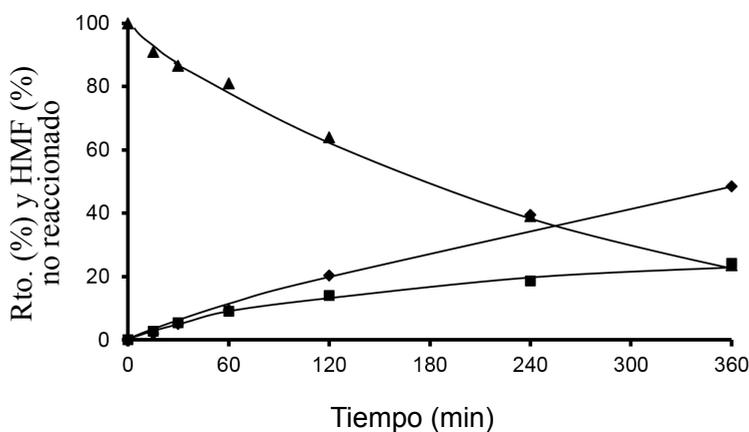
**Figura 1.19:** Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de ZSM-5 a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■).

En el caso de la zeolita HBeta, la velocidad inicial de formación del éter asimétrico **1a** fue 3.5 veces mayor que para el OBMF. Esta relación es mayor a la obtenida con el PTSA (2.7) indicando que con este catalizador la eterificación asimétrica está favorecida con respecto a la catálisis homogénea. Adicionalmente, cuando se comparó la actividad (velocidad inicial de desapa-

rición del HMF) por mol de centro ácido de la zeolita HBeta con el PTSA, se encontró que la actividad del PTSA fue 20 veces mayor que con la zeolita HBeta, lo que indica que no todos los centros ácidos potenciales de la zeolita son accesibles a los reactivos.



**Figura 1.20:** Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de HBeta a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter 1a (◆), OBMF 2 (■).



**Figura 1.21:** Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de HY(2.6) a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter 1a (◆), OBMF 2 (■).

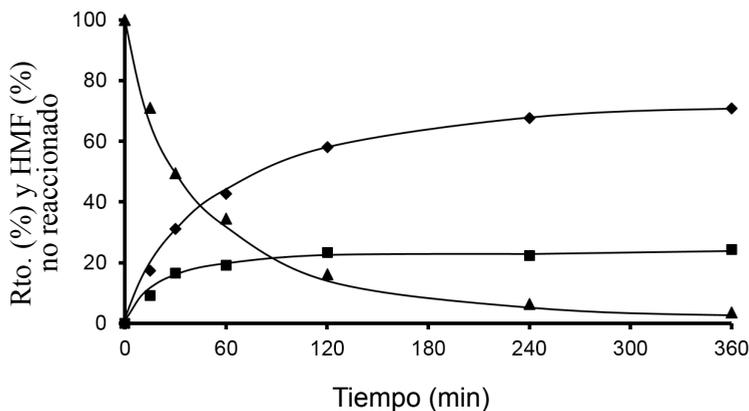
Por otra parte, los resultados cinéticos de la Figura 1.20, mostraron que la concentración de OBMF alcanza un máximo y luego disminuye con el tiempo. Esto es debido a que la zeolita HBeta puede catalizar la reacción entre el n-octanol y OBMF, obteniéndose así el octil éter **1a** [27]. Estos efectos conducen a una excelente selectividad al octil éter **1a** (92 %) cuando la conversión del HMF es completa (Tabla 1.10 y Figura 1.20).

Resultados muy diferentes se obtuvieron cuando se utilizó la zeolita HY como catalizador (Figura 1.21), material que presenta grandes cavidades internas (1.2 nm) y mayor hidrofilia que la zeolita HBeta. En este caso, las velocidades iniciales de formación del octil éter **1a** y del OBMF fueron similares y mucho más bajas, lo que se explicaría por la existencia de una adsorción preferencial del HMF, altamente polar, en el interior de los microporos de la HY que favorecería la auto-eterificación del HMF en el interior de las grandes cavidades internas de la estructura de la faujasita. Además, la velocidad de desactivación en la zeolita HY fue considerablemente mayor que para la zeolita HBeta (ver Figuras 1.20 y 1.21); esto podría ser atribuido tanto a la formación de productos voluminosos mediante reacciones consecutivas, los cuales quedarían atrapados en el interior de las cavidades, así como al mayor carácter hidrofílico de la zeolita HY, que favorecería una fuerte adsorción de reactivos y/o productos, bloqueando los poros y/o los centros ácidos. De hecho, el análisis termogravimétrico de los catalizadores después de ser utilizados en la reacción de eterificación mostró que la cantidad de material orgánico remanente en la zeolita HBeta era de un 11.30 % en peso, mientras que en la zeolita HY, la cantidad de material orgánico retenido fue casi el doble (20.8 %).

En este punto, se pensó en la hipótesis de que la mayor selectividad al octil éter **1a** exhibida por la zeolita HBeta podría ser el resultado de dos efectos: a) la existencia de restricciones geométricas para la formación del subproducto voluminoso OBMF y b) la mayor hidrofobicidad de la zeolita HBeta favorecería la adsorción de n-octanol con respecto al HMF. Admitiendo que los dos efectos mencionados anteriormente son las principales variables que controlan la selectividad, se pensó que controlando y optimizando estas variables en los catalizadores se podría mejorar el rendimiento en la eterificación asimétrica. Por lo tanto, considerando la existencia potencial de limitaciones geométricas

para la formación del OBMF en los poros de la zeolita HBeta, se podría suponer que el OBMF se forma preferentemente en la superficie externa de la zeolita o cerca de ella. Si esto es así, la utilización de una zeolita deslaminada en la que todos los centros ácidos son accesibles desde la superficie externa, debería presentar una selectividad más parecida a la del catalizador homogéneo PTSA. Para confirmar esta hipótesis, se utilizó la zeolita deslaminada ITQ-2.

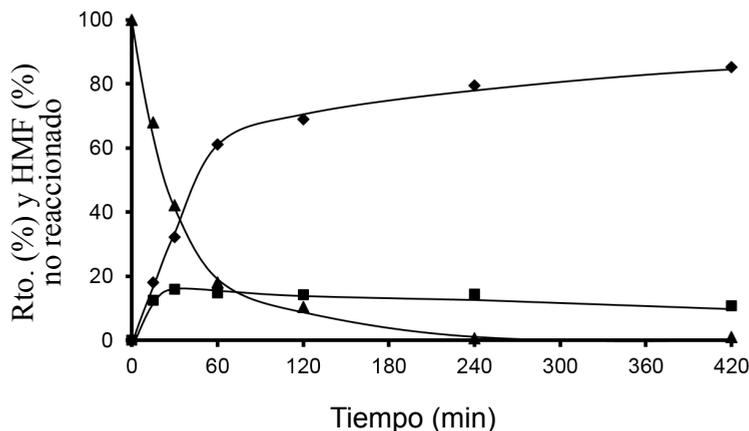
Los resultados catalíticos utilizando la zeolita ITQ-2 (Figura 1.22 y Tabla 1.10), mostraron que la velocidad inicial de formación del octil éter **1a** con respecto al OBMF ( $r^e/r^o$ ), no presenta gran diferencia con respecto al catalizador ácido homogéneo. Además, se obtuvieron resultados similares con el aluminosilicato mesoporoso MCM-41, material que presenta una buena accesibilidad a los centros activos y ausencia de limitaciones geométricas. De hecho, ambos materiales mostraron selectividades similares al octil éter **1a**. Por otra parte, la menor velocidad inicial que mostró el material MCM-41 con respecto a la ITQ-2 podría deberse a la menor concentración de centros ácidos de Brønsted existentes en la MCM-41 (Tabla 1.10 y Figura 1.23).



**Figura 1.22:** Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de ITQ-2 a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que las limitaciones geométricas impuestas por los poros de la zeolita HBeta favorecen

una mayor selectividad al producto deseado (octil éter **1a**), que cuando se utilizaron catalizadores sólidos con alta superficie externa (ITQ-2), o bien catalizadores de poros grandes en el rango de mesoporos (MCM-41) e incluso cuando se ha utilizado un catalizador ácido homogéneo (PTSA). Por lo tanto, la zeolita HBeta representa un buen compromiso entre la velocidad de difusión y la selectividad de forma que maximiza la eterificación asimétrica entre HMF y n-octanol.

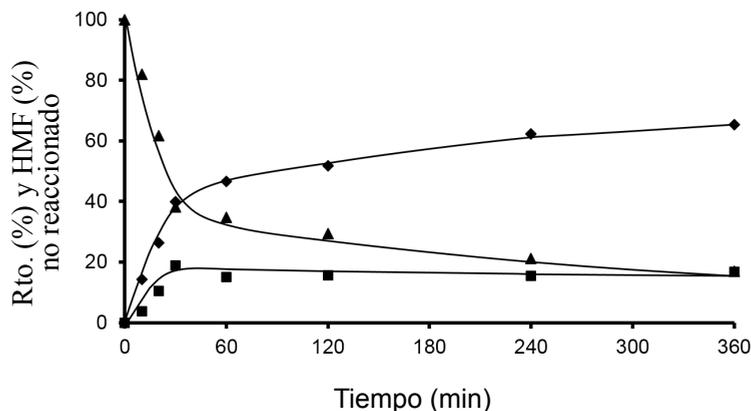


**Figura 1.23:** Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) utilizando MCM-41 a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■).

### 1.2.3. Eterificación de HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos tipo Lewis

Tras seleccionar la estructura de la zeolita HBeta, se estudió la capacidad de eterificación de un catalizador sólido con centros ácidos de Lewis en lugar de centros Brønsted. Concretamente, se preparó la zeolita Sn-Beta, en la cual el Sn se encuentra ocupando posiciones en la red de sílice de la zeolita Beta [33]. Este material ha sido descrito como un catalizador ácido de Lewis, resistente al agua y que ha mostrado excelentes actividades y selectividades en reacciones de eterificación [34,35]. Por lo tanto, la reacción de eterificación entre el HMF y n-octanol se llevó a cabo a 100 °C en presencia de Sn-Beta y los resultados se muestran en la Figura 1.24. Como puede observarse la velocidad inicial de

formación del octil éter **1a** es mucho mayor (3.5 veces) que para la formación de OBMF.



**Figura 1.24:** Rendimiento frente al tiempo en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) empleando Sn-Beta a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF (■).

Sin embargo, la velocidad inicial de desaparición del HMF utilizando este material fue inferior que cuando se utilizó HBeta. Este resultado puede ser debido a una menor concentración de centros ácidos de Lewis en la zeolita Sn-Beta (Si/Sn=120), que de centros de Brønsted en la zeolita HBeta (Si/Al=13). Además, al dividir la velocidad inicial de formación del octil éter **1a** por el número de centros ácidos, es decir, moles de átomos de Sn por gramo de zeolita ( $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) en la zeolita Sn-Beta y moles de piridina adsorbidos en la zeolita HBeta ( $0.7 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), (medidos como desorción de piridina a la temperatura de 150 °C) (Tabla 1.11), se observa que la actividad intrínseca de los centros ácidos de Lewis y los centros Brønsted fue de 0.10 y 1.20  $\text{mol min}^{-1} \text{ mol}_{\text{centro}}^{-1}$  respectivamente. Estos resultados indican que en el caso de la zeolita HBeta, la actividad de los centros ácidos de Brønsted era 12 veces mayor que para los centros ácidos de Lewis lo que nos permite concluir que los centros ácidos Brønsted son más adecuados para llevar a cabo esta eterificación.

**Tabla 1.11:** Principales características de los catalizadores ácidos.

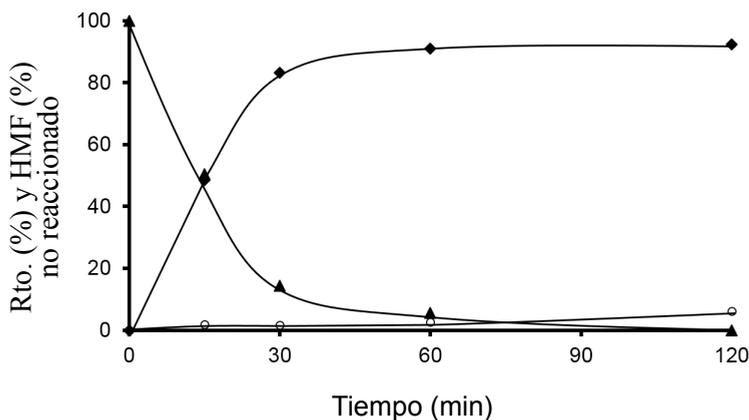
Catalizador	Si/Al	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	150 °C		250 °C		350 °C	
			B	L	B	L	B	L
HBeta	13	602	65	69	58	56	25	29
MCM-41	15	1100	19	62	5	46	4	34
Mordenita	10	550	67	25	54	25	29	28
HY	2.6	750	114	61	94	48	60	34
ITQ-2	15	643	57	27	37	18	16	13
ZSM-5	15	430	43	9	24	5	12	4
BetaF(12)	12	470	80	72	57	60	18	41
BetaF(25)	25	460	55	30	44	29	13	21
BetaF(50)	50	475	33	13	29	12	12	10
BetaF(100)	100	470	27	15	20	14	9	7

Acidez (µmoles de piridina/g de catalizador) a diferentes temperaturas, calculadas utilizando coeficientes de extinción, dados en la referencia [14]. B = Brønsted, L = Lewis

#### 1.2.4. Influencia de la relación molar n-octanol/HMF y la relación Si/Al de la zeolita

A continuación con el objetivo de disminuir la velocidad de auto-eterificación del HMF que genera OBMF, se siguieron dos estrategias. La más obvia, consistió en incrementar la relación molar de n-octanol/HMF desde 1 hasta 2 mol mol<sup>-1</sup>. De hecho, cuando la reacción de eterificación se llevó a cabo en estas condiciones en presencia de la zeolita HBeta a la temperatura de 100 °C, la formación de OBMF fue drásticamente suprimida, obteniéndose un rendimiento del 93% y una selectividad al 5-(octiloximetil)furfural (**1a**) del 97% después de 1 h de reacción. En este caso, el único subproducto formado fue el dioctil acetal del 5-(octiloximetil)furfural (acetal éter, **4**) (Esquema 1.8 y Figura 1.25).

Sin embargo, desde el punto de vista económico del proceso, es importante utilizar una relación equimolar alcohol/HMF, por ello, se utilizó una segunda estrategia que consistió en optimizar el catalizador HBeta para mejorar la selectividad al octil éter **1a**. Para ello, se modificaron las propiedades de adsorción de la zeolita mediante la modificación de la relación Si/Al. Así, la reacción se llevó a cabo en presencia de zeolitas HBeta sintetizadas en medio fluoruro, con el objetivo de minimizar los defectos en la zeolita, con relaciones Si/Al de: 12, 25, 50 y 100.



**Figura 1.25:** Resultados de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar HMF/octanol 1:2), utilizando HBeta a 100 °C, sin disolvente: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), acetal éter (○).

Los resultados en la Tabla 1.12 y Figura 1.26, mostraron que la velocidad inicial de formación del éter asimétrico **1a** se incrementa al aumentar la relación Si/Al, a pesar de que el número de centros ácidos disminuye (Tabla 1.11). Por otro lado, la velocidad inicial de formación del OBMF disminuye, al incrementar la relación Si/Al de la zeolita. Por tanto, estos resultados confirman la idea, de que si se aumenta la hidrofobicidad del catalizador (se aumenta la relación Si/Al), se adsorbe preferentemente el compuesto más hidrofóbico n-octanol, y en menor medida el HMF, más polar, disminuyendo así, la auto-eterificación para formar el OBMF y favoreciendo la eterificación cruzada entre n-octanol y el HMF. Además, en la Figura 1.27, donde se representa el rendimiento del octil éter **1a** frente a la conversión del HMF, se observa una mayor selectividad al octil éter **1a** (>96 %) cuando se utilizan zeolitas Beta-F con relaciones molares Si/Al >25.

Adicionalmente, la reacción de eterificación, se llevó a cabo con una zeolita HBeta pura sílice (SiBeta) y como era de esperar, no se observó prácticamente conversión del HMF, demostrando que la contribución catalítica de los grupos silanoles era prácticamente nula.

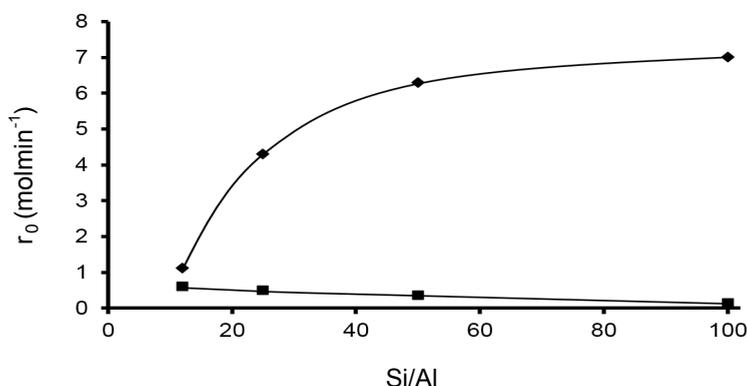
Aunque se ha conseguido una excelente selectividad al octil éter **1a** utilizando muestras de zeolitas Beta más hidrofóbicas, preparadas en medio fluoruro,

este método de síntesis da lugar a muestras con mayores tamaños de cristal que la zeolita HBeta convencional (20-30 nm) (Tabla 1.12 y Figura 1.28), lo cual podría explicar las velocidades iniciales ligeramente inferiores encontradas para las zeolitas hidrófobas comparadas con la HBeta (Tablas 1.10 y 1.12).

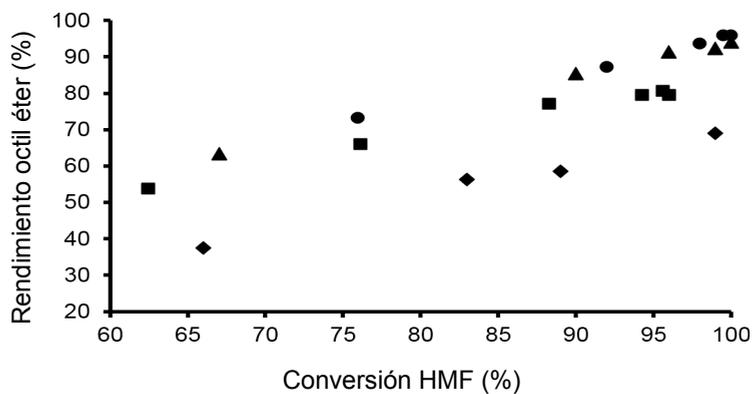
**Tabla 1.12:** Resultados de la reacción de eterificación utilizando muestras BetaF con diferentes relaciones Si/Al.

Catalizador	Tamaño cristal(nm)	$r^e$ 10 <sup>5</sup>	$r^o$ 10 <sup>5</sup>	$r^e/r^o$	Rendimiento (%)		Select. <b>1a</b> (%)
		éter <b>1a</b>	OBFM		<b>1a</b>	OBFM	
BetaF(12)	893	1.1	0.60	1.8	11(21)	6(14)	61(62)
BetaF(25)	1116	4.3	0.50	8.6	44(66)	5(10)	88(87)
BetaF(50)	1253	6.3	0.36	17.5	63(91)	2(3)	98(96)
BetaF(100)	1513	7.0	0.14	47.0	70(92)	1(2)	98(98)
SiBeta <sup>a</sup>	-	n.m.	n.m.	-	19	4	76

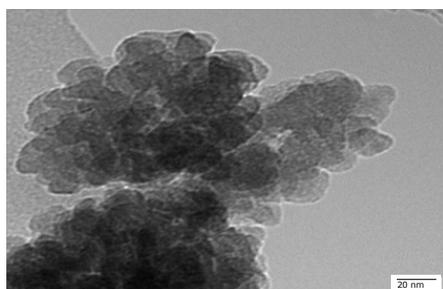
Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), n-octanol (1 mmol) a 100 °C, 40% en peso de catalizador respecto HMF, 10 min de reacción. Resultados en paréntesis a 30 min de reacción, n.m.: no medido.  $r^e$  (mol min<sup>-1</sup>) es la velocidad inicial de formación del octil éter **1a** y  $r^o$  (mol min<sup>-1</sup>) es la velocidad inicial de formación del OBFM. <sup>a</sup>24 h.



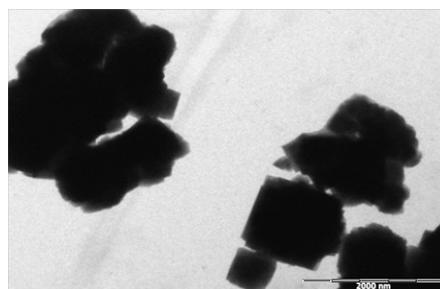
**Figura 1.26:** Influencia de la velocidad inicial (mol min<sup>-1</sup>) de formación del octil éter (◆) y OBFM (■) utilizando zeolitas BetaF con diferentes relaciones Si/Al.



**Figura 1.27:** Rendimiento del octil éter **1a** frente a la conversión de HMF utilizando zeolitas BetaF con diferentes relaciones molares Si/Al. BetaF(12) (◆), BetaF(25) (■), BetaF(50) (▲), BetaF(100) (●).



(a) TEM zeolita HBeta.



(b) TEM zeolita BetaF (Si/Al=100).

**Figura 1.28:** TEM de las zeolitas HBeta(Si/Al=13) y BetaF (Si/Al=100).

### 1.2.5. Reacción de eterificación de HMF con diferentes alcoholes grasos

El proceso de eterificación se extendió a otros alcoholes grasos como dodecanol, hexadecanol y octadecanol, ya que es conocido que la biodegradabilidad de los surfactantes está relacionada con la longitud y la presencia de ramificaciones en la cadena hidrocarbonada apolar [36]. Por ello, se seleccionaron alcoholes alifáticos lineales (entre C<sub>8</sub> y C<sub>18</sub> átomos de carbono) para la obtención de los correspondientes derivados 5-alcoximetilfurfural.

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando una relación molar de HMF/alcohol=1:1 a la temperatura de 100 °C, en presencia de la zeolita comercial HBeta con una relación Si/Al de 13 como catalizador.

Los resultados obtenidos (Tabla 1.13) muestran un excelente rendimiento y selectividad a los derivados de 5-alcoximetilfurfural (**1a**, **1b**, **1c** y **1d**), independientemente de la longitud de la cadena del alcohol graso.

**Tabla 1.13:** Resultados de la reacción de eterificación del HMF con alcoholes grasos utilizando HBeta como catalizador.

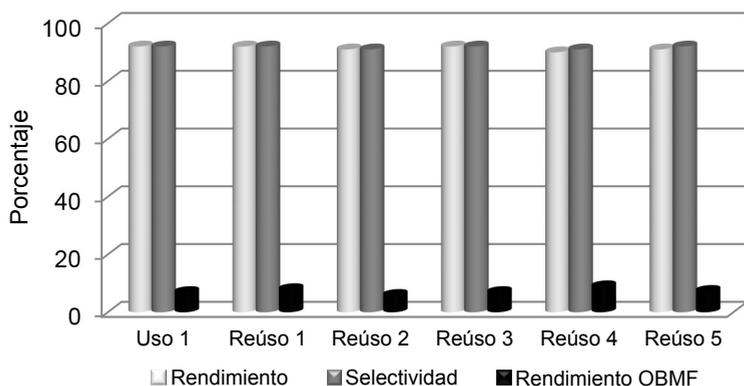
Alcohol	Tiempo (h)	Conv. (%)	Rto. éter (%) <b>1a-d</b>	Select. (%) <b>1a-d</b>
n-Octanol	2.5	100	92	92
n-Dodecanol	3	100	94	94
n-Hexadecanol	4	100	95	95
n-Octadecanol	6	100	95	95

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), n-alcohol (1 mmol) a 100 °C, HBeta (Si/Al=13) (40 % en peso respecto al HMF).

### 1.2.6. Regeneración del catalizador

La reciclabilidad del catalizador HBeta se estudió en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol. Después de la reacción, el catalizador se recuperó por filtración y se lavó exhaustivamente con acetato de etilo. Cuando el catalizador se utilizó en una segunda reacción se observó una importante desactivación del mismo, alcanzándose rendimientos del octil éter **1a** de 66 %. Sin embargo, cuando el catalizador usado se calcinó a 500 °C en presencia de aire, se recuperó su actividad catalítica. De hecho, la actividad y selectividad

fueron constantes al menos durante cinco ciclos consecutivos (Figura 1.29).



**Figura 1.29:** Resultados del estudio de la reciclabilidad de HBeta en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol después de 2.5 h de reacción.

### 1.2.7. Oxidación de derivados de 5-alcoximetilfurfural a ácidos 5-alcoximetilfuranóicos

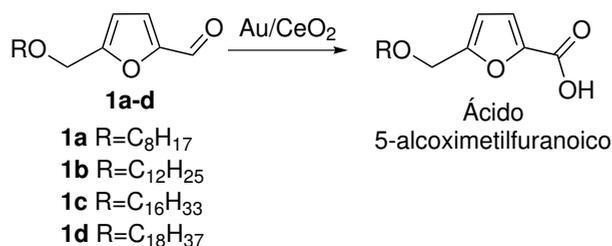
Los resultados presentados anteriormente, han demostrado que modificando la topología de los poros, la composición de la red y las propiedades de adsorción de la zeolita, es posible obtener derivados 5-alcoximetilfurfural de cadena larga con excelente selectividad, minimizando el proceso de dimerización competitiva del HMF. Aunque los compuestos obtenidos en la reacción de eterificación del HMF con alcoholes grasos podrían presentar propiedades interesantes como surfactantes no iónicos, a continuación se estudió la posibilidad de convertir los éteres formados en surfactantes aniónicos mediante la oxidación selectiva del grupo formil.

La oxidación de derivados del 5-alcoximetilfurfural ha sido descrita en presencia de catalizadores basados en Pt/C [21, 22] o sales homogéneas de Co y Mn utilizando aire como oxidante [37]. Sin embargo, en estos casos, el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) fue el principal producto obtenido.

Con objeto de llevar a cabo la oxidación selectiva del grupo formil, se preparó un catalizador de oro soportado sobre CeO<sub>2</sub> nanoparticulado (Au/CeO<sub>2</sub>), el cual había mostrado ser un catalizador selectivo para oxidar aldehídos a los correspondientes ácidos [38]. También nuestro grupo de investigación había de-

mostrado previamente que el Au/CeO<sub>2</sub> es un catalizador efectivo para llevar a cabo la oxidación del HMF a ácido 2,5-furandicarboxílico en disolución acuosa básica utilizando aire como oxidante [39]. Además, se estableció que en la primera etapa de oxidación se forma el ácido 5-hidroximetilfurancarboxílico. Por otra parte, también se ha establecido [40, 41] que la influencia del soporte en la velocidad de oxidación de alcoholes o aldehídos utilizando oro, es atribuida a cambios en la forma del cristal, además de la participación del soporte en el ciclo catalítico. Concretamente en el caso del CeO<sub>2</sub>, la saturación superficial por O<sub>2</sub> se logra a presiones de O<sub>2</sub> relativamente bajas, como consecuencia de la excelente capacidad del CeO<sub>2</sub> para actuar como una “bomba de oxígeno”, debido a la presencia de vacantes de oxígeno en la superficie como consecuencia del tamaño nanométrico del óxido de cerio [42–44].

Por lo tanto, se pensó que el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> podría ser un catalizador eficiente para oxidar selectivamente los derivados del 5-alcoximetilfurfural a los correspondientes ácidos 5-alcoximetilfuranoicos (Esquema 1.9).



**Esquema 1.9:** Oxidación selectiva de derivados 5-alcoximetilfurfural a ácidos 5-alcoximetilfuranoicos.

La oxidación de los derivados del 5-alcoximetilfurfural se llevó a cabo bajo condiciones de reacción optimizadas en presencia de Au/CeO<sub>2</sub> (experimentos de optimización no mostrados). Así, el procedimiento experimental consistió en preparar los derivados 5-alcoximetilfurfural obtenidos mediante las condiciones de reacción previamente presentadas. Cuando los derivados 5-alcoximetilfurfural alcanzaron rendimientos >98 %, el catalizador ácido (H-Beta) se eliminó por filtración y se agregó una disolución acuosa de NaOH. Cuando la temperatura alcanzó los 65 °C, se adicionó Au/CeO<sub>2</sub> y el sistema se presurizó a 10 bar con aire. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.14.

**Tabla 1.14:** Resultados de la reacción de oxidación de los derivados 5-alcoxi-metilfurfural.

5-alcoximetil furfural	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rto. Ácido 5-alcoximetilfuranoico	Selectividad (%)
<b>1a</b>	1	18	18	100
	6	100	100	100
<b>1b</b>	1	15	15	100
	6	99	99	100
<b>1c</b>	1	11	11	100
	8	99	99	100
<b>1d</b>	1	6	6	100
	12	100	100	100

Condiciones de reacción: 5-alcoximetilfurfural (0.5 mmol), H<sub>2</sub>O miliQ (7.5 mL) con NaOH (relación molar NaOH/5-alcoximetilfurfural =1) Au/CeO<sub>2</sub> reducido (relación molar 5-alcoximetilfurfural/Au=78), aire (10 bar) a 65 °C. **1a:** 5-(octiloximetil)furfural, **1b:** 5-(dodeciloximetil)furfural, **1c:** 5-(hexadeciloximetil)furfural, **1d:** 5-(octadeciloximetil)furfural.

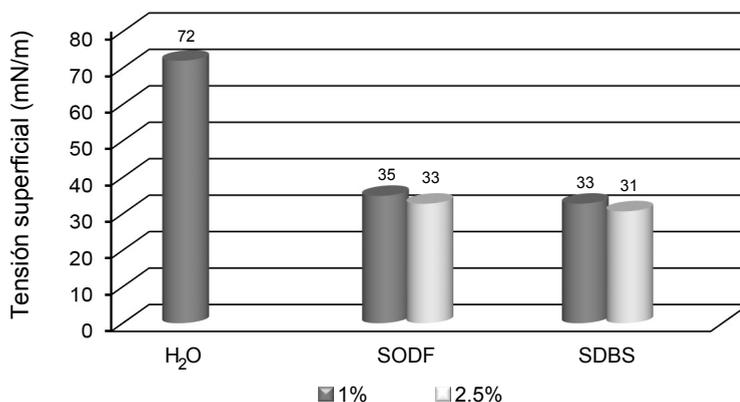
En la Tabla 1.14, se muestran los excelentes rendimientos y selectividades obtenidos de los correspondientes ácidos 5-alcoximetilfuranoicos (ácido 5-(octiloximetil)-2-furanoico, ácido 5-(dodeciloximetil)-2-furanoico, ácido 5-(hexadeciloximetil)-2-furanoico y ácido 5-(octadeciloximetil)-2-furanoico).

Como puede observarse en la Tabla 1.14, la velocidad de oxidación del grupo formil disminuye al incrementar la longitud de la cadena del grupo alcoxi. Este comportamiento se podría atribuir a la menor solubilidad de los éteres **1a-1d** en agua, al incrementar el carácter hidrófobo de la cadena alcánica. Sin embargo, a medida que la oxidación tiene lugar y la concentración del 5-alcoximetilfuroato aumenta en el medio de reacción, éste actúa como surfactante [45, 46], ayudando a solubilizar el éter en la disolución acuosa y de esa forma se alcanzan rendimientos aproximadamente del 100% al producto deseado en todos los casos.

Con efectos de estimar la capacidad tensioactiva de estas moléculas, se midió la tensión superficial de las disoluciones de las sales sódicas de los ácidos 5-alcoximetilfuranoicos a diferentes concentraciones y se compararon con surfactantes comerciales.

Los resultados (Figura 1.30) muestran que la sal sódica del ácido 5-(octadeciloximetil)-2-furanoico (SODF) presenta una tensión superficial similar al surfactante comercial SDBS (sal sódica del ácido dodecilbenceno sulfónico),

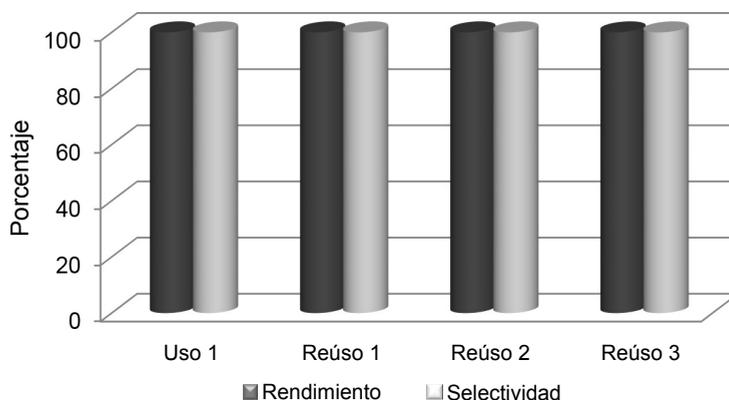
siendo la concentración micelar crítica del SODF de  $0.009 \text{ g g}^{-1}$ .



**Figura 1.30:** Tensión superficial de la sal sódica del ácido 5-(octadeciloximetil)-2-furanoico (SODF) comparada con la sal sódica del ácido dodecilbenceno sulfónico (SDBS) a concentraciones de 1 y 2.5 % en peso.

### 1.2.8. Estabilidad y regeneración del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>

Finalmente, la regeneración del Au/CeO<sub>2</sub> se evaluó realizando sucesivos reusos del catalizador en la reacción de oxidación de 5-(octiloximetil)furfural **1a**. Tras la reacción, el catalizador fue recuperado y se utilizó en posteriores reacciones. No se observó pérdida de actividad después de tres ciclos consecutivos de reacción (Figura 1.31).



**Figura 1.31:** Oxidación selectiva de 5-(octiloximetil)furfural a ácido 5-(octiloximetil)furanoico.

De acuerdo con resultados previos sobre la oxidación del HMF a FDCA [39] en nuestro caso no se detectaron especies de oro lixiviados en el medio de la reacción, y además cuando se midió el contenido de oro en el catalizador utilizado mediante fluorescencia de rayos X, se observó que el contenido de Au se mantenía constante después de cada ciclo.

### 1.2.9. Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado que es posible obtener moléculas con propiedades surfactantes de carácter aniónico a partir del HMF y alcoholes grasos mediante un proceso en dos etapas en la que en primer lugar se realiza la eterificación selectiva del HMF con alcoholes grasos catalizada por zeolitas ácidas, seguido de la oxidación del grupo formil del éter intermedio a carboxilato utilizando Au/CeO<sub>2</sub> como catalizador y aire como oxidante.

Se ha mostrado como controlando la topología y dimensiones de poro de las zeolitas, así como sus propiedades de adsorción es posible disminuir prácticamente la auto-eterificación del HMF lo que conlleva a un aumento de selectividad al producto deseado.

Las zeolitas Beta de alta relación Si/Al sintetizadas en medio fluoruro, y por lo tanto más hidrófobas, han resultado ser las más selectivas al éter asimétrico alcanzándose selectividades del orden del 98 %.

La zeolita Beta ha sido aplicada a la reacción de eterificación de HMF con diferentes alcoholes grasos, obteniéndose los diferentes éteres mixtos con excelentes rendimientos. Además, este catalizador resulta estable y puede ser regenerado y utilizado al menos hasta cinco ciclos consecutivos sin pérdida de actividad.

Los éteres derivados del 5-alcoximetilfurfural han sido convertidos en surfactantes aniónicos mediante la oxidación selectiva del grupo formil a carboxilato sódico utilizando Au/CeO<sub>2</sub> como catalizador y aire como agente oxidante.

Se ha mostrado que los alcoximetilfuroatos así obtenidos presentan una actividad tensioactiva muy similar a la de un tensioactivo convencional como el dodecibenceno sulfonato sódico.

### 1.2.10. Sección experimental

#### Preparación y caracterización de catalizadores

HBeta (13) (CP811), Mordenita (10) (CBV-20A), ZSM-5 (15) (CBV 3020), HY (2.6) (CBV 100) fueron adquiridos de PQ Zeolites B. V. y calcinados a 580 °C durante 3 h. Los siguientes catalizadores fueron preparados de acuerdo a la bibliografía: MCM-41 (15) [47], Beta-F (12, 25, 50, 100) [48], Sn-Beta [33] y Si-Beta.

#### Síntesis de Au/CeO<sub>2</sub>

La preparación de CeO<sub>2</sub> nanoparticulado se llevó a cabo siguiendo el procedimiento previamente descrito [39]. Las nanopartículas de oro fueron soportadas sobre el óxido de cerio nanoparticulado utilizando el siguiente procedimiento: una disolución formada por H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (98.4 mg) y agua desionizada (23 mL) se le adicionó gota a gota una disolución de NaOH 0.2 M bajo agitación hasta que el pH se estabilizó (pH=10). A continuación la disolución se vertió sobre una suspensión formada por CeO<sub>2</sub> (1.9 g) y H<sub>2</sub>O (66.8 mL). A la mezcla resultante, se le añadió una disolución de NaOH (0.2 M) hasta mantener el pH constante (pH=10) bajo agitación magnética y a temperatura ambiente durante 18 h. El sólido formado (Au/CeO<sub>2</sub>) se filtró y se lavó exhaustivamente con agua destilada hasta que no se detectaron iones cloruro utilizando el test del AgNO<sub>3</sub>. Después de secar el catalizador a vacío durante 1 h a temperatura ambiente, se llevó a cabo el proceso de reducción; que consistió en tratar el sólido con 1-fenil-1-etanol a la temperatura de 160 °C bajo agitación durante 2 h. Pasado este tiempo, el catalizador se filtró, se lavó con agua y acetona. Finalmente, el catalizador se secó a la temperatura de 100 °C durante 12 h. El contenido total de Au en el catalizador se determinó por análisis químico y fue de 2% en peso.

### 1.2.11. Procedimientos experimentales

#### Síntesis de 5-(octiloximetil)furfural (octil éter, 1a)

En un experimento típico, el catalizador (51 mg) fue activado *in situ* en un matraz de dos bocas de 10 mL calentando el sólido a 200 °C a vacío durante 2 h.

El sistema se enfrió a temperatura ambiente y se añadió el HMF y octanol (con una relación molar 1:1). La mezcla se calentó a 100 °C utilizando un sistema equipado con un baño de silicona, un agitador magnético y un condensador. El progreso de la reacción se siguió tomando muestras y analizándolas con un CG equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (HP5, 30 m × 0.25 mm × 0.25m) utilizando hexadecano como patrón externo. Cuando la reacción finalizó, se filtró y la mezcla de reacción se analizó por CG-MS.

El análisis CG-MS se realizó en un Agilent 6890N equipado con una columna como la del CG. En todos los casos, el balance molar fue >95 %. La purificación de los éteres se realizó por columna de cromatografía con sílica gel utilizando mezclas de hexano/acetato de etilo como eluyente. El catalizador extraído fue calcinado a 500 °C durante 3 h bajo flujo de aire y reusado varias veces sin perder actividad.

### **Oxidación del 5-(octiloximetil)furfural a ácido 5-(octiloximetil)-2-furanoico**

En un experimento general, una disolución formada por 5-(octiloximetil)-furfural (0.5 mmol), 7.5 mL de agua (miliQ) y 0.5 mmol de NaOH se vertieron en un reactor de vidrio que contenía el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> reducido (63 mg) (relación molar 5-(octiloximetil)furfural/Au 78). El reactor se presurizó a una presión de 10 bar con aire y con un flujo de 0.5 mL s<sup>-1</sup>. La reacción se mantuvo a presión constante bajo agitación magnética (1000 rpm) y a la temperatura de 65 °C. Al finalizar la reacción el catalizador se eliminó por filtración y tras la evaporación del agua a vacío, se obtuvo el carboxilato sódico sólido.

Durante el transcurso de la reacción se tomaron muestras periódicamente y se analizaron por CG usando el siguiente procedimiento: después de obtener la muestra de la disolución básica, se centrifugó para eliminar el catalizador, posteriormente la muestra se acidificó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido, se añadió hexadecano como estándar externo y los compuestos orgánicos se extrajeron con acetato de etilo. Las muestras se analizaron por CG tras ser secadas con MgSO<sub>4</sub>.

### **Regeneración y reúso del Au/CeO<sub>2</sub>**

Al finalizar la reacción el catalizador se filtró a vacío, se lavó con éter etílico y con una disolución de NaOH (0.2 M) con el fin de eliminar los productos orgánicos adsorbidos y productos ácidos formados durante la reacción. Finalmente, el catalizador se lavó con abundante agua y se secó en un horno a la temperatura de 100 °C durante 12 h para ser utilizado en el siguiente reúso.

### **Determinación de la masa exacta (HRMS-ESI)**

La determinación de la masa exacta se realizó mediante espectrometría de masas de alta resolución por ionización electrospray (HRMS-ESI). Las muestras se diluyeron en acetonitrilo y se analizaron por medio de un espectrómetro Waters ACQUITY XevoQToF (Waters Corp.). La fuente ESI se hizo funcionar en modo de ionización positiva con un voltaje capilar de 1.5 kV. Los flujos de gas de cono y desolvatación fueron 100 L h<sup>-1</sup> y 800 L h<sup>-1</sup>, respectivamente. Todos los datos se recogieron en modo Centroide y se adquirieron usando el software Masslynx (Waters Corp.). La leucina-encefalina fue utilizada para el control de la masa y el ion [M+H]<sup>+</sup> tiene una razón de masa carga ( $m/z = 556.2771$ ) a una concentración de 2 ng mL<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> para asegurar la precisión durante el análisis de MS.

### **Medida de la tensión superficial y concentración micelar crítica**

Las medidas de tensión superficial se realizaron con un equipo Contact Angle System OCA-20 de DataPhysics Instruments y el software de tratamiento de imágenes SCA20, utilizando el método de la gota colgante o pendiente a temperatura ambiente para disoluciones de sales sódicas de los ácidos 5-alcoximetilfuranoicos a diferentes concentraciones (2.5, 1 y 0.5 % en peso) y se compararon con soluciones de la sal sódica del ácido dodecibenceno sulfónico. Para la obtención de los valores de tensión superficial se seleccionó el método de Laplace-Young ajustando la imagen de la gota.

La concentración micelar crítica (CMC) se realizó mediante un gráfico de tensión superficial en función de la concentración y en la intersección de las dos rectas se determinó la CMC.

**Datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos****5-(Octiloximetil)furfural (1a)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta = 0.81$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (s, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.46 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.45 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 9.55 ppm (s, 1H, CHO); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.10$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.65 ( $\text{CH}_2$ ), 26 ( $\text{CH}_2$ ), 29.22 ( $\text{CH}_2$ ), 29.27 ( $\text{CH}_2$ ), 29.38 ( $\text{CH}_2$ ), 31.81 ( $\text{CH}_2$ ), 69.07 ( $\text{CH}_2$ ), 70.86 ( $\text{CH}_2$ ), 110.94 (CH), 128.32 (CH), 152.52 (CH), 158.93 (CH), 177.7 ppm (CHO); CG-MS: m/z 238, 126(5), 110(100), 97(46), 81(21); HRMS (ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$ : 261.1467  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 261.1464.

**5-(Dodeciloximetil)furfural (1b)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta = 0.81$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 3.43 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.46 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.44 (d,  $J = 3.48$  Hz, 1H), 7.14 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 9.55 ppm (s, 1H, CHO); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 14.11$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.67 ( $\text{CH}_2$ ), 25.73 ( $\text{CH}_2$ ), 26.03 ( $\text{CH}_2$ ), 29.33 ( $\text{CH}_2$ ), 29.41 ( $\text{CH}_2$ ), 29.55 ( $\text{CH}_2$ ), 29.61 ( $\text{CH}_2$ ), 29.64 ( $\text{CH}_2$ ), 31.90 ( $\text{CH}_2$ ), 32.80 ( $\text{CH}_2$ ), 65.01 ( $\text{CH}_2$ ), 71.43 ( $\text{CH}_2$ ), 110.93 (CH), 121.95 (CH), 158.95 (CH), 177.71 ppm (CHO); CG-MS: m/z 294, 126 (5), 110 (100), 97 (40), 81 (17); HRMS (ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$ : 317.2093  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 317.2092.

**5-(Hexadeciloximetil)furfural (1c)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta = 0.81$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (s, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (t,  $J = 6.45$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.46 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.44 (d,  $J = 3$  Hz, 1 H), 7.14 (d,  $J = 3.14$  Hz, 1H), 9.55 ppm (s, 1H, CHO); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 14.10$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.68 ( $\text{CH}_2$ ), 25.73 ( $\text{CH}_2$ ), 26.03 ( $\text{CH}_2$ ), 29.17 ( $\text{CH}_2$ ), 29.35 ( $\text{CH}_2$ ), 29.42 ( $\text{CH}_2$ ), 29.56 ( $\text{CH}_2$ ), 29.59 ( $\text{CH}_2$ ), 29.65 ( $\text{CH}_2$ ), 29.68 ( $\text{CH}_2$ ), 31.92 ( $\text{CH}_2$ ), 32.81 ( $\text{CH}_2$ ), 71.43 ( $\text{CH}_2$ ), 65.01 ( $\text{CH}_2$ ), 110.91 (CH), 121.93 (CH), 158.95 (CH), 177.71 ppm (CHO). CG-MS: m/z 350, 126 (5), 110 (100), 97 (40), 81 (15); HRMS (ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Na}$ : 373.2719  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 373.2716.

**5-(Octadeciloximetil)furfural (1d)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (t,  $J = 6.45$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.49 (d,  $J = 3.48$  Hz, 1H), 7.14 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 9.68 ppm (s, 1H, CHO); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 14.10$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.67 ( $\text{CH}_2$ ), 25.73 ( $\text{CH}_2$ ), 26.03 ( $\text{CH}_2$ ), 29.35 ( $\text{CH}_2$ ), 29.41 ( $\text{CH}_2$ ), 29.56 ( $\text{CH}_2$ ), 29.59 ( $\text{CH}_2$ ), 29.65 ( $\text{CH}_2$ ), 29.69 ( $\text{CH}_2$ ), 31.92 ( $\text{CH}_2$ ), 32.80 ( $\text{CH}_2$ ), 71.43 ( $\text{CH}_2$ ), 65.01 ( $\text{CH}_2$ ), 110.91 (CH), 121.92 (CH), 158.95 (CH), 177.71 ppm (CHO). CG-MS: m/z 378, 126 (5), 110 (100), 97 (40); HRMS (ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Na}$ : 401.3032  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 401.3030.

**Ácido 5-(Octiloximetil)-2-furanoico**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.48 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.44 (d,  $J = 3.45$  Hz, 1H), 7.16 ppm (d,  $J = 3.44$  Hz, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 14.06$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.63 ( $\text{CH}_2$ ), 26.03 ( $\text{CH}_2$ ), 29.22 ( $\text{CH}_2$ ), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 29.58 ( $\text{CH}_2$ ), 31.79 ( $\text{CH}_2$ ), 64.93 ( $\text{CH}_2$ ), 71.26 ( $\text{CH}_2$ ), 110.71 (CH), 120.88 (CH), 143.26 (CH), 158.01 (CH), 162.90 ppm (COOH); CG-MS: m/z 254, 125 (100), 97 (40); HRMS(ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}$ : 277.1416  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 277.1404.

**Ácido 5-(Dodeciloximetil)-2-furanoico**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta = 0.81$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.40 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 7.21 ppm (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 14.09$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.63 ( $\text{CH}_2$ ), 22.67 ( $\text{CH}_2$ ), 26.03 ( $\text{CH}_2$ ), 29.33 ( $\text{CH}_2$ ), 29.41 ( $\text{CH}_2$ ), 29.55 ( $\text{CH}_2$ ), 29.58 ( $\text{CH}_2$ ), 29.61 ( $\text{CH}_2$ ), 29.64 ( $\text{CH}_2$ ), 31.90 ( $\text{CH}_2$ ), 64.93 ( $\text{CH}_2$ ), 71.26 ( $\text{CH}_2$ ), 110.69 (CH), 120.88 (CH), 143.21 (CH), 158.04 (CH), 162.76 ppm (COOH); CG-MS: m/z 310, 125 (100), 97 (38). HRMS (ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Na}$ : 333.2042  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 333.2053.

**Ácido 5-(Hexadeciloximetil)-2-furanoico**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  = 0.83 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (s, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.40 (d,  $J$  = 3.45 Hz, 1H), 7.21 ppm (d,  $J$  = 3.45 Hz, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.12 ( $\text{CH}_3$ ), 22.69 ( $\text{CH}_2$ ), 24.68 ( $\text{CH}_2$ ), 26.04 ( $\text{CH}_2$ ), 29.06 ( $\text{CH}_2$ ), 29.23 ( $\text{CH}_2$ ), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 29.43 ( $\text{CH}_2$ ), 29.60 ( $\text{CH}_2$ ), 29.66 ( $\text{CH}_2$ ), 29.69 ( $\text{CH}_2$ ), 31.92 ( $\text{CH}_2$ ), 33.90 ( $\text{CH}_2$ ), 64.94 ( $\text{CH}_2$ ), 71.27 ( $\text{CH}_2$ ), 110.71 (CH), 120.86 (CH), 143.20 (CH), 158.02 (CH), 162.70 ppm (COOH) CG-MS: m/z 366, 125 (100), 97 (40). HRMS (ESI): m/z calculado por  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Na}$ : 389.2668  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 389.2651.

**Ácido 5-(Octadeciloximetil)-2-furanoico**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (s, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.48 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.40 (d,  $J$  = 3.40 Hz, 1H), 7.22 ppm (d,  $J$  = 3.40 Hz, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.11 ( $\text{CH}_3$ ), 22.63 ( $\text{CH}_2$ ), 24.68 ( $\text{CH}_2$ ), 25.72 ( $\text{CH}_2$ ), 26.04 ( $\text{CH}_2$ ), 29.06 ( $\text{CH}_2$ ), 29.23 ( $\text{CH}_2$ ), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 29.43 ( $\text{CH}_2$ ), 29.60 ( $\text{CH}_2$ ), 29.66 ( $\text{CH}_2$ ), 29.69 ( $\text{CH}_2$ ), 31.92 ( $\text{CH}_2$ ), 32.74 ( $\text{CH}_2$ ), 33.88 ( $\text{CH}_2$ ), 64.93 ( $\text{CH}_2$ ), 71.26 ( $\text{CH}_2$ ), 110.71 (CH), 120.88 (CH), 143.26 (CH), 158.01 (CH), 162.61 ppm (COOH). CG-MS: m/z 394, 125 (100), 97 (40). HRMS (ESI): m/z calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Na}$ : 417.2981  $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ; encontrado: 417.2972.

# Bibliografía

- [1] G.O. Reznik, P. Vishwanath, J.J. Todd M.A. Pynn, J.M. Sitnik, J. Wu, Y. Yiang, B.G. Keenan, A.B. Castle, R.F. Haskell, T.F. Smith, P. Somasundaran, K.A. Jarrells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 86(5):1387–1397, 2010.
- [2] V. Dornburg, I. Lewandowski, M. Patel. *J. Ind. Ecol.*, 7(3-4):93–116, 2003.
- [3] M. Kjellin, I. Johansson. *Surfactants from renewable resources*. John Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- [4] A. Foley, A. Kermanshahi, E.S. Beach, J.B. Zimmerman. *Chem. Soc. Rev.*, 41(3-4):1499, 2012.
- [5] D.S. van Es, S. Marinkovic, X. Oduber, B. Estrine. *J. Surfactants Deterg.*, 16:147–154, 2013.
- [6] G.A. Kraus, J.J. Lee. *J. Surfactants Deterg.*, 16:317–320, 2013.
- [7] J. Deutsch, A. Martin, H. Lieske. *J. Catal.*, 245(2):428–435, 2007.
- [8] B. Thomas, V. Ganga Ramu, S. Gopinath, J. George, M. Kurian, G. Laurent, G. L. Drisko, S. Sugunan. *App. Clay Sci.*, 53(2):227–235, 2011.
- [9] M. Sasidharan, R. Kumar. *J. Catal.*, 220(2):326–332, 2003.
- [10] S. Ito, A. Hayashi, H. Komai, Y. Kubota, M. Asami. *Tetrahedron Lett.*, 51(32):4243–4245, 2010.
- [11] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.C. Navarro, J. Primo. *J. Catal.*, 161(2):783–789, 1996.

- [12] M.J. Climent, A. Corma, A. Velty, M. Susarte. *J. Catal.*, 196(2):345–351, 2000.
- [13] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, F. Rey. *J. Catal.*, 183(1):76–82, 1999.
- [14] C.A. Emeis. *J. Catal.*, 141(2):347–354, 1993.
- [15] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Jr. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi. *J. Phys. Chem.*, 98(17):4627–4634, 1994.
- [16] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *J. Catal.*, 233(2):308–316, 2005.
- [17] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Nature*, 359(2):710–712, 1992.
- [18] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. *J. Mater. Chem.*, 8(9):2137–2145, 1998.
- [19] G.J.M. Gruter, F. Dautzenberg, 2007. EP 1834951.
- [20] G.J.M. Gruter, 2010. US 0218416A1.
- [21] G.J.M. Gruter, L.E. Manzer, 2010. US 00558650A2.
- [22] G.J.M. Gruter, L.E. Manzer. 2009. WO 2009/030507.
- [23] L. Linke, Y. Zhang. *ChemSusChem*, 4(12):1745–1748, 2011.
- [24] P. Che, F. Lu, J. Zhang, Y. Huang, X. Nie, J. Gao. *Bioresour. Technol.*, 119:433–436, 2012.
- [25] P. Lanzafame, D.M. Temi, S. Perathoner, G. Centi, A. Macario, A. Aloise, G. Giordano. *Catal. Today*, 175(1):435–441, 2011.
- [26] M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell. *Green Chem.*, 14(6):1626–1634, 2012.
- [27] B. Liu, Z. Zhang, K. Deng. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(47):15331–15336, 2012.

- [28] C.M. Lew, N. Rajabbeigi, M. Tsapatsis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(14):5364–5366, 2012.
- [29] B.C. Shi, B.H. Davis. *J. Catal.*, 157(2):359–367, 1995.
- [30] F.M. Bautista, B. Delmon. *Appl. Catal. A*, 130(1):47–65, 1995.
- [31] P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon. *Appl. Catal.*, 31(2):361–383, 1987.
- [32] F. Collignon, R. Loender, J.A. Martens, P. A. Jacobs, G. Poncelet. *J. Catal.*, 182(2):302–312, 1999.
- [33] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, P.M. Viruela. *Chem. Eur. J.*, 12(27):7067–7077, 2006.
- [34] A. Corma, M. Renz. *Angew. Chem.*, 119(1-2):302–304, 2007.
- [35] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma. *J. Catal.*, 275(2):236–242, 2010.
- [36] M. Pérez García, L.I. Romero García, J.M. Quiroga Alonso, D. Sales Marquez. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 10(2):75–82, 1996.
- [37] A. Shaikh, M.E. Janka, D.M. Lange, M.C. Morrow, B.R. Bowers, K.R. Parker, L.R. Partin, J.C. Jenkins, P. Moody, T.E. Shanks, C.E. Sumner, 2012. US 0302772.
- [38] A. Corma, M.E. Domine. *Chem. Commun.*, (32):4042–4044, 2005.
- [39] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma. *ChemSusChem*, 2(12):1138–1144, 2009.
- [40] L. Zhang, S.A. Kozmin. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(38):11806–11807, 2004.
- [41] H. Tysz, C.W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schth. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(34):11510–11517, 2008.
- [42] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Science*, 301(5635):935–938, 2003.
- [43] J. Guzmán, S. Carrettin, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(10):3286–3287, 2005.

- [44] J. Guzmán, S. Carretin, J.C. Fierro-González, Y. Hao, B.C. Gates, A. Corma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(30):4778–4781, 2005.
- [45] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart. *Green Chem.*, 7(4):219–223, 2005.
- [46] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo. *J. Catal.*, 180(2):218–224, 1998.
- [47] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck. *Nature*, 114:10834, 1992.
- [48] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *J. Catal.*, 233(2):308–316, 2005.

## Capítulo 2

# Síntesis de furanochalconas derivadas de biomasa por condensación de Claisen-Schmidt de HMF con acetofenonas

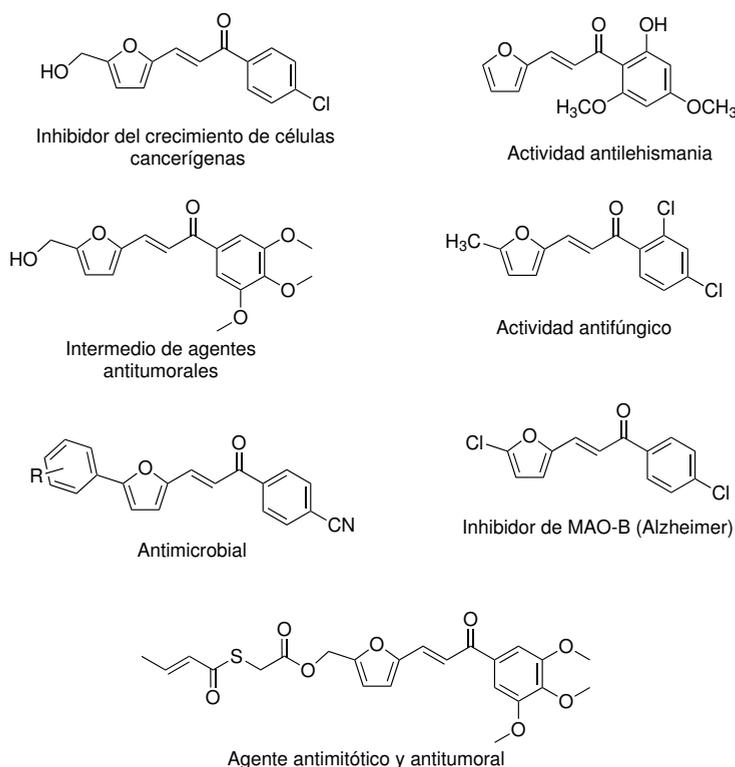
De acuerdo con el objetivo general de esta tesis, en este capítulo se presenta el estudio de la obtención de furanochalconas con actividad biológica mediante la condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenonas en presencia de catalizadores heterogéneos con carácter básico.

### 2.1. Introducción

Las chalconas con estructura de 1,3-difenil-2-propen-1-ona, pertenecen a la familia de los flavonoides y se encuentran ampliamente distribuidas en las plantas. Así pues, se pueden obtener de forma natural y sintética, y se caracterizan por presentar una variada actividad biológica como antioxidantes, antiinflamatorios, antibacteriales, antihiper glucémicos, fungicidas, antimaláricos, anticancerígenos, etc. [1–3].

Un interesante grupo de chalconas son aquellas derivadas de furanos o furanochalconas [4], las cuales se pueden obtener a través de la condensación de Claisen-Schmidt entre derivados del furfural y acetofenonas. Estos compuestos presentan actividad biológica como antiproliferativos de las células causantes del cáncer de mama [5], agentes antimicrobianos [6], antilehismania [7], fungicidas [8], inhibidores de la nitrificación [9] y algunos de ellos son utilizados en los tratamientos de enfermedades neoplásicas como fármacos citotóxicos [10] y en desórdenes neurodegenerativos como el Alzheimer y el Parkinson [11]. Más concretamente, los derivados de las furanochalconas obtenidos a partir de HMF y acetofenona presentan actividad en el tratamiento del cáncer pancreático [12, 13] y de mama [14].

Algunos ejemplos de furanochalconas con actividad biológica se muestran en el Esquema 2.1.



**Esquema 2.1:** Furanochalconas con actividad biológica.

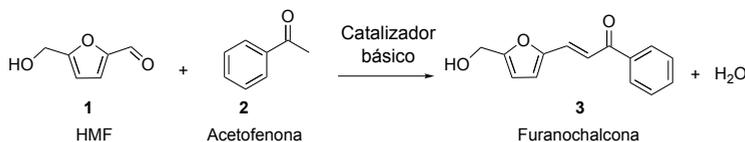
El método general de obtención de chalconas es la condensación de Claisen-Schmidt entre acetofenonas y aldehídos aromáticos utilizando catalizadores básicos homogéneos, como hidróxidos alcalinos en disoluciones acuosas o alcohólicas [1–3]. Estos procesos homogéneos presentan una serie de inconvenientes asociados a la recuperación del catalizador y del producto ya que se requiere un paso adicional para neutralizar el hidróxido alcalino, generalmente con HCl, dando como resultado procesos con alto factor E. Todo ello ha promovido el desarrollo de una gran variedad de catalizadores heterogéneos para realizar la síntesis de chalconas.

Así, la síntesis de chalconas con estructura de 1,3-difenil-2-propen-1-ona se ha llevado a cabo utilizando tanto catalizadores ácidos sólidos como zeolitas [15, 16], KSF Montmorillonita [17], líquidos iónicos funcionalizados con grupos sulfónico ( $\text{HSO}_3$ ) [18],  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -sílica [19] como catalizadores básicos heterogéneos como MgO [20, 21], óxidos mixtos de Al/Mg [22–24], KF soportado sobre alúmina [25], carbón básico activado [26], hidroxiapatita [27], y estructuras metálicas orgánicas (MOF) (IRMOF-3) [28].

Sin embargo, la síntesis de furanochalconas está basada principalmente en métodos homogéneos, siendo escaso el uso de catalizadores heterogéneos. Recientemente, Yadav y col. [29] han descrito la condensación de Claisen-Schmidt de furfural y derivados de acetofenona en presencia de catalizadores básicos heterogéneos. Los autores encontraron que llevando a cabo la reacción con una relación molar de acetofenona:furfural de 2:1 a 120 °C, con etanol como disolvente y en presencia de 15 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , es posible alcanzar un 98 % de rendimiento a la correspondiente chalcona (3-(furan-1-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona) mientras que utilizando diferentes hidrotalcitas calcinadas (relación Mg:Al de 3:1, 5:1 y 9:1), la conversión máxima del furfural fue tan solo del 13 %. Sin embargo, aunque las furanochalconas derivadas de HMF son de gran interés en la industria farmacéutica (Esquema 2.1), la condensación de HMF con derivados de acetofenona, no se ha descrito en presencia de catalizadores heterogéneos. Por lo que en este capítulo de la tesis se presenta el estudio de la síntesis de furanochalconas por medio de la condensación de Claisen-Schmidt entre el HMF y acetofenona en presencia de diferentes catalizadores básicos heterogéneos.

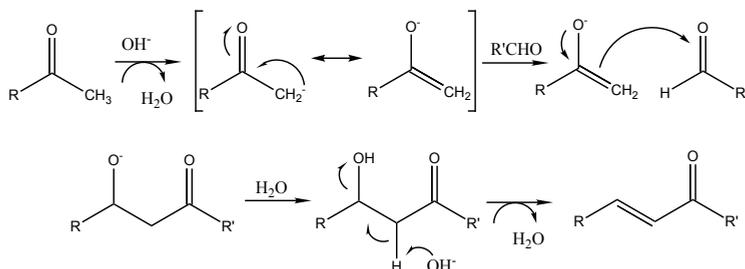
## 2.2. Resultados y discusión

De acuerdo con el objetivo propuesto y con objeto de seleccionar el catalizador sólido básico más adecuado para llevar a cabo la síntesis de furanochalconas sustituidas, se tomó como reacción modelo la condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona (Esquema 2.2).



**Esquema 2.2:** Condensación de Claisen-Schmidt de HMF con acetofenona.

El mecanismo de la condensación de Claisen-Schmidt bajo catálisis básica entre aldehídos aromáticos y derivados de acetofenonas (Esquema 2.3), se inicia con la abstracción de un protón de la acetofenona por el centro básico, formando un carbanión. En el segundo paso, se produce el ataque nucleofílico del carbanión al carbono del grupo carbonilo del aldehído dando lugar a la formación del intermedio  $\beta$ -hidroxicetona, el cual se deshidrata para formar la cetona  $\alpha$ - $\beta$ -insaturada (furanochalcona, **3**).



**Esquema 2.3:** Mecanismo de reacción de Claisen-Schmidt.

Durante este proceso, y dependiendo de la naturaleza del catalizador y condiciones de reacción, pueden ocurrir reacciones secundarias, como la autocondensación de la acetofenona, que daría lugar a la formación de dipnona, además, se pueden obtener subproductos debidos a la desproporción de Cannizzaro del aldehído, que en el caso del HMF daría lugar al ácido 5-hidroximetilfuranoico y 2,5-dihidroximetilfurano [30], así como las reacciones

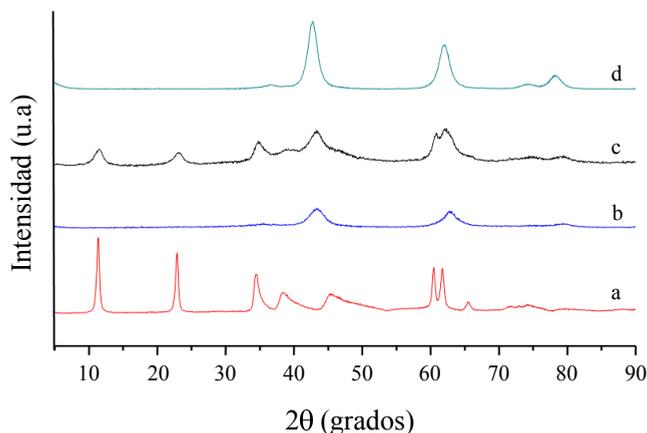
de oligomerización de la cetona  $\alpha$ - $\beta$ -insaturada. Por lo tanto, la optimización del catalizador y las condiciones de reacción son parámetros importantes para obtener furanochalconas con alta selectividad.

Para ello, se seleccionaron catalizadores sólidos con centros básicos, con capacidad de abstraer el protón del grupo metilo de la acetofenona, tales como un MgO de elevada superficie y óxidos mixtos de Al/Mg (HTc) que se obtiene por calcinación de la hidrotalcita Al/Mg, y un óxido mixto rehidratado de Al/Mg (HTr).

El MgO y los óxidos mixtos de Al/Mg presentan una basicidad de Lewis fuerte, que está asociada al par iónico  $O^{-2}M^{+2}$  [31, 32] y han mostrado una excelente actividad en diferentes reacciones de condensación aldólica [21–23, 33–36]. Como se ha presentado en la introducción de esta Tesis, la hidratación de los óxidos mixtos de Al/Mg con agua exenta de  $CO_2$ , permite restaurar parcialmente la estructura laminar de la hidrotalcita. De esta forma los aniones de compensación  $CO_3^{-2}$  que se encuentran en el espacio interlaminar, son reemplazados por iones hidroxilo ( $OH^{-}$ ), los cuales pueden actuar como centros básicos de Brønsted fuertes [37–39] capaces también de llevar a cabo una gran variedad de condensaciones aldólicas [24, 37, 40, 41].

El óxido mixto de Al/Mg (HTc) se preparó por calcinación a 450 °C de una muestra de hidrotalcita Al/Mg (con una relación molar Mg/Al de 3). La hidratación de la HTc con un 36 % en peso de agua, libre de  $CO_2$ , produce la muestra hidratada (HTr). El MgO es un catalizador comercial y tiene un tamaño de cristal de 3 nm y un área superficial de 670 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

En la Figura 2.1, se presentan los difractogramas de RX de estas muestras. Como se puede observar la hidrotalcita de Al/Mg (Figura 2.1a), presenta las bandas típicas de este material laminar. Estas bandas desaparecen después del proceso de calcinación, y aparecen las bandas típicas de un óxido mixto de Al/Mg (Figura 2.1b). En la Figura 2.1c se observa que después de la hidratación del óxido mixto, el sólido recupera parcialmente la estructura laminar inicial (Figura 2.1a). Finalmente, en la Figura 2.1d se observa las bandas típicas de DRX del catalizador MgO.



**Figura 2.1:** Difractograma de rayos X (DRX) para las muestras: (a) hidrotalcita Al/Mg, (b) óxido mixto de Al/Mg (HTc), (c) HTc rehidratada (HTr), y (d) MgO.

La actividad catalítica de estos catalizadores se estudió llevando a cabo la condensación entre HMF y acetofenona (en cantidades equimolares) a una temperatura de 90 °C, en presencia de un 15% en peso de catalizador y en ausencia de disolvente. Para verificar que la reacción no está controlada por difusión externa, la condensación se llevó a cabo bajo agitación magnética a 500, 800 y 1000 rpm con los tres catalizadores. Los resultados mostraron que utilizando velocidades de agitación de 800 y 1000 rpm la velocidad de reacción era similar, lo que indicó que bajo estas condiciones la reacción no está controlada por difusión externa. Por ello, se seleccionó la velocidad de agitación de 1000 rpm para los experimentos catalíticos sucesivos. En la Tabla 2.1 y Figura 2.2 se muestran los datos obtenidos para cada catalizador. En los tres casos, se detectó como único producto la correspondiente chalcona ((E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona)(**3**), la cual no se detectó cuando la reacción se llevó a cabo en ausencia de catalizador (Tabla 2.1).

Como se observa en la Tabla 2.1, el MgO es el catalizador más activo, siendo el orden de actividad (velocidad inicial de reacción): MgO > HTr > HTc. La mayor actividad que presenta el MgO comparada con HTc y HTr podría ser atribuida a la mayor concentración de centros básicos fuertes que presenta esta muestra de elevada área superficial. De hecho, es conocido que la condensación aldólica es una reacción sensible a la estructura del MgO [36],

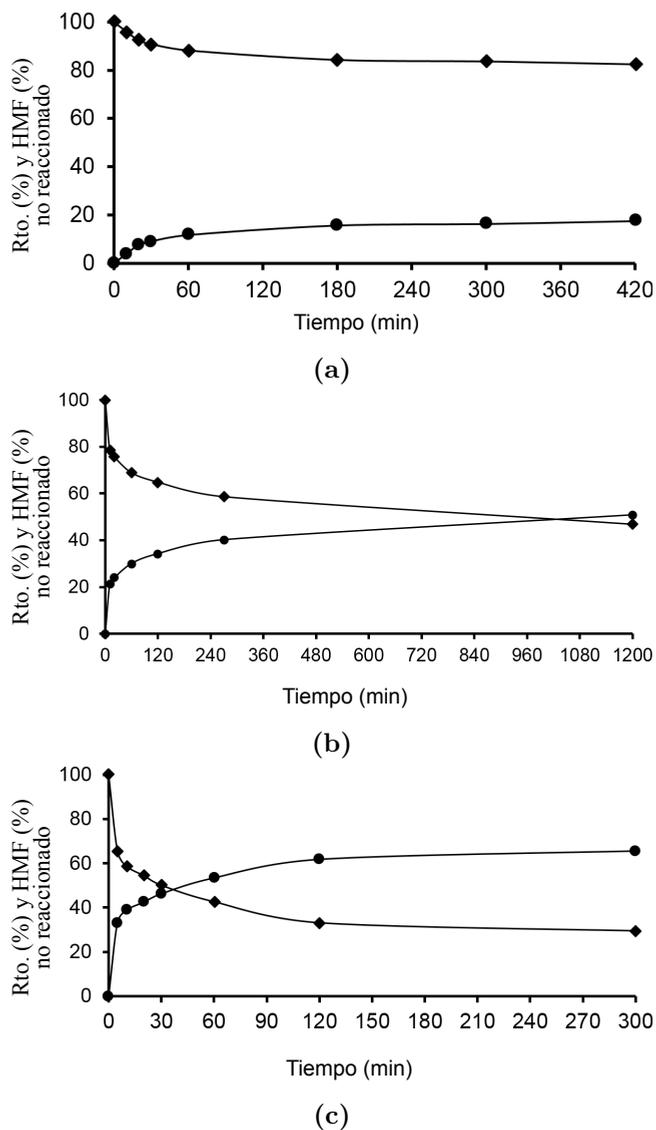
por lo que el tamaño nanométrico de los cristales de esta muestra (3 nm) proporciona una alta concentración de centros básicos fuertes asociados a  $O^{-2}$  de baja coordinación localizados en esquinas y bordes de los cristales [42]. Sin embargo, si se calcula la actividad intrínseca de cada catalizador, que resulta de dividir la velocidad inicial de reacción por el área superficial (Tabla 2.1), la mayor actividad específica corresponde a la muestra HTr, en donde los centros básicos de Brønsted están asociados a los  $OH^{-}$ , formados durante la hidratación. Así pues, se puede concluir que para llevar a cabo la reacción de condensación de HMF con acetofenona, la basicidad tipo Brønsted que presenta la HTr, es mejor que la basicidad de tipo Lewis (HTc).

**Tabla 2.1:** Condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona en ausencia de disolvente, utilizando catalizadores básicos heterogéneos.<sup>a</sup>

Catalizador	$r^{\circ}10^5$ molmin <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	$r^{\circ}10^5$ molmin <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	Conv. HMF (%)	Rto. <b>3</b> (%)	Selectividad <b>3</b> (%)
Blanco	-	-	-	-	-
HTr	59.7	238	44	43	99
HTc	2.2	0.90	17	16	99
MgO	123.7	20.6	67	66	99

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), 15% en peso de catalizador a 90 °C, 5 h, sin disolvente.

Por otro lado, en las Figuras 2.2 se observa que con los tres catalizadores, la reacción se detiene antes de alcanzar la conversión total. Esto estaría indicando que durante la reacción ocurre una importante desactivación de los catalizadores, la cual es mayor en el caso del MgO. La desactivación observada podría ser atribuida a la fuerte adsorción de los reactivos y/o productos sobre la superficie de los catalizadores. Con objeto de comprobación, cada catalizador se recuperó después de la reacción y se sometió a una extracción sólido-líquido en un equipo Soxhlet, utilizando diclorometano como disolvente. Se observó que la cantidad de material orgánico extraído fue de 0.88, 2.73 y 1.35% en peso (respecto a la cantidad de catalizador) para MgO, HTr y HTc respectivamente. La cantidad de materia orgánica extraída de cada catalizador, así como los productos encontrados en los extractos se muestran en la Tabla 2.2.



**Figura 2.2:** Condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona, usando (a) HTc, (b) HTr, (c) MgO. Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), catalizador (15% en peso respecto a la cantidad total de reactivos), a 90 °C. HMF (◆), Furanochalcona **3** (●).

Como se puede observar, el principal componente de los extractos corresponde al HMF siendo del 95, 56 y 79 % para el MgO, HTr y HTc respectivamente. Al mismo tiempo, la cantidad de furanochalcona **3** adsorbida en el catalizador es particularmente significativa en el caso de la HTc (15.9 % en peso) y en la HTr (28.8 % en peso). Además, el análisis termogravimétrico de las muestras indicó que una considerable cantidad de material orgánico permanece fuertemente retenida en los catalizadores después de la extracción mediante el equipo Soxhlet, siendo 28.12 %, 11.25 % y 16.55 % para MgO, HTc y HTr respectivamente. Considerando la composición de los extractos orgánicos (Tabla 2.2), parece ser, que aunque la adsorción de la furanochalcona contribuye a la desactivación del catalizador (en el caso de la HTc y la HTr), la principal causa de desactivación del catalizador en todos los casos es la fuerte adsorción de HMF. Así, para evitar o al menos disminuir la desactivación del catalizador, se pensó en utilizar un disolvente que pudiera minimizar la adsorción, tanto del HMF como de la furanochalcona sobre la superficie del catalizador.

**Tabla 2.2:** Material orgánico extraído y porcentaje de los compuestos para cada catalizador utilizado.

Catalizador	Material orgánico (% en peso) <sup>a</sup>	Distribución de compuestos extraídos en el material orgánico (% en peso)		
		Acetofenona	HMF	Furanochalcona <b>3</b>
HTc	1.34	5.0	79.1	15.9
HTr	2.73	14.9	56.3	28.8
MgO	0.88	1.8	95.8	2.4

<sup>a</sup>Material orgánico extraído (con respecto a la cantidad de catalizador) mediante un equipo Soxhlet utilizando diclorometano como disolvente.

### 2.3. Influencia del disolvente

Así, la condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona se llevó a cabo con dos disolventes polares con diferente constante dieléctrica, el acetonitrilo y etanol, con constantes dieléctricas ( $\epsilon$ ) de 37 y 24, respectivamente, capaces de solubilizar ambos reactivos.

En los resultados mostrados en la Tabla 2.3 se puede observar que en todos los catalizadores estudiados, la mayor actividad catalítica se obtiene utilizando el disolvente más polar (acetonitrilo). Una posible explicación para estos

resultados podría estar basada en las diferentes energías de activación de los estados de transición solvatados. Por lo tanto, si la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente polar, el estado de transición podría estar mejor solvatado disminuyendo así, la entalpía libre de activación y mejorando la velocidad de reacción cuando se incrementa la polaridad del disolvente [43]. Además, se observa que en presencia de disolventes polares el orden de actividad (velocidad inicial de reacción) de los catalizadores cambia con respecto al observado cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente (Tabla 2.1), siendo el orden de actividad  $\text{HTr} > \text{MgO} > \text{HTc}$ . Así pues, parece que el estado de transición más “aniónico”, el cual podría formarse en los centros básicos de Brønsted más fuertes presentes en la muestra HTr podría ser el más estabilizado dando lugar a un incremento en la velocidad de reacción.

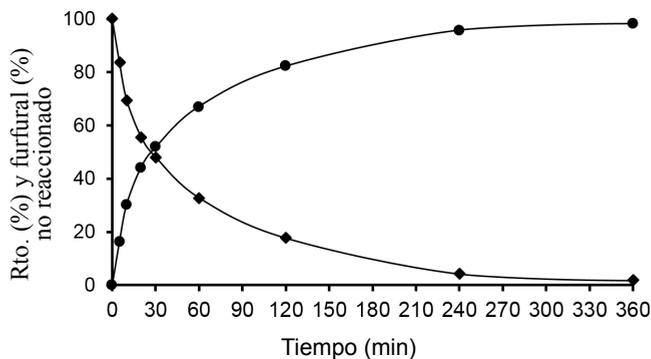
**Tabla 2.3:** Influencia del disolvente en la condensación de HMF y acetofenona usando MgO, HTr y HTc como catalizadores.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Disolvente	$r \cdot 10^5$ $\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$	t (h)	Conv. HMF (%)	Rto. <b>3</b> (%)	Selec. <b>3</b> (%)
1	MgO	EtOH	11.6	4	35	30	86
				24	54	45	83
2	MgO	ACN	14.7	4	34	33	97
				24	49	47	96
3	HTr	EtOH	22.2	4	39	38	99
				24	50	49	98
4	HTr	ACN	73.5	0.25	36	36	99
				4	55	54	99
				24	61	60	98
5	HTc	EtOH	4.93	4	12	12	100
				24	18	18	100
6	HTc	ACN	10.25	4	13	13	100
				24	17	17	100

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), disolvente (2 mL), 15% de catalizador respecto a la masa de los reactivos, a 90 °C.

Por otra parte, se observó que la presencia de disolvente no disminuyó el grado de desactivación del catalizador, y de hecho al realizar la extracción sólido-líquido de los catalizadores en un equipo Soxhlet utilizando diclorometano como disolvente, se observó que también en este caso, el extracto estaba compuesto principalmente de HMF y furanochalcona **3**, siendo el HMF el principal componente. Esto confirma que la principal causa de desactivación es la fuerte adsorción de estos compuestos sobre la superficie del catalizador, lo que podría ser atribuido a la presencia en sus estructuras del grupo hidroximetil, que aunque presenta una acidez débil, puede interaccionar fuertemente con los centros básicos. Para verificar ésta hipótesis, la reacción se llevó a cabo

utilizando furfural, que a diferencia del HMF, no posee el grupo hidroximetil en su estructura. Para ello, se utilizó la HTr como catalizador y etanol como disolvente. Como se observa en la Figura 2.3, en este caso se obtuvo un rendimiento del 100 % después de 6 h de reacción y la cantidad de furfural adsorbido fue menor que en el caso del HMF (<1 % en peso).



**Figura 2.3:** Condensación de Claisen-Schmidt de Furfural y acetofenona. Condiciones de reacción: Furfural (1 mmol), acetofenona (1 mmol), catalizador: HTr (15 % respecto a la cantidad total de reactivos), 90 °C. Furfural (♦), chalcona (●).

Teniendo en cuenta estos resultados, se pensó en incrementar la polaridad del disolvente utilizando mezclas etanol-agua. Así, cuando la reacción se llevó a cabo con los tres catalizadores (Tabla 2.4 y Figura 2.4) utilizando mezclas de etanol-agua (1 mL:1 mL) como disolvente, se observó un considerable incremento de la velocidad inicial de la reacción respecto a los valores obtenidos utilizando etanol puro, demostrando el beneficio de incrementar la polaridad del disolvente. Pero además, como se puede observar en las Figuras 2.4b y 2.4c la desactivación de las hidrotalcitas HTr y HTc es prácticamente despreciable, alcanzándose en ambos casos una conversión prácticamente total del HMF con una selectividad del 99 % de furanochalcona **3** después de 4 h de reacción.

Estos resultados parecen indicar que, la presencia de agua limita la fuerte adsorción de HMF y la furanochalcona sobre la superficie de estos catalizadores, disminuyendo la velocidad de desactivación del catalizador. De hecho, la extracción con Soxhlet de estos catalizadores mostró que la cantidad de material orgánico retenido (HMF y furanochalcona) es más baja (0.9 y 1.6 %

en peso para HTc y HTr respectivamente), que cuando se utilizó etanol como disolvente que fue de 1.7 y 3.2% en peso). Cabe destacar que en el caso de la HTc, cuando se utiliza una mezcla de etanol-agua como disolvente, el agua actúa tanto como disolvente como agente rehidratante. Por lo tanto, el aumento de la actividad de la HTc en este medio es debida no solo al aumento de la polaridad del disolvente, sino también al efecto de rehidratación *in situ* la cual genera una muestra de HTr (ver DRX del catalizador utilizado en la Figura 2.5).

**Tabla 2.4:** Resultados de la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua como disolvente en la presencia de los catalizadores estudiados.<sup>a</sup>

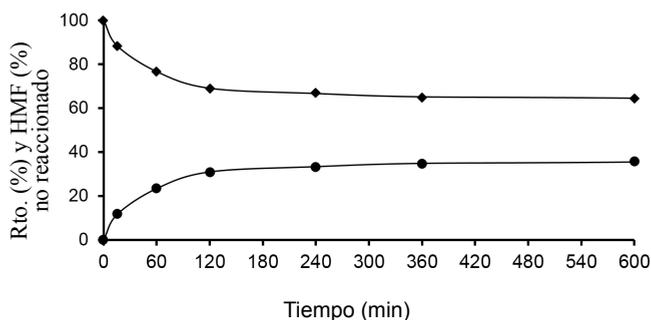
Entrada	Catalizador	$r \cdot 10^5$ $\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$	Tiempo (h)	Conv. HMF (%)	Rto. <b>3</b> (%)	Selec. <b>3</b> (%)
1	MgO	21.09	4	36	34	94
			24	39	37	95
2	HTr	106.27	0.17	39	39	99
			4	96	96	99
			24	99	98	99
3	HTc	46.3	0.33	40	40	99
			4	99	99	99
			24	99	98	98
4	NaOH <sup>b</sup>	483.6	1	95	75	79

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), 15% de catalizador respecto a la masa de los reactivos a 90 °C. Disolvente: mezcla etanol-agua (1 mL: 1 mL).

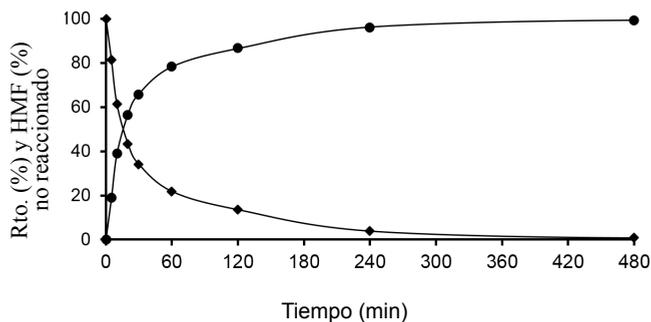
<sup>b</sup>La reacción se llevó a cabo usando NaOH (4% en peso respecto a la masa de los reactivos) utilizando como disolvente una mezcla etanol/agua (1 mL: 1 mL) a temperatura ambiente.

Por otra parte, el MgO mostró una importante desactivación en etanol-agua alcanzándose una conversión de HMF que no superó el 39% después de 24 h de reacción (Figura 2.4a). En este caso, la desactivación podría ser atribuida principalmente a los cambios estructurales del MgO que se rehidrata *in situ* a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  durante la reacción, el cual presenta una menor actividad catalítica en la condensación aldólica que el óxido mixto rehidratado de Al/Mg [44].

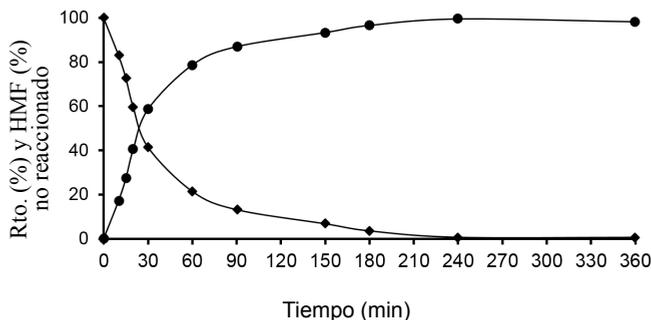
Para confirmar esta hipótesis se llevó a cabo el difractograma (DRX) del MgO usado (Figura 2.6) observándose los picos característicos del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  descritos en bibliografía que son 18.4, 38.0, 50.9, 58.7, 62.2, 68.4, 72.1 grados.



(a)



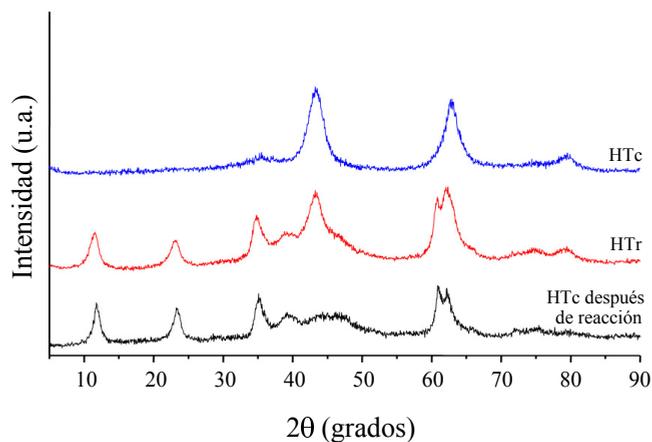
(b)



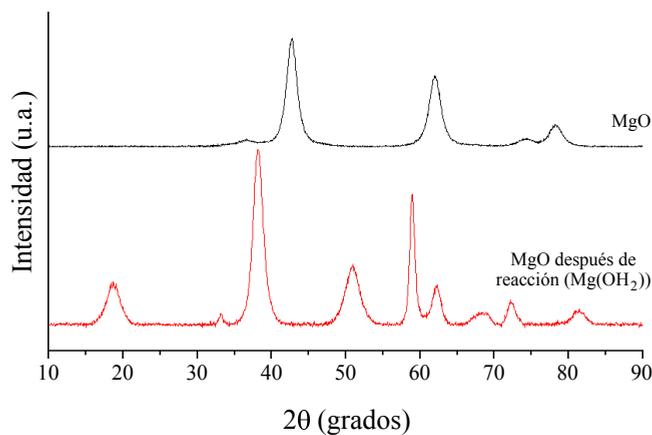
(c)

**Figura 2.4:** Condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona utilizando (a) MgO, (b) HTr, (c) HTc. Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), catalizador (15 wt % respecto a la cantidad de reactivos), a 90 °C. HMF (◆), Furanochalcona **3** (●).

Con objeto de comparación, la reacción se llevó a cabo utilizando una base homogénea (NaOH) en una disolución hidroetanólica (1 mL etanol-1 mL H<sub>2</sub>O)



**Figura 2.5:** Diffractograma de rayos X (DRX) de las muestras HTc fresca, HTr y HTc después de reacción en la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua.



**Figura 2.6:** Diffractograma de rayos X (DRX) de las muestras de MgO antes y después de la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua como disolvente.

(Tabla 2.4, entrada 4). En este caso, aunque se obtuvo una buena conversión de HMF (95 %), la selectividad de furanochalcona (**3**) fue mucho menor (79 %). Esta menor selectividad es debida a la presencia de productos procedentes de la desproporción de Cannizzaro del HMF y de polimerización. Estos resultados son similares a los descritos previamente en patentes de la condensación de HMF y acetofenona a temperatura ambiente utilizando una disolución etanólica de NaOH [14]. Por lo tanto, de estos resultados podemos concluir que los catalizadores HTc y HTr son más activos y selectivos para la obtención de furanochalcona, que los catalizadores homogéneos convencionales.

Por otra parte, el efecto del agua sobre la velocidad de la reacción y la desactivación del catalizador se confirmó llevando a cabo la reacción con mezclas de agua y diferentes disolventes polares (metanol, isopropanol y acetonitrilo) utilizando HTc como catalizador. Como se observa en la Tabla 2.5 en todos los casos, se alcanzaron buenos resultados, siendo la mezcla etanol-agua el mejor disolvente en términos de conversión del HMF y rendimiento de la furanochalcona.

**Tabla 2.5:** Condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona utilizando como disolvente diferentes mezclas de disolventes orgánicos-agua en la presencia del catalizador HTc.<sup>a</sup>

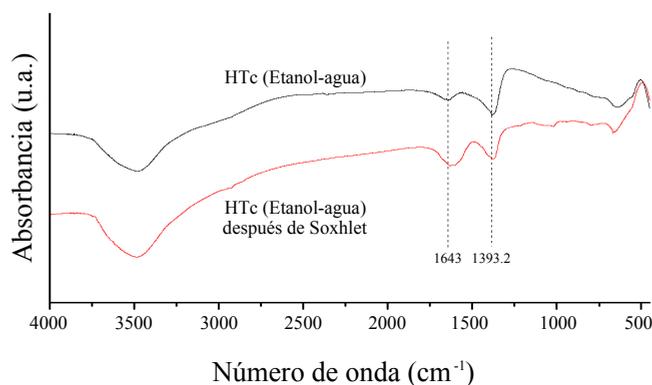
Disolvente	$r^{\circ}10^5$ molmin <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Conv. HMF (%)	Rto. <b>3</b> (%)	Selec. <b>3</b> (%)
Metanol/H <sub>2</sub> O	98.00	94	90	95
Etanol/H <sub>2</sub> O	46.30	100	98	98
Isopropanol/H <sub>2</sub> O	76.94	93	88	94
ACN/H <sub>2</sub> O	62.56	84	82	98

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), disolvente (1 mL de disolvente orgánico : 1 mL de agua), 15% de HTc respecto a la cantidad total de reactivos, temperatura 90 °C, 4 h.

## 2.4. Estudio del reuso del catalizador

Como se ha comentado anteriormente, para reducir los costes de producción y el impacto ambiental de un proceso, es importante que el catalizador pueda ser fácilmente recuperado por filtración y reusado sin pérdida de actividad. Con el fin de estudiar la reusabilidad de la HTc en la condensación empleando etanol-agua como disolvente, después del primer ciclo de reacción,

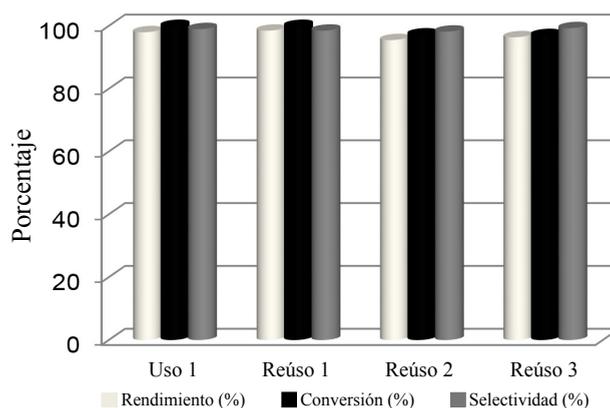
el catalizador se filtró y se sometió a una extracción sólido-líquido en un equipo Soxhlet, utilizando diclorometano y fue usado en un segundo ciclo bajo las mismas condiciones experimentales. Sin embargo, solo se obtuvo un 16 % de conversión de HMF después de 24 h de reacción, indicando que el catalizador se desactiva considerablemente durante el primer ciclo. El difractograma del catalizador utilizado (Figura 2.5), mostró que el catalizador posee una estructura de óxido mixto de Al-Mg rehidratado después del uso. Además, el análisis del material orgánico extraído mediante un equipo Soxhlet (0.9 % en peso) mostró que éste estaba compuesto principalmente por furanochalcona **3** (70 % en peso), indicando que este compuesto es la principal causa de la desactivación. Un análisis de espectroscopía IR del catalizador usado (Figura 2.7) mostró un incremento de la banda de adsorción cerca de  $1643\text{ cm}^{-1}$  la cual puede ser atribuida al grupo carbonilo de la furanochalcona.



**Figura 2.7:** Espectro de infrarrojo de la HTc antes y después de la condensación de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua como disolvente.

Por ello, con el fin de recuperar la actividad catalítica del sólido, después del primer ciclo de reacción, el catalizador se sometió a un proceso de calcinación a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura 2.8 se muestra como siguiendo este protocolo el catalizador puede ser reciclado al menos hasta cuatro ciclos consecutivos sin pérdida significativa de la actividad.

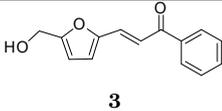
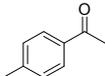
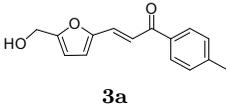
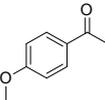
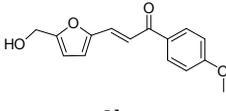


**Figura 2.8:** Resultado de los reúsos de la HTc tras calcinación (450 °C en aire). Condiciones de reacción: HMF (1 mmol, 126 mg), acetofenona (1 mmol, 120 mg), 15 % de HTc respecto a la cantidad total de reactivos, disolvente EtOH:H<sub>2</sub>O (1 mL:1 mL), temperatura 90 °C, 4 h.

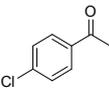
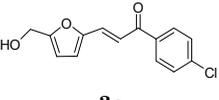
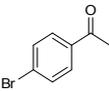
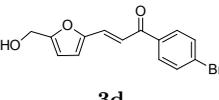
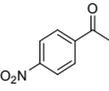
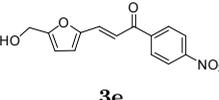
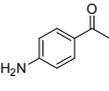
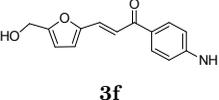
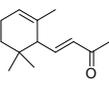
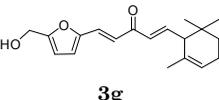
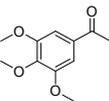
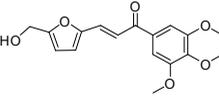
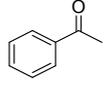
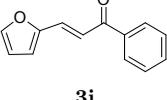
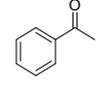
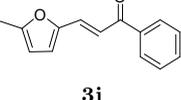
## 2.5. Síntesis de furanochalconas sustituidas

La condensación de Claisen-Schmidt de varias acetofenonas p-sustituidas y derivados del furfural (HMF, furfural y 5-metilfurfural) se llevó a cabo en presencia de HTc utilizando etanol-agua como disolvente. Como se observa en la Tabla 2.6, en todos los casos se obtuvieron buenas conversiones y selectividades a los correspondientes derivados de furanochalconas.

**Tabla 2.6:** Síntesis de furanochalconas utilizando HTc como catalizador.

Acetofenona	Aldehído	Furanochalcona	Rto. (%)	Select. (%)
	HMF		98 (4 h)	99
	HMF		86 (8 h) 93 (24 h)	99 99
	HMF		95 (3 h) 99 (6.5 h)	99 99

Continúa en la página siguiente.

Acetofenona	Aldehído	Furanochalcona	Rto. (%)	Select. (%)
	HMF	 <b>3c</b>	99 (2 h)	100
	HMF	 <b>3d</b>	98 (3 h)	98
	HMF	 <b>3e</b>	83 (8 h)	95
	HMF	 <b>3f</b>	59 (8 h)	99
	HMF	 <b>3g</b>	70 (6 h) 82 (20 h) 83 (10 h) 93 (22 h)	98 99 99 99
	HMF	 <b>3h</b>	83 (8 h) 94 (24 h)	99 99
	Furfural	 <b>3i</b>	100 (6 h)	100
	Metilfurfural	 <b>3j</b>	93 (6 h) 99 (20 h)	99 99

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: Aldehído (1 mmol), acetofenona sustituida (1 mmol), 15% de HTc respecto a la cantidad de reactivos, disolvente EtOH:H<sub>2</sub>O (1 mL:1 mL), temperatura 90 °C. <sup>b</sup>110 °C.

## 2.6. Conclusiones

En este capítulo se ha presentado el estudio de la síntesis de furanochalconas mediante la condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona en presencia de catalizadores básicos heterogéneos.

Se ha mostrado que es posible llevar a cabo la reacción de condensación entre HMF y acetofenona utilizando HTc, HTr y MgO como catalizadores sólidos básicos, obteniéndose alta selectividad a la furanochalcona, aunque en ausencia de disolvente se observa una importante desactivación del catalizador debida a la fuerte adsorción de HMF y furanochalcona a través del grupo hidroximetil.

La utilización de disolventes polares como etanol y acetonitrilo incrementa la velocidad de reacción, pero el catalizador todavía sufre una desactivación importante.

Utilizando los catalizadores HTc y HTr, un incremento adicional de la polaridad mediante la utilización de una mezcla etanol-agua tiene un efecto muy positivo sobre la velocidad de reacción y desactivación, pudiéndose alcanzar conversiones prácticamente completas de HMF y selectividad a furanochalcona del 99 %.

La alta actividad mostrada por la HTc cuando se utiliza etanol-agua como disolvente es debida no solo a la polaridad del disolvente, sino también al hecho de que en presencia de agua se produce la rehidratación *in situ* del óxido mixto dando lugar a una hidrotalcita rehidratada con centros básicos Brønsted altamente activos en esta condensación.

Tanto la HTc como la HTr, aunque son menos activos que los catalizadores homogéneos convencionales como el NaOH, son mucho más selectivos.

Finalmente, se ha mostrado que la HTc es un catalizador estable y reutilizable en varios ciclos consecutivos de reacción sin pérdida apreciable de actividad y además, se ha podido utilizar con éxito en la obtención de una variedad de furanochalconas.

## 2.7. Sección experimental

### 2.7.1. Catalizadores

La hidrotalcita de Al-Mg se preparó a partir de los geles obtenidos por la mezcla de dos disoluciones: la disolución A, que contenía 2.25 mol de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.75 mol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en la concentración (Al+Mg) de 1.5 mol/L para una relación Mg/Al+Mg de 0.25, y la disolución B que contenía 6.75 mol de NaOH y 2 mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  disueltos en el mismo volumen que la disolución A. Ambas disoluciones se mezclaron a una velocidad de 1 mL/min bajo agitación mecánica vigorosa y a temperatura ambiente. La suspensión se mantuvo a 60 °C durante 18 h. La hidrotalcita formada se filtró y lavó hasta que el pH del filtrado era 7. El sólido resultante se secó a 60 °C durante 12 h. La hidrotalcita se calcinó durante 7 h a la temperatura de 450 °C utilizando una rampa de temperatura de 2 °C/min. El sólido así obtenido (HTc) se enfrió hasta temperatura ambiente y se utilizó en reacción.

La hidrotalcita rehidratada (HTr) se obtuvo por rehidratación de la muestra calcinada (HTc) por adición directa de un 36 % en peso de agua descarbonatada sobre el catalizador antes de reacción [24]. La muestra de MgO se adquirió de NanoScale Materials y se calcinó a 450 °C durante 8 h, primero en un flujo de aire y finalmente con una corriente de nitrógeno con el objetivo de eliminar las impurezas y carbonatos adsorbidos. Las características fisicoquímicas de los catalizadores se presentan en la Tabla 2.7.

**Tabla 2.7:** Características fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	Al/(Al+Mg)	Área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Tamaño de cristal (nm)	Diámetro de poro (Å)
MgO	-	600	3	-
HTr	0.25	25	-	277
HTc	0.25	245	< 50	103

### 2.7.2. Procedimiento general para la síntesis de furanochalconas

Una disolución de 5-hidroximetilfurfural (HMF) (1 mmol, 126 mg) y acetofenona (1 mmol, 120 mg) en 2 mL de disolvente se purgó con nitrógeno,

se le agregó el catalizador y se mantuvo a la temperatura de 90 °C bajo agitación magnética (1000 rpm). Al finalizar la reacción, el catalizador se filtró y lavó sucesivamente con una mezcla de etanol-agua. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, la furanochalcona (**3**) se cristalizó en etanol.

En todas las reacciones, se extrajeron muestras a intervalos regulares de tiempo, que tras diluirlas con etanol y secarlas con sulfato de sodio anhidro se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con una columna HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) y un detector FID, utilizando nonano como patrón externo. En todos los casos el balance molar fue ≥ 95 %.

La identificación de productos se realizó en un CG-MS (Agilent MDS-5973 con una columna capilar HP-5) y espectroscopía RMN con un espectrofotómetro Bruker Avance 300 a 300 MHz para <sup>1</sup>H y 75 MHz para <sup>13</sup>C. Los espectros de resonancia de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de los productos fueron registrados utilizando CD<sub>3</sub>OD y CDCl<sub>3</sub> como disolventes y TMS como referencia interna.

### 2.7.3. Reciclado de HTc

Para los estudios del reciclado del catalizador, el sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua-etanol y posteriormente se calcinó a 450 °C en presencia de aire y nitrógeno durante 7 h.

### 2.7.4. Datos espectroscópicos de las furanochalconas

#### (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**3**)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.06–7.96 (m, 2H), 7.61–7.38 (m, 5H), 6.65 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.40 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 4.68 (s, 2H), 2.29 (s, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 189.9, 156.9, 151.5, 138.0, 132.8, 130.6, 128.6, 128.4, 119.1, 117.3, 110.6, 57.6. MS *m/z* (%) 228 (M<sup>+</sup>, 12), 197 (100), 141 (16), 77 (35).

#### (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(p-toluil)prop-2-en-1-ona (**3a**)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.93 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 1H), 7.53 (dd, *J* = 15.3, 1.5 Hz, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.63 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 4.67 (s, 1H), 2.42 (s, 2H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 189.9,

156.9, 151.5, 138.0, 132.8, 130.6, 128.6, 128.4, 119.1, 117.3, 110.6, 57.6. MS  $m/z$  (%) 228 ( $M^+$ , 12) 197 (100) 141 (16) 77 (35). MS  $m/z$  (%) 242 ( $M^+$ , 12), 211 (100), 155 (11), 91(23).

**(E)-3-(5-( hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona (3b)**

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.96 (d,  $J$  = 15.1 Hz, 1H), 7.72 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.48 (d,  $J$  = 15.1 Hz, 1H), 7.32 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 6.95 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.56 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 4.63 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.45 (s, 1H); RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 189.9, 156.9, 151.5, 138.0, 132.8, 130.6, 128.6, 128.4, 119.1, 117.3, 110.6, 57.6. MS  $m/z$  (%) 258 ( $M^+$ , 21), 227 (100), 171 (11), 135 (10), 77 (11).

**(E)-1-(4-clorofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona (3c)**

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.98 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.56 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 7.46 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.40 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 6.69 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1H), 6.43 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.84 (s, 1H); RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 188.4, 156.9, 151.5, 139.2, 136.4, 130.9, 129.8, 128.9, 118.6, 117.6, 110.7, 57.7. MS  $m/z$  (%) 263 ( $M^+$  -1, 10), 227 (100), 171 (52), 168 (20), 139 (17).

**(E)-1-(4-bromofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona (3d)**

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.83 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.57 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 3H), 7.50 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 7.33 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 6.62 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1H), 6.36 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1H), 4.63 (s, 2H), 1.74(s, 1H); RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 188.6, 156.9, 151.5, 136.8, 131.9, 130.9, 130.0, 127.9, 118.6, 117.7, 110.7, 57.7. MS  $m/z$  (%) 307 ( $M^+$  -1, 10) 277 (100), 207 (52), 168 (20), 139 (17).

**(E)- 3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-nitrofenil)-prop-2-en-1-ona (3e)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.40–8.31 (m, 2H), 8.21–8.13 (m, 2H), 7.61 (d,  $J$  = 15.2 Hz, 1H), 7.41 (d,  $J$  = 15.2 Hz, 1H), 6.76 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1H), 6.46 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1H), 4.72 (d,  $J$  = 4.3 Hz, 2H), 1.72(s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188.1, 157.5, 151.2, 150.1, 142.9, 132.0, 129.3, 123.8, 118.7, 118.2, 110.9, 110.0, 57.7. MS  $m/z$  (%) 273 ( $\text{M}^+$ , 13), 242 (100), 196 (19).

**(E)-1-(4-aminofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona (3f)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  = 8.02-7.90 (m, 3H), 7.54 (s, 3H), 7.01-6.98 (m, 2H), 6.83 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 6.47 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 4.80 (s, 2H), 4.61 (s, 2H), 2.42 (s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188.1, 157.5, 151.2, 150.1, 142.9, 132.1, 129.3, 123.8, 119.9, 118.1, 110.9, 110.0, 57.6. MS  $m/z$  (%) 243 ( $\text{M}^+$ , 100), 230 (87), 212 (23), 170 (12), 115 (16), 76 (12), 43 (18).

**(1E,4E)-1-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-5-(2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-il)penta-1,4-dien-3-ona (3g)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  = 7.37 (d,  $J$  = 15.5 Hz, 1H), 6.96–6.74 (m, 2H), 6.60 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 6.38 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 6.29 (d,  $J$  = 15.6 Hz, 1H), 5.51 (s, 1H), 4.65 (s, 2H), 2.03 (s, 3H), 1.63–1.54 (m, 3H), 1.53 1.45 (m, 2H), 0.96 0.84 (m, 7H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188.6, 171.2, 156.6, 151.4, 148.7, 132.0, 131.2, 129.1, 122.6, 121.6, 116.7, 110.5, 109.9, 77.4, 77.2, 77.0, 76.6, 60.4, 57.6, 54.6, 32.6, 31.2, 27.9, 26.8, 23.0, 22.8, 21.0, 14.2. MS  $m/z$  (%) 300 ( $\text{M}^+$ , 22), 244 (56), 213 (100), 151(29), 107(23).

**(E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)prop-2-en-1-ona (3h)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.61 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 7.43 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 7.38 7.28 (m, 3H), 6.73 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H), 6.47 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.03 3.95 (m, 9H), 1.99 (s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 188.5, 156.7, 153.1, 151.6, 142.5, 133.4, 130.5, 118.7, 117.3, 110.7,

106.1, 61.0, 57.7, 56.4. MS m/z (%) 318 (M<sup>+</sup>, 33) 287 (100), 242 (5), 66 (10), 28 (55).

**(E)-3-(furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona (3i)**

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.06–7.99 (m, 2H), 7.68–7.38 (m, 6H), 6.72 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 3.5, 1.8 Hz, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 189.8, 151.7, 144.9, 138.1, 132.7, 130.6 (CH), 128.6, 128.4, 119.3, 116.2, 112.6. MS m/z (%) 198 (M<sup>+</sup>, 91), 141 (28), 105 (100), 77 (45), 51 (23).

**(E)-3-(5-metilfuran-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona (3j)**

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.10–7.96 (m, 2H), 7.60–7.44 (m, 7H), 7.38 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 6.63 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 6.13 (dt, *J* = 3.3, 1.0 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 189.8, 155.9, 150.3, 138.4, 132.5, 130.8, 128.5, 128.3, 118.2, 117.5(CH), 109.3(CH), 14.0. MS m/z (%) 212 (M<sup>+</sup>, 87), 197 (100), 141 (18), 77 (21).

# Bibliografía

- [1] D. H. Dhar. *The chemistry of chalcones and related compounds*. John Wiley & Sons, 1981.
- [2] R. Ghosh, A. Das. *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, 3(3):578–595, 2014.
- [3] H. Suwito, M. Jumina, Mustofa, A. N. Kristanti, N. N. T. Puspaningsih. *J. Chem. Pharm. Res.*, 6(5):1076–1088, 2014.
- [4] S. B. Shaikh, S. Mujahid, N. Tambat, K. Salgar, R. V. Nimbale. *Int. J. Pharm. Res. Schol.*, 6(3):317–329, 2014.
- [5] V. R. Solomon, H. Lee. *Biomed. Pharmacother.*, 66(3):213–220, 2012.
- [6] O. Ahmet, D. A. Mehlika, C. Zerrin, A. K. Zafer. *Lett. Drug Des. Discov.*, 12(7):607–611, 2015.
- [7] P. Boeck, C.A. Bandeira Falcao, P.C. Leal, R.A. Yunes, V. Cechinel Filho, E.C. Torres-Santos, B. Rossi-Bergmann. *Bioorg. Med. Chem.*, 14(5):1538–1545, 2006.
- [8] H. Jin, Y. Geng, Z. Yu, K. Tao, T. Hou. *Pestic. Biochem. Physiol.*, 93(3):133–137, 2009.
- [9] A. Datta, S. Walia, B.S. Parmar. *J. Agric. Food Chem.*, 49(10):4726–4731, 2001.
- [10] M. Konieczny, A. Skladanowski, K. Lemke, J. Pieczykolan, 2011. WO 20119826.
- [11] S.J. Robinson, J.P. Petzer, A. Petzer, J.J. Bergh, A.C.U. Lourens. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 23(17):4985–4989, 2013.

- [12] S.D. Rose, R.F. Hartman, 2007. US 20070265317.
- [13] S.D. Rose, R. F. Hartman, 2013. US 8552066.
- [14] J. Quincoces Suarez, K. Peseke, R. Molina Ruiz, 2006. EP 1764363.
- [15] M.J. Climent, H. Garcia, J. Primo, A. Corma. *Catal. Lett.*, 4(1):85–91, 1990.
- [16] E. Perozo-Rondón, R.M Martín-Aranda, B. Casal, C.J. Durán-Valle, W.N. Lau, X.F. Zhang, K.L. Yeung. *Catal. Today*, 114(2):183–187, 2006.
- [17] R. Ballini, G. Bosica, R. Maggi, M. Ricciutelli, P. Righi, G. Sartori, R. Sartorio. *Green Chem.*, 3(4):178–180, 2001.
- [18] F. Dong, Ch. Jian, F. Zhenghao, G. Kai, L. Zuliang. *Catal. Commun.*, 9(9):1924–1927, 2008.
- [19] A. Sultan, A.R. Raza, M. Abbas, K.M. Khan, M.N. Tahir, N. Saari. *Molecules*, 18(8):10081–10094, 2013.
- [20] B.M Choudary, M.L Kantam, K.V.S. Ranganath, K. Mahendar, B. Sreedhar. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(11):3396–3397, 2004.
- [21] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, L. Martí. *ACS Catalysis*, 5(1):157–166, 2014.
- [22] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo. *J. Catal.*, 151(1):60–66, 1995.
- [23] A. Guida, M.H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste. *App. Catal. A: General*, 164(1):251–264, 1997.
- [24] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty. *J. Catal.*, 221(2):474–482, 2004.
- [25] B.E. Blass. *Tetrahedron*, 58(46):9301–9320, 2002.
- [26] C.J. Durán-Valle, I.M. Fonseca, V. Calvino-Casilda, M. Picallo, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda. *Catal. Today*, 107:500–506, 2005.

- [27] A. Solhy, R. Tahir, S. Sebti, R. Skouta, M. Bousmina, M. Zahouily, M. Larzek. *App. Catal. A: General*, 374(1):189–193, 2010.
- [28] S. Wu, X. Ma, J. Ran, Y. Zhang, F. Qin, Y. Liu. *RSC Advances*, 5(19):14221–14227, 2015.
- [29] G.D. Yadav, A.R. Yadav. *RSC Advances*, 4(109):63772–63778, 2014.
- [30] S. Subbiah, S.P. Simeonov, J.M.S.S. Esperanca, L.P.N. Rebelo, C.A.M. Afonso. *Green Chem.*, 15(10):2849–2853, 2013.
- [31] S. Albertazzi, F. Basile, A. Vaccari. *Inter. Sci. Technol.*, 1:496–547, 2004.
- [32] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano. *Mat. Lett.*, 46(6):309–314, 2000.
- [33] D. Tichit, B. Coq. *Cattech*, 7(6):206–217, 2003.
- [34] M. Campanati, S. Franceschini, O. Piccolo, A. Vaccari, A. Zicmanis. *Catal. Commun.*, 5(3):145–150, 2004.
- [35] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty. *J. Catal.*, 225(2):316–326, 2004.
- [36] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud. *J. Catal.*, 247(2):223–230, 2007.
- [37] K.K. Rao, M. Gravelle, J.S. Valente, F. Figueras. *J. Catal.*, 173(1):115–121, 1998.
- [38] D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier. *J. Catal.*, 219(1):167–175, 2003.
- [39] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. *J. Catal.*, 203(1):184–191, 2001.
- [40] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty. *Green Chem.*, 4(5):474–480, 2002.
- [41] L. Hora, V. Kelbichova, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubicka. *Catal. Today*, 223:138–147, 2014.

- [42] S. Coluccia, A.J. Tench, R.L. Segall. *J. Chem. Soc, Faraday Trans 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 75:1769–1779, 1979.
- [43] I. Rodríguez, G. Sastre, A. Corma, S. Iborra. *J. Catal.*, 183(1):14–23, 1999.
- [44] C. Xu, Y. Gao, X. Liu, R. Xin, Z. Wang. *RSC Advances*, 3(3):793–801, 2013.

## Capítulo 3

# Síntesis de hidrocarburos en el rango de diésel y queroseno mediante la alquilación de compuestos aromáticos con HMF seguida de hidrodesoxigenación

Continuando con los objetivos propuestos, en este capítulo se presenta el estudio de la transformación de HMF en combustibles líquidos en el rango de diésel y queroseno, mediante la alquilación de hidrocarburos aromáticos con HMF, seguida de hidrodesoxigenación utilizando catalizadores heterogéneos.

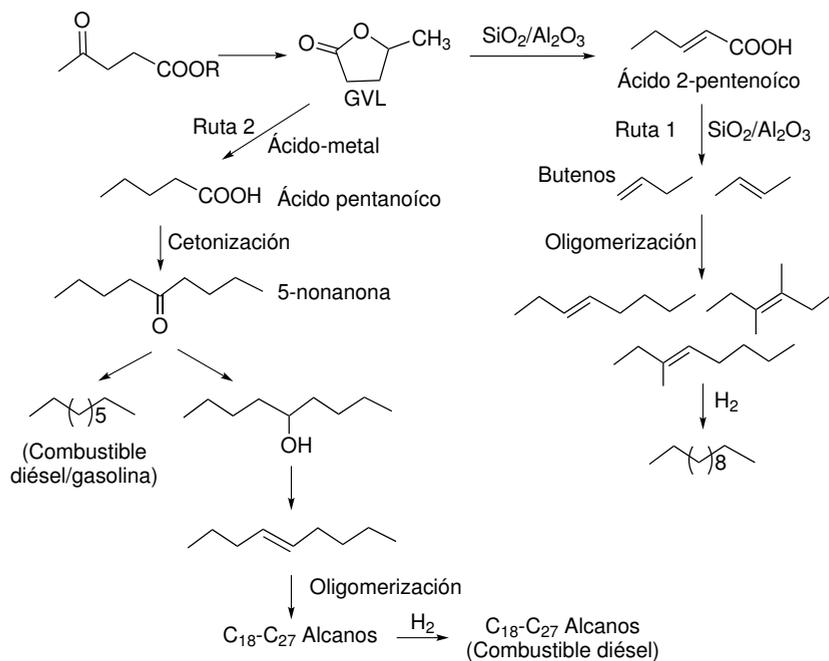
### 3.1. Introducción

Debido a que las moléculas plataforma provenientes de carbohidratos (hexosas y pentosas) contienen como máximo entre 5 y 6 átomos de carbono y un alto contenido de oxígeno, la transformación de este tipo de moléculas en combustibles hidrocarbonados líquidos se realiza a través de rutas catalíticas

que involucran reacciones de acoplamiento C-C, seguida de procesos de hidrodeseoxygenación [1, 2]. Así por ejemplo, el ácido levulínico (LA) puede ser convertido en combustibles hidrocarbonados vía gama-valerolactona (GVL) a través de dos rutas. Una de ellas involucra la apertura del anillo de GVL en isómeros del ácido pentanoico, que seguidamente se pueden descarboxilar sobre un catalizador de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  produciendo una mezcla equimolar de butenos y  $\text{CO}_2$ . La oligomerización de los butenos en presencia de un catalizador ácido, produce alquenos que tras su hidrogenación pueden ser utilizados como combustible para aviones [3]. Sin embargo, los productos de oligomerización de tamaño molecular en el rango de  $\text{C}_8$  no son adecuados para su utilización como combustible diésel, por lo que el rendimiento a diésel de este proceso es solo del 20 %. Otra ruta para producir alcanos líquidos desde el ácido levulínico es a través de la producción de ácido pentanoico mediante la apertura del anillo GVL y posterior hidrogenación sobre catalizadores bifuncionales (ácido-metal). El acoplamiento de 2 moléculas de ácido pentanoico (cetonización) produce 5-nonanona,  $\text{CO}_2$  y agua, la cual se puede llevar a cabo sobre una variedad de catalizadores heterogéneos como óxido de zirconio, mezcla de óxidos de zirconio-cerio, óxido de cerio, alúmina,  $\text{MgO}$  o sílica [4–6] produciendo la 5-nonanona. La 5-nonanona se puede transformar en una mezcla de alcanos líquidos a través de un proceso de hidrogenación/deshidratación a n-nonano utilizando catalizadores bifuncionales como  $\text{Pt}/\text{C}$  o  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  [4] y  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  o  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Esquema 3.1) [5].

Por otra parte, Kunkes y col. [7] han desarrollado un proceso para la producción de alcanos de cadena larga partiendo de polioles, como el sorbitol, en un proceso en cascada en dos pasos, que combina la eliminación de oxígeno (desoxygenación) y reacciones de acoplamiento C-C. Así, en la primera etapa los polioles son desoxygenados utilizando un catalizador de  $\text{Pt-Re}/\text{C}$  dando lugar a una mezcla de compuestos orgánicos en el rango de  $\text{C}_4\text{-C}_6$ , la cual contiene ácidos, alcoholes, cetonas y heterociclos. En el siguiente paso, esta mezcla es convertida en hidrocarburos de cadena más larga a través de diferentes reacciones de acoplamiento C-C, tales como las reacciones de condensación aldólica o de cetonización. Sin embargo, un inconveniente del proceso es el elevado coste del catalizador.

La obtención de biocombustibles líquidos a partir de moléculas platafor-

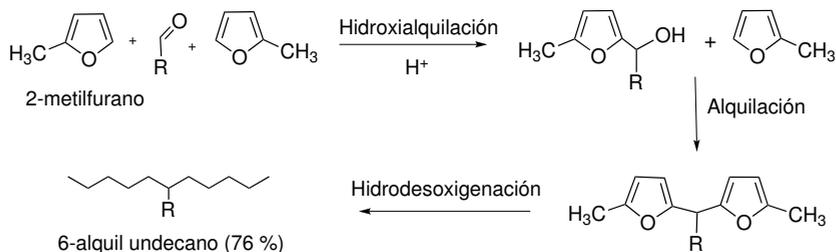


**Esquema 3.1:** Rutas para la transformación de ácido levulínico en alcanos líquidos.

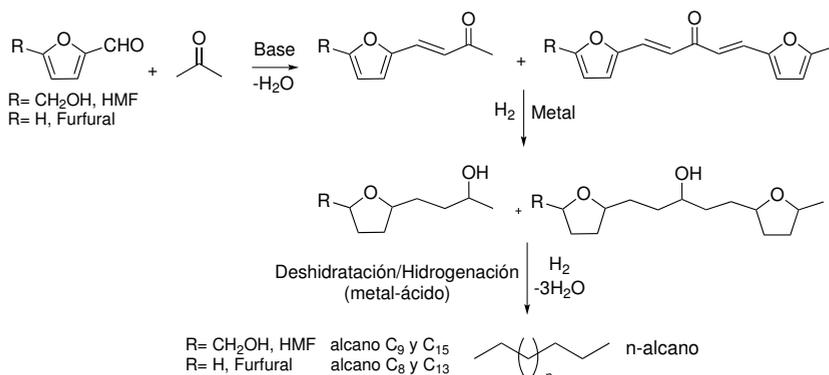
ma derivadas de furanos como furfural, 5-hidroximetilfurfural y 2-metilfurano se ha llevado a cabo utilizando diferentes estrategias. Por ejemplo, Corma y col. [8–10] han desarrollado el proceso de hidroxialquilación/alquilación del 2-metilfurano con otros aldehídos o cetonas y la autocondensación de 2-metilfurano en presencia de catalizadores ácidos (como ácido sulfúrico o catalizadores sólidos ácidos). Durante el proceso se obtienen compuestos oxigenados a través de reacciones de formación de enlace C-C, los cuales mediante hidrogenación se convierten en una mezcla de alcanos con propiedades similares a las de la fracción diésel (Esquema 3.2) [10].

Dumesic y col. [11,12] han propuesto como reacción de formación carbonocarbono, la condensación aldólica de derivados furánicos (5-hidroximetilfurfural y furfural) con cetonas (como acetona) para obtener productos de condensación mono y bis-aldoles, que posteriormente tras un proceso de hidrogenación se convierten en una mezcla de alcanos lineales (Esquema 3.3). Sin embargo, en esta condensación aldólica cruzada también se produce la autocon-

densación de la acetona, lo que conduce a la disminución de la selectividad del compuesto deseado. Para evitar este problema, una alternativa propuesta es realizar la hidrogenación del anillo furánico del HMF y furfural para obtener 5-hidroxitimetiltetrahidrofurfural y tetrahidrofurfural respectivamente, los cuales después de la autocondensación y el proceso de hidrogenación/deshidratación proporcionan alcanos de 12 y 10 carbonos respectivamente (Esquema 3.4) [13].

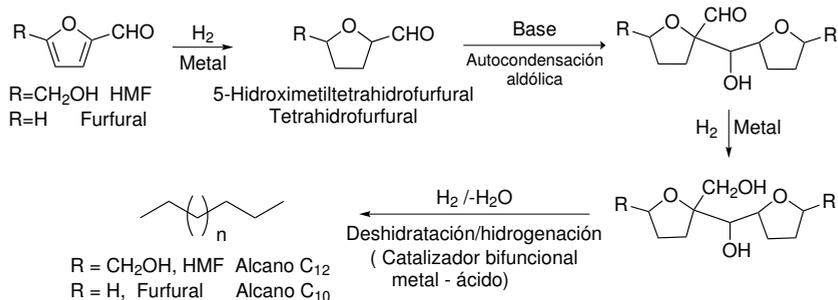


**Esquema 3.2:** Hidroxialquilación de 2-metilfurano (Sylvan) y alquilación con compuestos carbonilos e hidrodeshidrogenación a alcanos.



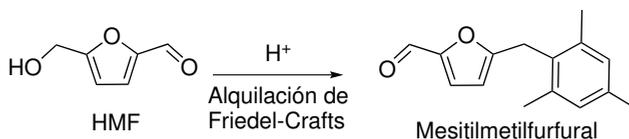
**Esquema 3.3:** Condensación de furfural o HMF con acetona e hidrodeshidrogenación a alcanos.

Otra estrategia para obtener precursores de combustible diésel partiendo de moléculas plataforma derivadas de furanos, es la alquilación de Friedel-Crafts de arenos (derivados de petróleo o de lignina) con HMF dando lugar a derivados del 5-bencilfurfural. Estos derivados del 5-bencilfurfural pueden ser convertidos posteriormente en hidrocarburos (alquil cicloalcanos) mediante procesos de hidrodeshidrogenación.



**Esquema 3.4:** Autocondensación de 5-hidroximetiltetrahidrofurfural o tetrahidrofurfural e hidredesoxigenación a alcanos.

La alquilación de aromáticos con HMF ha sido llevada a cabo utilizando FeCl<sub>3</sub> como catalizador ácido de Lewis. Por ejemplo, Iovel y col. [14] realizaron la alquilación de *o*-xileno con HMF en presencia de FeCl<sub>3</sub> (10 % molar) a 80 °C obteniéndose una mezcla del 37 % de isómeros del xileno sustituido en la posición 4 y 3 (62:38) después de 24 h de reacción. Recientemente, Zhou y col. [15] han realizado la alquilación Friedel-Crafts entre HMF y mesitileno en presencia de nitrometano como disolvente. Cuando utilizaron FeCl<sub>3</sub> (10 % molar) como catalizador, se obtuvo el mesitilmetilfurfural con un 94 % de rendimiento después de 1 h, mientras que con el ácido *p*-toluenosulfónico (10 % molar) solo se alcanzó el 76 % después de 2 h de reacción (Esquema 3.5).



**Esquema 3.5:** Alquilación de Friedel-Crafts de mesitileno con HMF.

Adicionalmente, estos mismos autores han publicado que el ácido fórmico puede actuar como disolvente y catalizador para un proceso *one pot* que implica la deshidratación de fructosa o glucosa a HMF seguida de la alquilación de mesitileno para obtener mesitilmetilfurfural con rendimientos razonables de (20-70 %).

Aunque los procedimientos anteriores son interesantes, presentan algunos inconvenientes para la síntesis de derivados del 5-bencilfurfural, por ejemplo,

el uso de disolventes volátiles y tóxicos, como el nitrometano, y el uso de catalizadores homogéneos de Lewis o de Brønsted que requieren una etapa de neutralización, que limita la recuperación y reúso del catalizador. Por lo tanto, es más interesante el desarrollo de nuevos procesos catalíticos capaces de producir derivados alquilados del HMF por métodos más sostenibles, utilizando catalizadores ácidos heterogéneos, y evitando el uso de disolventes. De acuerdo con esto, recientemente Onorato y col. [16] han utilizado sales de poli(3,4-etilendioxitiofeno)(PEDOT<sup>+</sup>) como catalizadores ácidos para realizar la deshidratación de diferentes cetohexosas a HMF. Estos autores encontraron que cuando la reacción se llevaba a cabo utilizando fructosa a reflujo de tolueno se obtiene una mezcla de orto y para 5-(metil)bencilfurfural con un rendimiento de 84 %. Además, la reacción entre HMF y tolueno, proporcionaba resultados similares. Sin embargo, en ambos casos se requirieron altas relaciones molares sustrato/catalizador (1:1) así como largos tiempos de reacción (20 h).

Considerando que la alquilación de compuestos aromáticos con haluros de alquilo y bencilo, alcoholes y alquenos utilizando catalizadores ácidos sólidos ha sido ampliamente descrita [17–20], se pensó que la utilización de sólidos ácidos estructurados, con buena accesibilidad para moléculas de gran tamaño, podría representar una oportunidad para este tipo de reacciones.

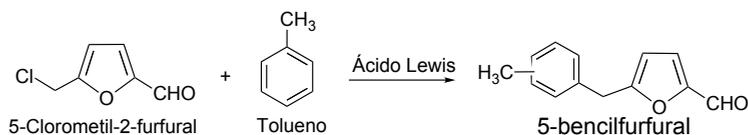
Así, en este capítulo se presenta en una primera parte el estudio de la conversión de HMF en derivados de 5-bencilfurfural utilizando zeolitas de poro grande, zeolitas deslaminadas y aluminosilicatos mesoporosos como catalizadores ácidos. En una segunda parte se presenta el proceso de hidrodeseoxigenación de estos intermedios y su conversión en alquil cicloalcanos.

Cabe destacar que mientras los procesos de hidrodeseoxigenación de los precursores obtenidos mediante las estrategias anteriormente descritas conducen a alcanos lineales y ramificados, la hidrodeseoxigenación de derivados de 5-bencilfurfural conduce a la obtención de alquil ciclohexanos de alta densidad calorífica debido a la tensión del anillo. Los hidrocarburos así obtenidos se encuentran en el rango de diésel y queroseno (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) y pueden ser añadidos a los combustibles convencionales para aumentar la densidad calorífica del combustible.

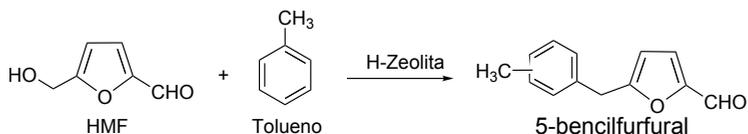
## 3.2. Resultados y discusión

### 3.2.1. Alquilación de tolueno con HMF en presencia de catalizadores ácidos

Los derivados del 5-bencilfurfural a partir del HMF se pueden obtener por dos rutas convencionales de alquilación: la alquilación de Friedel-Crafts de compuestos aromáticos con 5-clorometil-2-furfural en presencia de ácidos de Lewis (generalmente utilizados en cantidad superior a la estequiométrica) (Esquema 3.6) y por reacción directa del HMF en presencia de ácidos de Brønsted (Esquema 3.7). Cuando las reacciones se llevan a cabo en presencia de ácidos homogéneos, de Lewis o Brønsted, se generan grandes cantidades de residuos, como sales o compuestos polialquilados. Además, cuando se utilizan haluros, como 5-clorometil-2-furfural, se requiere una reacción adicional de halogenación. Estas desventajas podrían evitarse si se llevara a cabo la reacción de alquilación directa de compuestos aromáticos con el HMF con altas conversiones y selectividades en presencia de catalizadores ácidos sólidos. Así, se pensó que las zeolitas podrían ofrecer interesantes ventajas para este tipo de reacciones, ya que han sido aplicadas con éxito en un gran número de procesos de alquilación [21–24].



**Esquema 3.6:** Síntesis de productos alquilados de tolueno a partir de 5-clorometil-2-furfural.



**Esquema 3.7:** Síntesis de productos alquilados de tolueno a partir de HMF.

Considerando el tamaño de los productos formados en la alquilación de aromáticos derivados del benceno con HMF, se pensó que las zeolitas más

adecuadas serían aquellas con una estructura de poros que permita una rápida difusión de los productos fuera de los poros, evitando múltiples reacciones de alquilación y la desactivación del catalizador. Por lo tanto, una opción adecuada podría ser la utilización de zeolitas bidimensionales (2D) o laminares, así como materiales mesoporosos estructurados. Por otro lado, ya que se pueden obtener diferentes isómeros (meta, orto y para) en la alquilación de alquil aromáticos con HMF, las dimensiones de los poros y la topología podrían tener también un impacto importante en la distribución de los productos.

Teniendo en cuenta las premisas anteriores, se seleccionaron tres zeolitas protónicas de poro grande con diferente topología y diámetro de poro similares ( $\sim 0.7$  nm): la HMordenita, con un sistema unidireccional de poros con anillos de doce miembros (12MR); una zeolita HBeta con un sistema tridireccional de poro 12MR sin cavidades y finalmente una zeolita tridireccional de poro de 12MR que contiene cavidades (zeolita faujasita Y). Las principales características de las zeolitas utilizadas se encuentran en la Tabla 3.1.

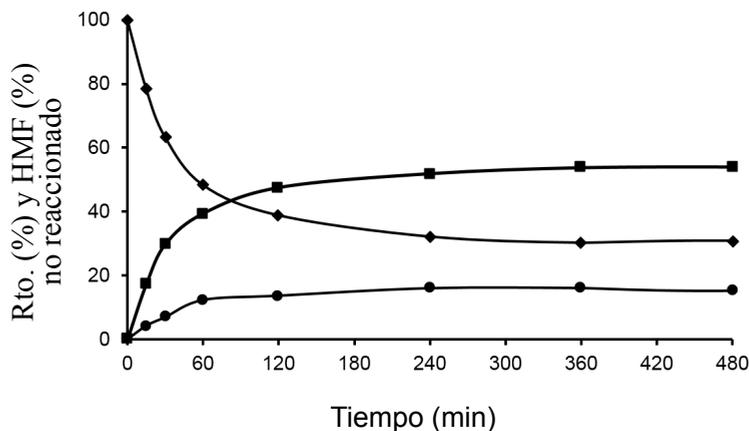
**Tabla 3.1:** Principales características de los catalizadores ácidos.

Catalizador (Si/Al)	BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	V poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	150 °C		250 °C		350 °C	
			B	L	B	L	B	L
HBeta(12.5)	602	0.36	65	69	58	56	25	29
USY-720(12.2)	780	0.49	79	16	66	13	41	10
ITQ-2(15)	643	0.53	57	27	37	18	16	13
MCM-41(15)	1100	0.94	19	62	5	46	4	34
HMord.(10)	550	0.40	67	25	54	25	29	28

Acideze  $\mu\text{mol}$  piridina/g catalizador a diferentes temperaturas, calculada usando coeficientes de extinción [25]. B = Brønsted, L = Lewis

Inicialmente se seleccionó el tolueno como compuesto aromático modelo para estudiar la reacción de alquilación con el HMF. Así, cuando se llevó a cabo la reacción entre HMF y tolueno con la zeolita HBeta (relación Si/Al de 12) a la temperatura de 115 °C, se obtuvo una mezcla de los correspondientes productos monoalquilados 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural con un rendimiento del 54 % después de 8 h de reacción (Figura 3.1 y Tabla 3.2). Además, se obtuvo como subproducto el 5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural (OBMF) proveniente de la auto-eterificación del HMF (Esquema 3.8) con un 15 % de rendimiento, mientras que no se detectaron productos polialquilados, oligómeros y compuestos provenientes de la hidroxialquilación del anillo

aromático. Cuando la reacción se llevó a cabo en ausencia de catalizador no se detectó ningún producto.



**Figura 3.1:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de HBeta (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (♦), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).

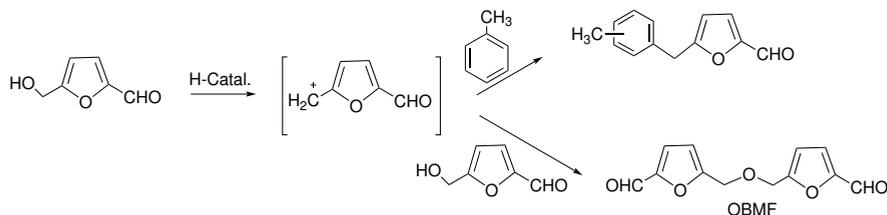
**Tabla 3.2:** Resultados obtenidos en la alquilación de tolueno y HMF con diferentes catalizadores ácidos.<sup>a</sup>

Catalizador (Si/Al)	$r_o$ Alq $10^5$	$r_o$ OBMF $10^5$	t (h)	Conv. (%)	Rendimiento (%)		Selectividad (%)	
					OBMF	5-bencil furfural	5-bencil furfural	Alq (o: p: m)
Mordenita(10)	0.16	0.14	8	20	9	11	55	27:73:0
USY-720(12.2)	2.56	0.57	6	100	5	95	95	46:52:2
HBeta(12.5)	0.57	0.14	6	69	15	54	78	24:72:4
ITQ-2(15)	1.54	-	8	99	1	98	99	22:76:2
MCM-41(12)	0.97	0.38	8	99	15	84	85	40:56:4
PTSA <sup>b</sup>	1.01	6.1	8	100	14	86	86	45:48:7
			24	100	5	95	95	45:48:7

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), tolueno (25 mL), catalizador 15.75 mg (25 % en peso respecto al HMF), temperatura de reflujo, atmósfera de nitrógeno. <sup>b</sup>12 mg de PTSA.  $r_o = \text{molmin}^{-1}$ .

La formación de los productos de reacción se explica considerando que el grupo hidroximetil del HMF reacciona sobre los centros ácidos para formar el catión metilfurfuril, el cual reacciona con el anillo aromático dando 5-(o-

, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural. Por otro lado, el catión metilfurfuril también puede reaccionar con el grupo hidroxilo de otra molécula de HMF para dar el correspondiente éter (OBMF) (Esquema 3.8).

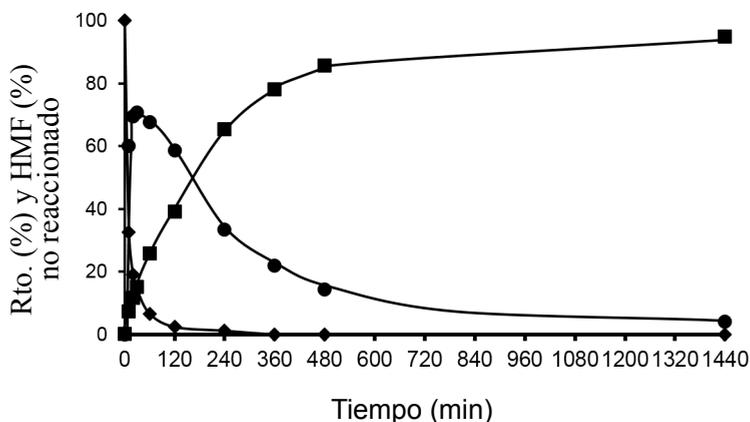


**Esquema 3.8:** Productos obtenidos (5-bencilfurfural y OBMF) en la reacción de alquilación de tolueno con HMF.

En la Figura 3.1 se observa que ambos productos aparecen como productos primarios de reacción, y además, la velocidad inicial de formación de los productos de alquilación es mayor que la de formación del OBMF. Estos resultados indican, que bajo estas condiciones de reacción, la alquilación es preferencial con respecto a la auto-eterificación del HMF. Este resultado no es sorprendente, teniendo en cuenta que la reacción se llevó a cabo con un exceso del compuesto aromático. Además, la curva cinética (Figura 3.1) muestra que la reacción se detiene antes de que la conversión del HMF sea completa, indicando que tiene lugar la desactivación del catalizador. Esto puede ser atribuido a la formación de polialquilados o, en general, a la formación de productos voluminosos que pueden permanecer fuertemente adsorbidos en el interior de los microporos de la zeolita HBeta y que difícilmente pueden difundir, bloqueando los centros activos o incluso los poros. Para verificar esta hipótesis, se determinó la cantidad de productos orgánicos adsorbidos en la zeolita después de la reacción mediante una extracción sólido-líquido con un equipo Soxhlet utilizando diclorometano como disolvente. De esta manera se obtuvieron 4.4 mg de material orgánico (compuesto de tolueno, OBMF y productos 5-bencilfurfural) que corresponde al 28 % con respecto a la cantidad en peso del catalizador. Por otra parte, cuando se realizó la adsorción de nitrógeno del catalizador utilizado después de la extracción con diclorometano, se observó una importante disminución del volumen de poro del catalizador pasando de  $0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de la muestra fresca a  $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para la zeolita utilizada. Esta

importante reducción del volumen de poro interno confirma el bloqueo de los poros por adsorción de los productos de reacción.

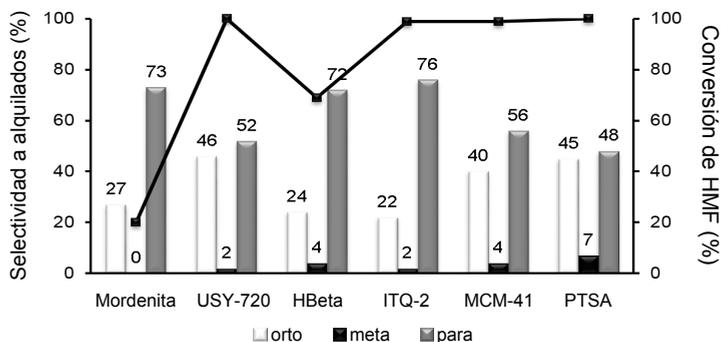
Con objeto de comparación, la alquilación de tolueno con HMF se llevó a cabo en presencia del ácido p-toluenosulfónico (PTSA) y los resultados se muestran en la Tabla 3.2 y Figura 3.2. Como se puede observar, el PTSA cataliza la auto-eterificación del HMF a mayor velocidad que la alquilación, alcanzando una concentración máxima de OBMF que después disminuye con el tiempo. En este caso, la fuerte acidez del catalizador homogéneo y la ausencia de limitaciones difusionales, favorecen la alquilación de tolueno por OBMF alcanzando una selectividad final a los compuestos alquilados del 95 % después de 24 h de reacción.



**Figura 3.2:** Resultados de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ácido p-toluenosulfónico (18 % en peso respecto al HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (◊, ◐, ◑), OBMF (●).

Con respecto a la selectividad de los diferentes regioisómeros (Figura 3.3), la relación de los isómeros para/orto observada para el catalizador homogéneo es aproximadamente 1.2, la cual es similar a los valores encontrados para la alquilación de tolueno con alcohol bencílico utilizando Nafion-H como catalizador [26]. Sin embargo, la zeolita HBeta es mucho más selectiva al isómero para (estéricamente menos impedido) que con el ácido p-toluenosulfónico o el Nafion, con una relación para/orto de 3.0, con una baja selectividad al isómero meta electrónicamente desfavorecido. Cabe destacar que la relación para/orto

disminuye con el tiempo de reacción, lo que probablemente indica la existencia de una mayor contribución de la superficie externa de la zeolita cuando los poros del catalizador están bloqueados.



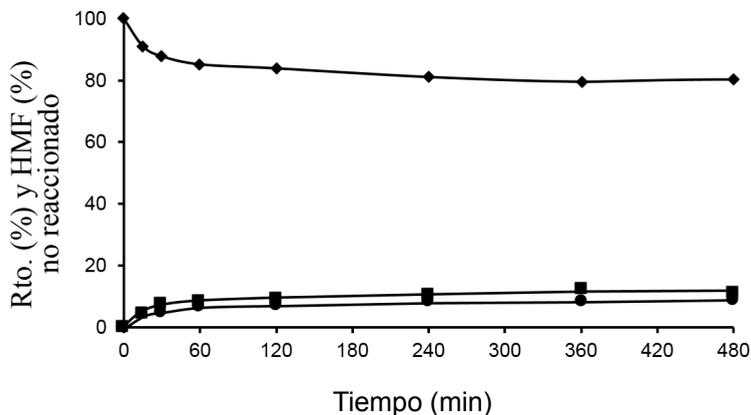
**Figura 3.3:** Resultados de la conversión del HMF y selectividad a los isómeros alquilados orto, meta y para obtenidos en la alquilación de tolueno con HMF usando diferentes catalizadores ácidos a 8 h de reacción.

En este punto, se planteó que utilizando la HMordenita se podría obtener una relación para/orto más alta, aunque desde el primer momento se pensó que este material podría sufrir una rápida desactivación debido al bloqueo de los poros debido a su estructura unidimensional. De hecho, efectivamente se observó una desactivación mucho más rápida en el caso de la HMordenita que con la zeolita HBeta, además de una mayor selectividad al OBMF (Figura 3.4 y Tabla 3.2), mientras que, la relación para/orto de los isómeros alquilados fue similar a la obtenida con la zeolita HBeta.

Continuando con nuestro estudio, se seleccionó para la reacción de alquilación una zeolita tridireccional con poros más grandes que la HBeta, una zeolita Y ultraestable (USY-720), puesto que es conocido que estas zeolitas son activas y estables en la alquilación de compuestos aromáticos con alcoholes [27, 28]. Así, cuando se llevó a cabo la reacción del tolueno con HMF en presencia de una zeolita USY (USY-720) con un tamaño de celda unidad de 24.32 Å y una relación Si/Al de 12, se obtuvo una alta selectividad a los productos alquilados y una baja selectividad al éter (OBMF) (Figura 3.5).

En la Figura 3.5, se observa una rápida conversión del HMF, lo que sugiere que el catalizador no solo presenta una alta actividad, sino que, probablemente,

una lenta velocidad de desactivación. Para confirmar este hecho, la zeolita USY-720 se utilizó en un segundo ciclo de reacción tras su extracción del catalizador con Soxhlet. Como se observa en la Figura 3.6 hay una importante pérdida de actividad, que debe atribuirse a la disminución del volumen de microporo por adsorción de materia orgánica (ver Tabla 3.3).

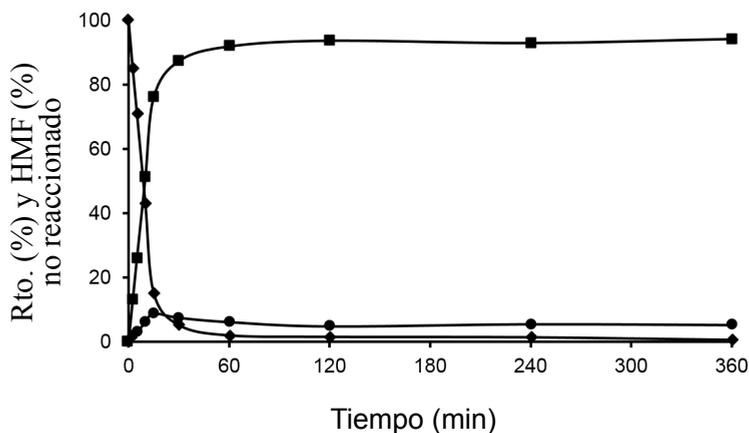


**Figura 3.4:** Resultados de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de HMordenita (25 % en peso respecto al HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).

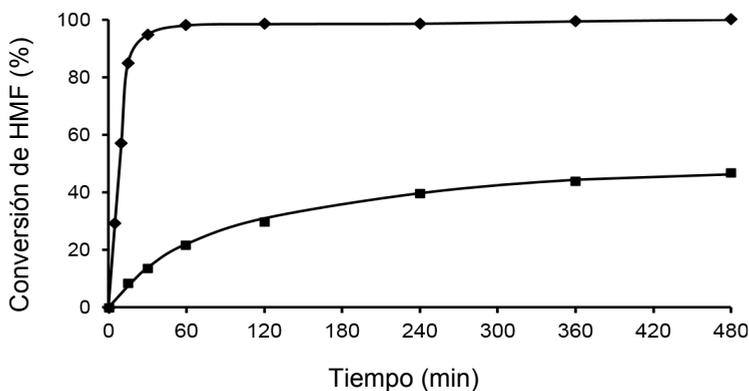
**Tabla 3.3:** Porcentaje de material orgánico remanente y volumen de microporo del catalizador utilizado y extraído con un sistema Soxhlet.

Catalizador (Si/Al)	Material orgánico (%)	V <sub>micro</sub> perdido (%)
Mordenita (10)	10	17
USY-720 (12.2)	16	41
HBeta(12.5)	28	55

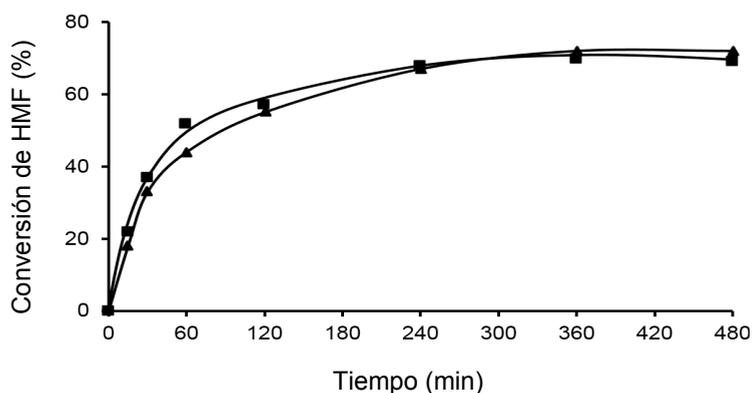
La materia orgánica retenida en la zeolita USY-720 se eliminó por calcinación a 450 °C durante 3 h y posteriormente el catalizador se reusó en un segundo ciclo. Las curvas cinéticas (Figuras 3.7 y 3.8) comparan los resultados obtenidos con la zeolita HBeta y USY-720 (1<sup>er</sup> ciclo) y los correspondientes catalizadores regenerados (2<sup>do</sup> ciclo). Se puede observar que en ambos casos la actividad es restaurada completamente por calcinación del catalizador en presencia de aire.



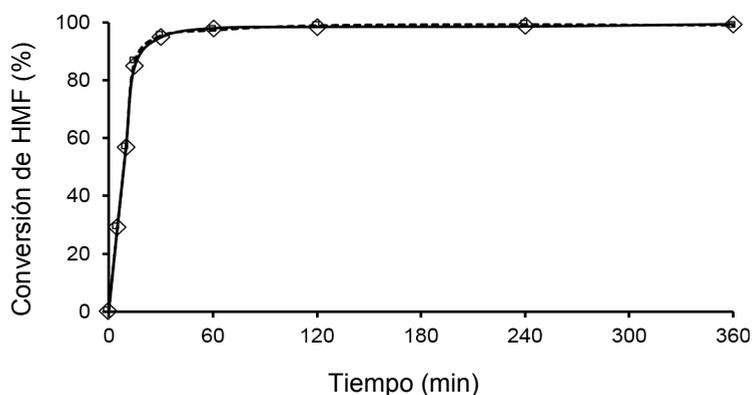
**Figura 3.5:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-720 (25% en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (♦), 5-benzilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).



**Figura 3.6:** Gráfico conversión frente al tiempo de alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-720 (25% respecto al HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. 1<sup>er</sup> ciclo (♦) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de extracción con Soxhlet) (■).



**Figura 3.7:** Gráfico de conversión frente al tiempo para la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de Beta 1<sup>er</sup> ciclo (■) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de calcinación) (▲) (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo y atmósfera de nitrógeno.



**Figura 3.8:** Gráfico de conversión frente al tiempo para la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-720 1<sup>er</sup> ciclo (□) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de calcinación) (Δ) (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo y atmósfera de nitrógeno.

Por otra parte, cuando se analizó la relación de los isómeros para/orto de los compuestos alquilados (Figura 3.3), se observó que la relación de isómeros obtenida con la zeolita USY-720 es prácticamente la misma que la obtenida con el PTSA, donde no existen restricciones geométricas. Este hecho, podría deberse a las grandes cavidades ( $\sim 1.2$  nm) que presenta la zeolita USY.

Por lo tanto, se puede concluir que la zeolita USY-720 es muy activa y selectiva a los compuestos alquilados y que permite que la alquilación ocurra libremente dentro de las cavidades, favoreciendo al mismo tiempo la difusión de los productos al exterior.

Puesto que las dimensiones de los poros y la topología de la zeolita Y, parecían ser adecuadas para llevar a cabo la alquilación, a continuación se realizó el estudio de la influencia de la relación Si/Al, así como la influencia de la mesoporosidad sobre la actividad, selectividad y desactivación del catalizador.

Con el fin de estudiar la influencia de la relación Si/Al en red (FAL), se seleccionaron cuatro muestras USY comerciales con diferente contenido de Al (USY-500, USY-712, USY-720 y USY-760) y similar tamaño de cristal (ver Tabla 3.12 en la sección experimental). Las medidas de acidez y características fisicoquímicas se muestran en las Tablas 3.4 y 3.5.

**Tabla 3.4:** Acidez de zeolitas USY determinada por IR-TF mediante adsorción y desorción de piridina a distintas temperaturas.

Catalizador	Si/Al	150 °C		250 °C		350 °C	
		Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis
USY-300	2.6	65	106	31	83	3	57
USY-500	2.7	111	56	92	44	52	33
USY-712	5.6	58	25	49	19	31	14
USY-720	12.2	79	16	66	13	41	10
USY-760	27	24	11	21	10	6	7
USY-MY	4.3	88	49	64	34	27	25
USY-HMY	5.3	34	25	29	21	19	22

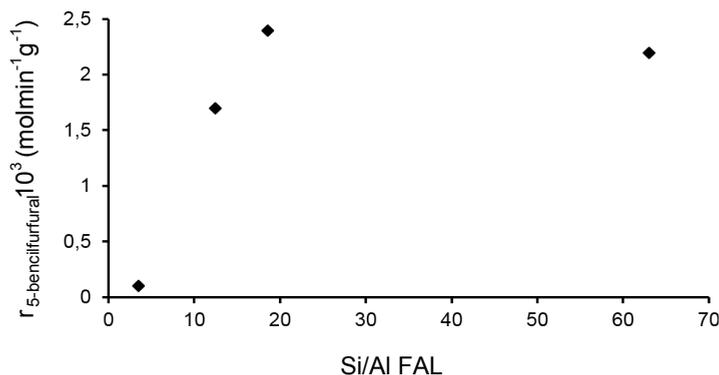
Acidez  $\mu\text{mol}$  piridina/g de catalizador, calculado usando coeficientes de extinción [25].

La alquilación de tolueno con HMF se llevó a cabo con estas muestras y los datos de la velocidad inicial de alquilación obtenida frente la relación Si/Al en red (FAL) se representan en la Figura 3.9.

**Tabla 3.5:** Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas USY.

Zeolitas USY	Celda unidad(Å)	Cris. (%) <sup>a</sup>	Si/Al (ICP)	Si/Al (FAL) <sup>b</sup>	Al por celda unidad			BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
					Total	FAL	EFAL			
USY-500	24.56	100	2.7	3.5	51.9	42.5	9.4	609	0.27	0.07
USY-712	24.36	100	5.6	12.4	29	14.3	15	593	0.25	0.13
USY-720	24.32	99	12.2	18.6	14.5	9.8	4.7	603	0.27	0.13
USY-760	24.26	36	27	63	6.9	3	3.9	509	0.15	0.20

<sup>a</sup>Referido a NaY CBV100. <sup>b</sup>Relación Si/Al en red, determinada mediante las ecuaciones de Breck-Flanigen [29] o Fichtner-Schmittler [30] para zeolitas con relaciones Si/Al menores y mayores que 3, respectivamente. <sup>c</sup>Calculado por t-plot. FAL = Al en red, EFAL = Al extrarred.

**Figura 3.9:** Velocidad de aparición de los compuestos alquilados frente al contenido de FAL de diferentes muestras USY.

Como se puede observar en la Figura 3.9 y Tabla 3.6, existe un máximo de actividad para las muestras con una relación Si/Al en red (FAL) entre 18.6 y 63, lo que indica que la cantidad de Al en red juega un papel importante en la actividad catalítica. Como se ha comentado en los capítulos precedentes al incrementar la relación Si/Al de una zeolita, el carácter hidrofóbico aumenta, al mismo tiempo que disminuye el número de centros ácidos. En este caso se observa que existe un óptimo en cuanto a propiedades de adsorción y acidez para las muestras con relaciones molares Si/Al en red de  $\sim 19$ , con 10 Al por celda unidad, que proporciona la mayor actividad catalítica.

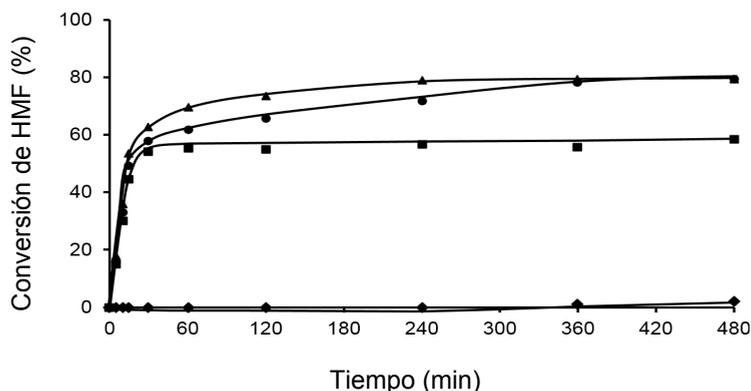
Adicionalmente, se estudió la influencia de la relación Si/Al sobre la desactivación de las distintas muestras USY y los resultados se reflejan en la Figura 3.10. Como se puede observar, la velocidad de desactivación sigue el orden USY-500 > USY-712 > USY-760 > USY-720, mostrando de nuevo la existencia de un óptimo para la desactivación del catalizador que corresponde para

la zeolita USY-720 que tiene  $\sim 10$  Al en su celda unidad.

**Tabla 3.6:** Actividad catalítica de zeolitas USY en la alquilación de tolueno con HMF.

Zeolitas USY	Si/Al(UCS) FAL	Si/Al (ICP)	$r_{\text{Alq}}^{\circ} 10^3$ $\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$	Conv. HMF (%)	Rto. 5-bencil furfural (%)	Select. (%)
USY-500	3.5	2.7	0.1	15	9	60
USY-712	12.4	5.6	1.7	99	91	92
USY-720	18.6	12.2	2.4	100	95	95
USY-760	63.0	27.0	2.2	99	91	92

Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), tolueno (25 mL), catalizador 15.75 mg (25 % en peso), temperatura de reflujo, atmósfera de nitrógeno, 8 h. ICP: Plasma de acoplamiento inductivo, UCS: Tamaño de celda unidad.



**Figura 3.10:** Gráfico de conversión frente al tiempo en la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de diferentes muestras USY (10% respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: USY-500 (◆), USY-712 (■), USY-720 (▲), USY-760 (●).

Así pues, teniendo en cuenta este valor y considerando una distribución estadística de Al en la red, se puede concluir que el óptimo corresponde a una muestra donde la mayoría de los Al en la red están en sitios aislados, es decir, no existen Al en las posiciones vecinas [31].

### 3.2.2. Influencia de la mesoporosidad de la zeolita

Es conocido que cuando una reacción tiene lugar en presencia de zeolitas, la desorción y la difusión de productos son parámetros importantes que influyen en la actividad catalítica. Por lo tanto, una manera de aumentar la actividad

catalítica de la zeolita USY, sería mediante la generación de mesoporos, que permitiera una mayor difusión de los reactivos y productos hacia y desde los centros activos del catalizador.

Con objeto de estudiar la influencia de la mesoporosidad de la zeolita, se preparó una zeolita USY mesoporosa (USY-MY) partiendo de una muestra comercial (USY-300) que fue sometida a una desaluminización en presencia de H<sub>4</sub>EDTA (ácido hidroxietilendiaminotriacético) seguido de una desilicación usando NaOH y finalmente lavando con ácido y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA. Las características fisicoquímicas del material resultante (USY-MY) se muestran en la Tabla 3.7. Como se puede observar, la cristalinidad y el volumen de microporo disminuyen durante la generación de los mesoporos, lo cual está de acuerdo con resultados previos [32]. Sin embargo, a pesar de la disminución de la cristalinidad, la muestra mesoporosa USY-MY no está significativamente desaluminizada de acuerdo con los valores de los tamaños de la celda unidad, determinados por difracción de rayos X y el espectro <sup>27</sup>Al MAS-RMN (no mostrados) el cual muestra un solo pico centrado alrededor de 60 ppm que está asignado a Al tetraédricamente coordinado [33]. Además, la muestra mesoporosa USY-MY presenta una mayor acidez de Brønsted que la zeolita de partida (USY-300) debido probablemente a que ocurre una disminución del contenido en sodio durante las etapas de post-tratamiento.

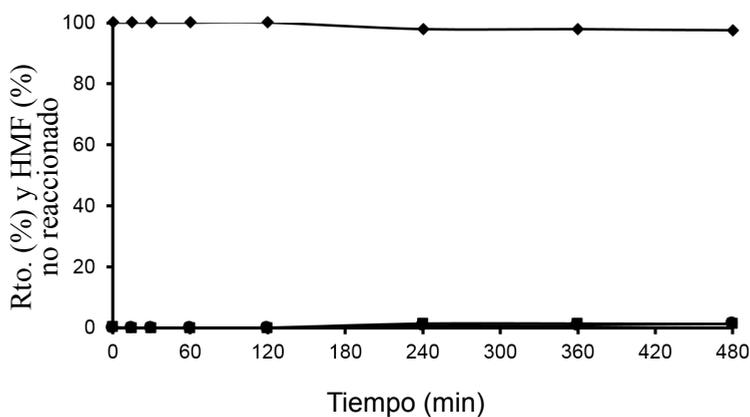
**Tabla 3.7:** Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas USY mesoporosas.

Zeolitas	UCS	Crist. <sup>a</sup>	Si/Al	Si/Al(UCS)	Na <sub>2</sub> O	BET	V <sub>micro</sub> <sup>c</sup>	V <sub>meso</sub> <sup>d</sup>
USY	(Å)	(%)	(ICP)	FAL <sup>b</sup>	(%)	(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
USY-300	24.64	100	2.6	2.7	2.8	925	0.30	0.04
USY-MY	24.60	58	4.3	3.7	1.4	617	0.16	0.22
USY-HMY	24.47	28	5.3	6.2	<0.1	449	0.09	0.24

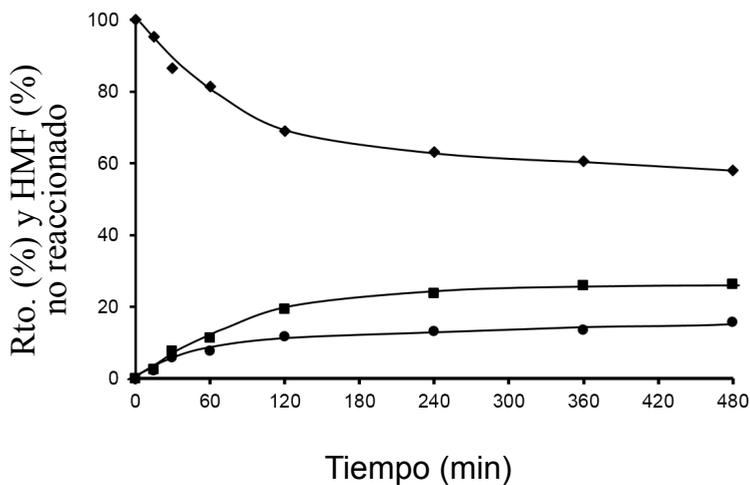
<sup>a</sup>Referido a NaY CBV100. <sup>b</sup>Relación Si/Al en red, determinada mediante las ecuaciones de Breck-Flanigen [29] o Fichtner-Schmittler [30] para zeolitas con relaciones Si/Al menores y mayores que 3, respectivamente.

<sup>c</sup>Calculado por t-plot. <sup>d</sup>Calculado por ecuación BJH. FAL = Al en red, EFAL = Al extrarred.

La alquilación de tolueno con HMF se llevó a cabo utilizando las zeolitas USY-300 y la zeolita mesoporosa USY-MY y los resultados se muestran en la Figura 3.11 y Figura 3.12 respectivamente. Como puede observarse, la zeolita USY-300 presenta una actividad muy baja, la cual puede ser atribuida al alto contenido en sodio, mientras que la zeolita mesoporosa USY-MY muestra una mayor actividad catalítica que su precursora (USY-300), alcanzando cerca de un 40 % de conversión del HMF tras 8 h de reacción (Figura 3.12).



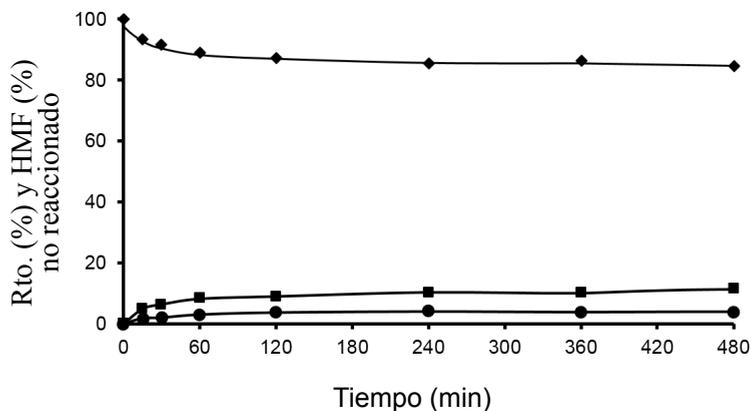
**Figura 3.11:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-300 (25% en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).



**Figura 3.12:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-MY mesoporosa (25% en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).

Por otra parte, al comparar la actividad de la zeolita USY-MY con la de la muestra USY-500 (Tabla 3.6) que presenta un valor similar de la celda unidad (similar contenido de aluminio en red) pero con una mayor acidez (Tabla 3.4), se observa que la muestra más ácida (USY-500) presenta una menor actividad que la muestra mesoporosa alcanzando solo una conversión de HMF del 15 % tras 8 h de reacción. Estos resultados claramente indican que la generación de mesoporos intracristalinos en la zeolita USY tiene un efecto positivo en la actividad catalítica para la alquilación de tolueno con HMF.

Adicionalmente, se estudió el efecto que tendría un aumento de acidez en la muestra USY-MY. Para ello, se redujo el contenido en Na mediante el procedimiento convencional de intercambio con ion amonio, seguido de una calcinación. La muestra así obtenida (USY-HMY), presentaba un contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor de 0.1 %. Como puede observarse en la Tabla 3.7, la mesoporosidad de este material se mantiene, sin embargo, se produce tanto una disminución del volumen de microporo como del aluminio en red, lo que conlleva a una disminución considerable de la acidez. Estos cambios afectaron significativamente a la actividad catalítica, de hecho solo se logró un 10 % de conversión de HMF después de 8 h de reacción (Figura 3.13).



**Figura 3.13:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-HMY (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).

Como se ha mostrado, los efectos de difusión son importantes para la alquilación de tolueno con HMF, por ello se consideró la posibilidad de utilizar como catalizador una zeolita bidimensional deslaminada, donde la mayor parte de su superficie puede ser considerada como superficie externa (ITQ-2). Los resultados catalíticos obtenidos con este tipo de material se describen a continuación.

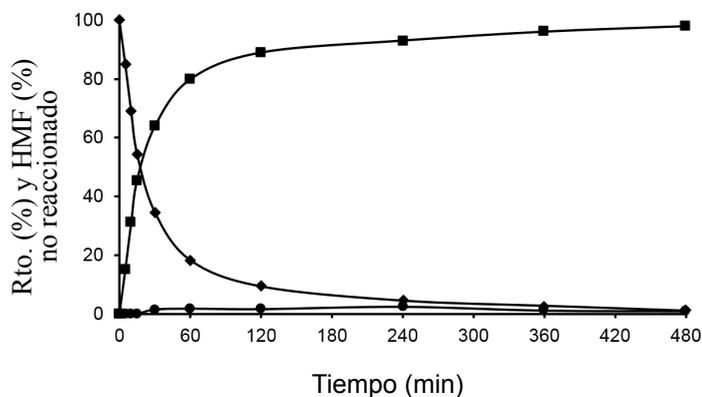
### 3.2.3. Alquilación de tolueno con HMF utilizando zeolitas 2D deslaminadas como catalizadores

La topología que presenta la zeolita MWW [34], hace que sea un excelente catalizador, junto la zeolita Beta, para llevar a cabo la alquilación del benceno con olefinas [35, 36]. Además, se ha mostrado que el proceso de alquilación tiene lugar principalmente en la superficie externa de la zeolita MWW, por ello, las zeolitas 2D laminares, estructuradas y con una gran superficie externa como la zeolita ITQ-2 podrían ser excelentes candidatos para este tipo de transformación [37–39]. De hecho, este material ha mostrado mucha mayor actividad para la alquilación de bifenilo con propeno que las correspondientes zeolitas MWW precursoras [40].

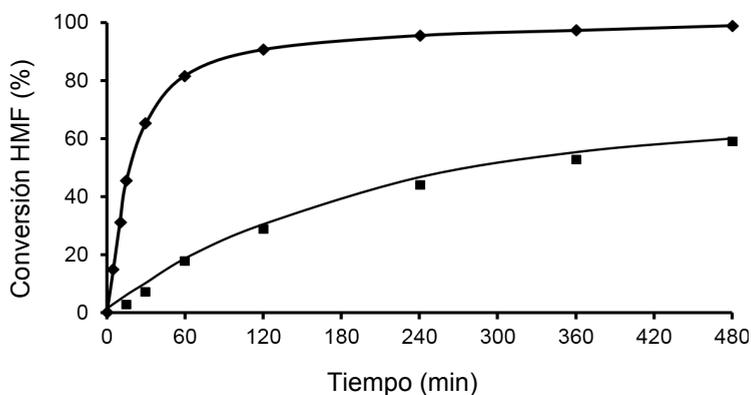
Por ello, la reacción de alquilación de tolueno con HMF se llevó a cabo en presencia de la zeolita ITQ-2 bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados mostrados en la Figura 3.14 y la Tabla 3.2, indican que esta zeolita es altamente activa y selectiva para la alquilación, mostrando una velocidad inicial de formación de OBMF muy baja. Además, se observa que el OBMF formado también reacciona con tolueno dando los compuestos alquilados con lo que se alcanza una selectividad final de productos alquilados del 99 % a una conversión del HMF del 99 % (Figura 3.14). Además, la curva cinética parece indicar que el catalizador no se desactiva durante el proceso.

Sin embargo, con objeto de profundizar en el estudio de la posible desactivación del catalizador, tras reacción, la zeolita ITQ-2 fue sometida a una extracción sólido-líquido (equipo Soxhlet) y utilizada en un segundo ciclo de reacción. Los resultados presentados en la Figura 3.15 muestran que la zeolita ITQ-2 se desactiva durante la reacción, alcanzando solo un 10 % de la velocidad inicial de reacción. No obstante, la actividad inicial de la ITQ-2 puede

ser recuperada después de un proceso de calcinación a 450 °C durante 3 h en presencia de aire.



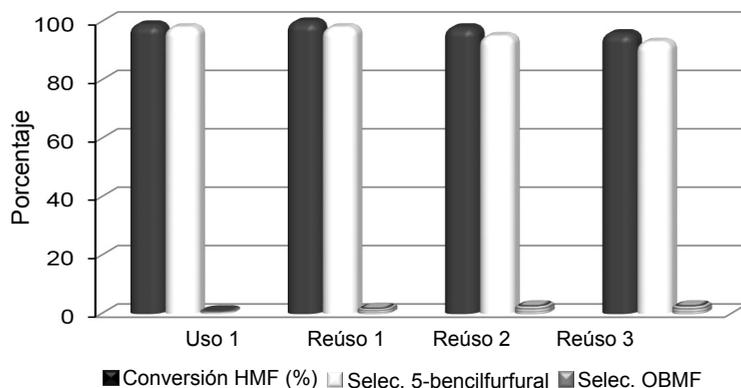
**Figura 3.14:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ITQ-2 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).



**Figura 3.15:** Gráfico conversión frente al tiempo de alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ITQ-2 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. 1<sup>er</sup> ciclo (◆) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de extracción con Soxhlet) (■).

Es de resaltar que aunque la distribución de los isómeros alquilados (para/orto) es similar cuando se utiliza la zeolita USY-720 y PTSA, en el caso de la zeolita ITQ-2, esta relación es la más alta de todas las zeolitas estudiadas (Figura 3.3), lo que indica que el sistema de “copas” en la superficie juega un papel importante en la selectividad de los diferentes isómeros.

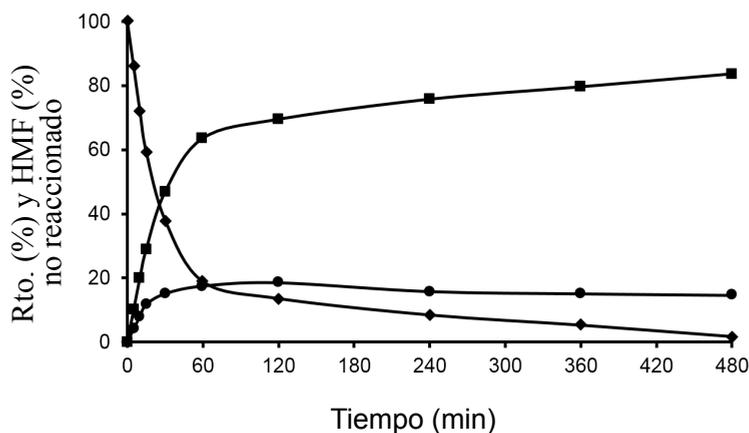
Así pues, se puede concluir que el excelente comportamiento catalítico de la zeolita ITQ-2 es debido a la combinación de su acidez intrínseca, con una alta superficie externa formada por semicavidades. Estas semicavidades en forma de copas no están conectadas con el sistema de canales de microporos, por lo tanto, permite que la reacción y desorción de productos tenga lugar fácilmente. Además, se observa que la ITQ-2 mantiene su actividad inicial y selectividad después de cuatro ciclos consecutivos de reacción-regeneración (Figura 3.16).



**Figura 3.16:** Reúso de la zeolita ITQ-2. Conversión y selectividad después de 8 h de reacción.

Puesto que la fuerza ácida, la difusión y desorción son las variables claves del catalizador para obtener una buena actividad catalítica, finalmente se decidió estudiar el comportamiento catalítico de materiales mesoporosos estructurados y más concretamente del material MCM-41. Este material presenta una acidez intrínseca más débil que las zeolitas y prácticamente similar a la acidez que muestran los materiales sílice-alúmina amorfa. Sin embargo, el hecho de que presenta poros regulares con diámetros de aproximadamente 3.5 nm debería permitir una rápida desorción y difusión de los reactivos y productos.

De los resultados que se muestran en la Figura 3.17 y la Tabla 3.2, se deduce que mientras la actividad de la MCM-41 es razonable, la selectividad hacia la formación del producto no deseado (OBMF) es relativamente alta. Probablemente, estos resultados son debidos a la débil acidez de la MCM-41 (como se demuestra en la adsorción-desorción de piridina Tabla 3.1) la cual limita la alquilación del tolueno por el OBMF. Además, la proporción de los isómeros alquilados para/orto, es mucho más baja que para la ITQ-2, y muy similar a la obtenida con el PTSA.



**Figura 3.17:** Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de MCM-41 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF ( $\blacklozenge$ ), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para ( $\blacksquare$ ), OBMF ( $\bullet$ ).

### 3.2.4. Influencia de la relación molar tolueno/HMF en la reacción de alquilación

Desde el punto de vista económico, es importante minimizar la relación molar de tolueno/HMF mientras se mantiene la selectividad a los compuestos alquilados del HMF a niveles razonables.

Por lo tanto, para estudiar la influencia de la relación tolueno/HMF sobre la selectividad de 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural, la reacción de alquilación se llevó a cabo en presencia de ITQ-2 (15) con una relación molar de

tolueno/HMF de 47, 94, 189 y 472 ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) (los cuales corresponden a 2.5, 5, 10 y 25 mL de tolueno, respectivamente). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.8 y como era de esperar, cuando se reduce la concentración de tolueno, la selectividad a los compuestos alquilados decrece (entradas 1, 4, 8 y 9). De hecho, la adsorción competitiva del HMF en los centros ácidos es más importante, promoviendo la auto-eterificación del HMF a OBMF con altos rendimientos. Es interesante resaltar que trabajando con una relación molar tolueno/HMF de 472 (25 mL de tolueno) el rendimiento a los compuestos alquilados es considerablemente mayor que los valores descritos en literatura, utilizando relaciones molares similares de tolueno/HMF y sales de PEDOT como catalizadores heterogéneos.

**Tabla 3.8:** Influencia de la relación molar de tolueno/HMF en la selectividad de productos alquilados.

Entrada	Tolueno/HMF (mol/mol)	Tol (mL)	Temp. (°C)	t (h)	Rendimiento (%)		Selec (%)
					5-bencilfurfural	OBMF	
1	47	2.5	115	2	61	29	66
				8	68	28	69
2	47	2.5	150	2	70	22	76
				8	83	14	85
3	47	2.5	170	2	79	13	86
				8	90	10	90
4	94	5	115	2	70	21	77
				8	83	17	83
5	94 <sup>a</sup>	5	115	2	79	18	81
				8	87	13	87
6	94 <sup>b</sup>	5	115	2	85	15	85
				8	96	4	96
7	94	5	150	2	85	11	89
				8	96	4	96
8	189	10	115	2	74	14	84
				8	80	15	82
9	472	25	115	2	89	2	98
				8	98	1	99

Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), ITQ-2(15) (15.75 mg, 25 % en peso), 115 °C, N<sub>2</sub>;  
<sup>a</sup>30 % ITQ-2 (15) respecto HMF; <sup>b</sup>50 % en peso de ITQ-2 (15) respecto HMF.

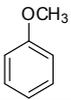
Por otra parte, cuando se incrementó la cantidad de catalizador ITQ-2 desde un 25 % en peso a un 30 y 50 % en peso (entradas 4, 5 y 6, respectivamente), se observó que era posible alcanzar excelentes rendimientos y selectividades a

los compuestos alquilados utilizando una relación molar de tolueno/HMF igual a 94. Además, en la Tabla 3.8 se muestra que utilizando una relación molar de tolueno/HMF baja (47) (entradas 2 y 3) es posible obtener rendimientos y selectividades aceptables (85-90 %) al incrementar la temperatura desde 115 a 170 °C.

### 3.2.5. Alquilación de diferentes hidrocarburos aromáticos con HMF

Con el fin de extender los resultados alcanzados en la alquilación de tolueno con HMF con la zeolita ITQ-2, se estudió la alquilación de Friedel-Crafts de varios bencenos sustituidos como *o*-dimetilbenceno, mesitileno y metoxibenceno con HMF. Como se muestra en la Tabla 3.9, se obtuvieron buenos rendimientos y selectividades a derivados de 5-bencilfurfural, excepto en el caso del mesitileno. En este caso, se observó una rápida desactivación del catalizador alcanzando un máximo de conversión del HMF tan solo del 55 %, por lo que parece que en este caso las interacciones estéricas pueden influir negativamente sobre la actividad catalítica.

**Tabla 3.9:** Alquilación de diferentes hidrocarburos aromáticos con HMF utilizando zeolita ITQ-2(15).

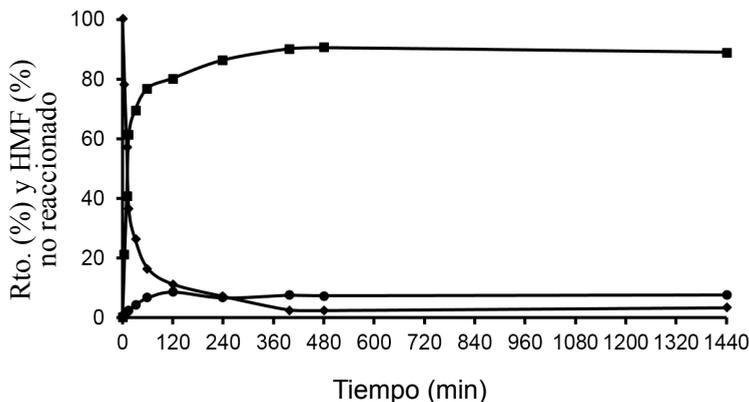
Compuestos Aromáticos	Tiempo (h)	HMF Conv. (%)	Rto. (%) alquilados	Select. (%) alquilados
	2	100	99	99
	6	55	37	67
	24	80	77	96

Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), aromático 25 mL, ITQ-2(15) (25 % en peso), 115 °C.

### 3.2.6. Alquilación de nafta pesada de reformado con HMF

Teniendo en cuenta las ventajas que representa el uso de la zeolita ITQ-2 como catalizador en la alquilación de hidrocarburos aromáticos con HMF para dar lugar a los compuestos alquilados, a continuación se llevó a cabo la reacción de alquilación utilizando nafta pesada de refinería como fuente de hidrocarburos aromáticos. Así, la nafta pesada con la siguiente composición: 1,2,3-trimetilbenceno ( $C_9$ ) (54 % v/v), 3-etiltolueno ( $C_9$ ) (33.4 % v/v), propilbenceno ( $C_9$ ) (6 % v/v) y o-xileno ( $C_8$ ) (6.6 % v/v) se hizo reaccionar con HMF en presencia de la zeolita ITQ-2. En la Figura 3.18 se muestran los excelentes resultados obtenidos en este caso. Así, se obtuvo un rendimiento de los compuestos alquilados del 91 % con una selectividad del 93 % tras 6 h de reacción, siendo los productos mayoritarios los compuestos alquilados procedentes del o-xileno y 1,2,3-trimetilbenceno.

La identificación de todos los productos alquilados obtenidos, se realizó por comparación con los productos de alquilación obtenidos por reacción de cada hidrocarburo aromático puro con HMF en las mismas condiciones de reacción.



**Figura 3.18:** Curvas cinéticas de alquilación de nafta pesada de reformado (5 mL: 1,2,3-trimetilbenceno (54 v/v %), 3-etiltolueno (33.4 v/v %), propilbenceno (6 v/v %) y o-xileno (6.6 v/v %)) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ITQ-2 (25 % en peso respecto HMF) a 150 °C y atmósfera de nitrógeno: HMF (♦), alquilados: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●).

### 3.2.7. Hidrodesoxigenación de 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural

Finalmente, siguiendo con el objetivo del presente estudio se llevó a cabo la transformación de la mezcla de 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural en una mezcla de hidrocarburos, que podrían ser de interés como aditivos del queroseno y/o diésel. Para ello, la mezcla de compuestos alquilados se sometió a un proceso de hidrodesoxigenación en un reactor continuo de lecho fijo y se eligió como catalizador una mezcla física de platino soportado sobre carbón y platino soportado sobre óxido de titanio (Pt/C-Pt/TiO<sub>2</sub>). Es conocido que el platino es un buen candidato para las reacciones de hidrodesoxigenación y en presencia de TiO<sub>2</sub>, se favorece la hidrogenación de los grupos carbonilo presentes en los productos intermedios [10].

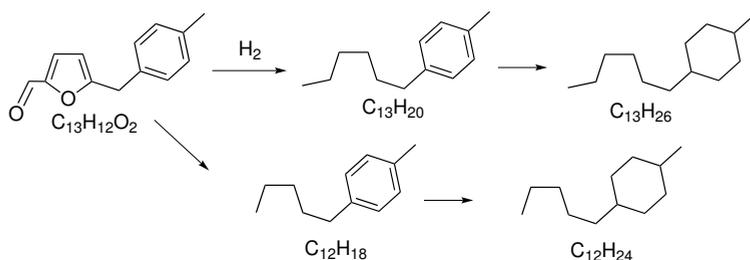
La mezcla de compuestos alquilados se introdujo en el reactor en ausencia de disolvente tras un pretratamiento a 65 °C. La reacción se llevó a cabo en presencia de una mezcla de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>, a una presión de hidrógeno de 40 bar, con una velocidad de flujo de 450 mL min<sup>-1</sup> y a la temperatura de 350 °C. Transcurridas 1.67 h de flujo de reacción, se obtuvo una mezcla líquida formada por una fase acuosa y una fase orgánica transparente de color amarillo claro. Separadas las fases, la fase orgánica se analizó por CG y CG-MS y los principales productos obtenidos se muestran en la Tabla 3.10. Como se puede observar, se obtuvo una alta selectividad a hidrocarburos saturados (77.49 %) seguido de hidrocarburos mono-aromáticos (16.82 %) hidrocarburos diaromáticos y triaromáticos (< 5 %) y compuestos polares (0.21 %).

El principal producto obtenido fue el 1-hexil-4-metilciclohexano (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>), el cual se forma por hidrogenación de los dobles enlaces C-C del aromático, la apertura del anillo de furano y la hidrogenólisis completa de todos los enlaces carbono-oxígeno (Esquema 3.9). El segundo compuesto detectado fue el cicloalcano de 12 carbonos (Esquema 3.9), el cual se forma por descarbonilación del derivado alquilado del HMF. Solo se detectó una cantidad muy baja (2.61 %) de productos hidrocarbonados con un número de átomos de carbono > 13, indicando que aunque tiene lugar un proceso de formación de enlaces C-C, este ocurre en una extensión muy baja.

Los productos obtenidos en la fase gaseosa (4.1 % de rendimiento), incluyen alcanos con un número de átomos de carbono entre C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, así como trazas de propileno, CO y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.10:** Composición de la fase orgánica de los productos alquilados después del proceso de hidrodesoxigenación.

Compuestos fase orgánica	Porcentajes (% en peso)
<b>Saturados</b>	<b>77.49</b>
Naftenos C <sub>13</sub>	37.58
Naftenos C <sub>12</sub>	0.76
Polinaftenos	10.44
n-Hexano	2.48
Nafteno C <sub>7</sub>	13.92
Otros saturados (C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> , C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> , C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> , > C <sub>14</sub> )	12.30
<b>Monoaromáticos</b>	<b>16.82</b>
Tolueno	6.31
Monoaromáticos C <sub>13</sub>	8.83
Monoaromáticos C <sub>12</sub>	0.26
Otros aromáticos (C <sub>8</sub> - C <sub>11</sub> , C <sub>14</sub> - C <sub>18</sub> )	2.61
<b>Diaromáticos</b>	<b>2.70</b>
<b>Triaromáticos</b>	<b>1.59</b>
<b>Polares</b>	<b>0.21</b>
	<b>100.00</b>

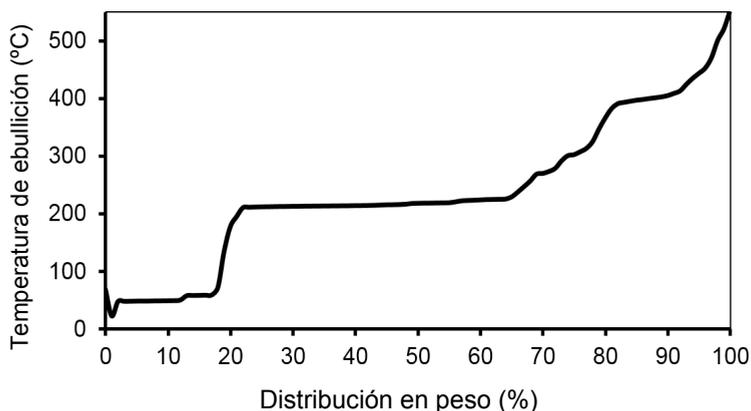


**Esquema 3.9:** Principales productos detectados después de la hidrodesoxigenación de 5-(*o*-, *m*- and *p*-metil)bencilfurfural en presencia de catalizadores de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>.

La destilación simulada de la fase orgánica obtenida mostró que la mayoría de los productos se encuentran en el rango del queroseno (200-300 °C) (Tabla 3.11 y Figura 3.19), por lo que podemos concluir que un queroseno, como el que se produce en este proceso, con una gran cantidad de productos con estructura alquil cicloalcanica de alta densidad energética y bajo punto de ignición, podría ser clasificado como un queroseno de alta calidad.

**Tabla 3.11:** Resultados de la destilación simulada.

T (°C)	Fracción	Porcentaje en peso (%)
150.8	Gasolina ligera	19.25
216.1	Gasolina pesada	27.84
359	Queroseno	32.54
482	HCO (gasoil)	17.78
1000	Residuo	2.63

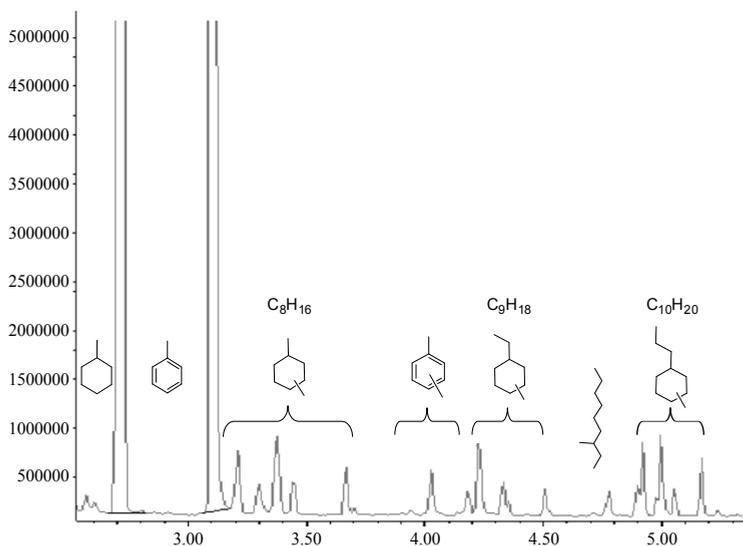


**Figura 3.19:** Destilación simulada de la mezcla de productos obtenidos al pasar 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural en un reactor de lecho fijo que contenía Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>, basándose en el rango de temperatura de ebullición de queroseno (200 a 300 °C).

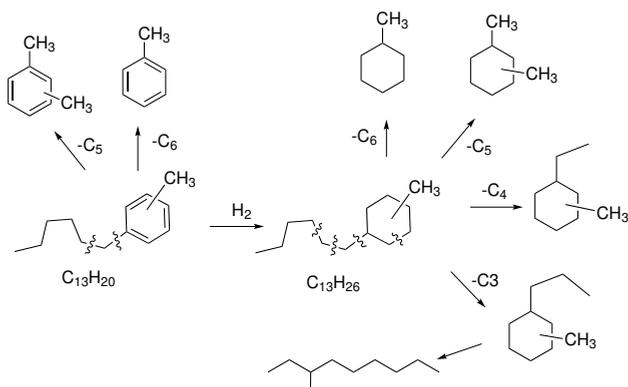
Con respecto a la fracción de gasolina obtenida, la cual corresponde al 19% en peso, esta presenta un excelente RON (Research Octane Number) y número de octano (MON = Motor octane number) de 93 y 88 respectivamente de acuerdo al análisis obtenido mediante PIONA [41].

Adicionalmente, se realizó un análisis detallado de los productos que tienen una temperatura de ebullición en el rango de la gasolina (hasta 200 °C) (Figura 3.20) y los principales productos están representados en el Esquema 3.10.

Como se puede observar, la mayoría de los compuestos que contienen hasta 10 carbonos (punto de ebullición 200 °C) son alquil cicloalcanos que provienen del craqueo-hidrogenación de los productos formados en la alquilación de tolueno con HMF. Probablemente, la ruptura de enlaces C-C (craqueo) se produce sobre algunos centros ácidos del soporte del catalizador (dióxido de titanio y carbón) aunque no se puede descartar la existencia de un proceso de hidrogenólisis sobre el metal. La detección de tolueno soporta la idea de que durante la hidrogenación ocurre en cierta extensión el proceso de craqueo (Esquema 3.10).



**Figura 3.20:** Análisis de los productos en el rango de ebullición de la gasolina (200 °C).



**Esquema 3.10:** Principales productos detectados en el rango C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> después de hidrogenación de 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)benzilfurfural en presencia de catalizadores de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>.

### 3.3. Conclusiones

En este estudio se ha mostrado que es posible alquilar hidrocarburos aromáticos con HMF con muy buena actividad y selectividad utilizando zeolitas 3D de poro grande (USY) y 2D (ITQ-2).

Los resultados de alquilación del tolueno con HMF en presencia de zeolitas USY con distinta relación Si/Al han mostrado que las zeolitas con relaciones molares Si/Al~19, son las óptimas en cuanto a propiedades de acidez y adsorción, proporcionando así la mejor actividad catalítica.

Además se ha demostrado que la generación de mesoporosidad en estos materiales aumenta la difusión y accesibilidad de los reactivos a los centros activos, lo que conlleva un aumento de la actividad catalítica con respecto al material sin mesoporos.

De acuerdo con ello, la zeolita deslaminada ITQ-2 de alta superficie externa que combina una acidez adecuada junto con una alta accesibilidad a los centros activos, mientras se disminuyen los problemas difusionales, es la que proporciona la mayor actividad y selectividad hacia los compuestos alquilados.

La zeolita ITQ-2 ha resultado ser un excelente catalizador para la alquilación de compuestos aromáticos existentes en la nafta pesada con HMF.

La reacción de hidrogenación de los derivados alquilados ha sido

llevada a cabo con éxito utilizando como catalizador una mezcla física de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>.

Los hidrocarburos obtenidos se encuentran en el rango de diésel y queroseno y pueden ser utilizados como aditivos de alta calidad de estos combustibles.

## 3.4. Sección experimental

### 3.4.1. Catalizadores

Las zeolitas HBeta (CP811) (Si/Al = 12.5), Mordenita (CBV 20A) (Si/Al = 10) y USY (CBV 500, CBV 712, CBV 720 y CBV 760) (Si/Al = 2.7, 5.7, 12.2 y 27 respectivamente, fueron suministradas por PQ Zeolites B. V. y se calcinaron antes de su uso a 580 °C por 3 h, en la Tabla 3.12 se muestra la relación Si/Al y tamaño de cristal. El material mesoporoso MCM-41 (Si/Al = 15) se preparó de acuerdo con la bibliografía [42]. La zeolita deslaminada ITQ-2 (Si/Al=15) se preparó por hinchamiento, seguido de exfoliación del correspondiente precursor laminar de estructura MWW siguiendo la referencia [39].

**Tabla 3.12:** Tamaño de cristal muestras USY comerciales.

Catalizador	Si/Al	Tamaño de cristal (nm)
USY-300	2.6	621
USY-500	2.7	573
USY-712	5.6	627
USY-720	12.2	586
USY-760	27	650
USY-MY	4.3	541
USY-HMY	5.3	513

Los catalizadores 3% Pt/C y 3% Pt/TiO<sub>2</sub> se prepararon por el método de impregnación a volumen de poro. Para ello se partió de pellets de C (carbón activo Norit) y TiO<sub>2</sub> de 0.425-0.850 mm de tamaño como soportes del platino. Como precursor de Pt se utilizó H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. Para preparar el catalizador se utilizó la cantidad necesaria del precursor disuelto en el volumen de agua que admite cada soporte (2.4 mL g<sup>-1</sup> y 1.4 mL g<sup>-1</sup> para C y TiO<sub>2</sub>, respec-

tivamente). Posteriormente, los catalizadores se secaron a 100 °C durante 12 h.

### 3.4.2. Reacción de alquilación

#### Síntesis de 5-(*o*-, *m*- y *p*-sustituido)bencilfurfural

Una mezcla de HMF (0.5 mmol) y el correspondiente benceno sustituido y catalizador ácido sólido (15.75 mg) (previamente activado a 200 °C y vacío (1 Torr) por 2 h), se calentó a 115 °C con agitación magnética bajo atmósfera de nitrógeno utilizando un baño de silicona y condensador. En el transcurso de la reacción se tomaron muestras que tras añadirles nonano como estándar externo se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama y una columna capilar (HP5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm). Después de la reacción el catalizador se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida. La composición de isómeros resultante de los 5-(*o*-, *m*- y *p*-sustituidos)bencilfurfural fueron identificados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y cromatografía CG-MS.

Los espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  se registraron usando un Bruker Avance 300 ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{13}\text{C}$  75 MHz) en  $\text{CDCl}_3$ . Los desplazamientos químicos están dados en ppm y los valores de  $J$  en Hz. A continuación se definen las abreviaturas: s = singulete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

#### Reúso del catalizador

El catalizador se recuperó por filtración a vacío y se calcinó a 450 °C durante 3 h con un flujo de aire y fue utilizado en los siguientes ciclos de reacción.

### 3.4.3. Proceso de hidredesoxigenación

Una mezcla física de 5.34 g de Pt 3% en peso sobre carbón activo y 1.34 g de Pt 3% en peso sobre  $\text{TiO}_2$  se colocó en un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interior de 7.7 mm y una longitud de 38 cm. Antes de la reacción el catalizador se mezcló con carburo de silicio y se redujo con hidrógeno a 40 bar de presión y un flujo de hidrógeno de 450 mL  $\text{min}^{-1}$  a 400 °C durante 1 h.

La presión del reactor se controló con un regulador de presión Swagelok. El flujo del gas hidrógeno en el reactor se controló usando un controlador de flujo Bronkhorst EL-FLOW. Una mezcla de 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural (10.09 g) se inyectó en el reactor con una bomba Gilson 305 con cabeza de bomba para HPLC y una velocidad de  $0.1 \text{ mL min}^{-1}$  y mezclado con el flujo de hidrógeno antes de entrar al reactor a una presión de 40 bar. La temperatura de reacción a la entrada del reactor fue de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  con un gradiente de temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta la mitad del reactor y  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  en la segunda mitad del reactor.

A la salida del reactor, a temperatura ambiente, se obtuvo una muestra constituida por dos fases líquidas (acuosa y orgánica) con un peso total de 8.8 g, el 15 % era fase acuosa y la fase orgánica el 85 %.

Las muestras gaseosas (4 %) fueron tomadas después de la regulación de presión y analizadas por CG. El balance de masa fue de 90.6 %.

### **Análisis de los productos obtenidos en el proceso de hidroxigenación**

El análisis de los productos de la hidroxigenación se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases de dos dimensiones Agilent Technologies GC 7890A (CG  $\times$  CG) con hidrógeno como gas portador y equipado con un detector de ionización de llama (FID), dos columnas capilares y un modulador de flujo. La primera columna es una columna HP-5 (30 m, 0.25 mm de diámetro interno, espesor  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ ) con un flujo de hidrógeno de  $1.26 \text{ mL min}^{-1}$  y una segunda columna Innowax (5 m, 0.25 mm de diámetro interno, espesor  $0.15 \text{ }\mu\text{m}$ ) con un flujo de hidrógeno de  $24 \text{ mL min}^{-1}$ . El periodo de modulación es de 1.0 s para la recogida del analito y de 0.12 s para la inyección en la segunda columna. Se utilizó el programa CG Imagen de Zoex Corporation para el análisis en 2D.

Los picos se clasificaron por el número de átomos de carbono entre  $\text{C}_9$ - $\text{C}_{31}$  saturados (lineal, alquil cicloalcanos, policicloalcanos), hidrocarburos de bajo peso ( $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ ), monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos y compuestos polares.

La fase orgánica también se analizó por destilación simulada usando el método ASTM D-2887 para determinar la distribución del rango de ebullición con un cromatógrafo de gases BRUKER 450, equipado con una columna capilar CP SimDis (10 m  $\times$  0.53 mm de diámetro  $\times$   $2.65 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Las muestras de gases se analizaron con un Varian 3800 GC equipado con tres detectores. Dos detectores de conductividad térmica (TCD) para el análisis de H<sub>2</sub> (separado en una columna de tamiz molecular de 2 m de longitud y 5 Å de espesor) y de CO, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (separados en una columna de tamiz molecular 13X de 2.5 m). El tercer detector de ionización de llama (FID) para el análisis de hidrocarburos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> separados en una columna Plot/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 50 m de longitud.

### 3.4.4. Datos espectroscópicos de compuestos alquilados

#### 5-(*o*-, *m*- y *p*-metil)bencilfurfural

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 9.53 (s, 2H), 7.11–7.32 (m, 8H), 6.16 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 6.12 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 4.02 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ 177.7, 177.2, 162.4, 161.8, 157.2, 152.17, 148.9, 136.7, 134.4, 130.6, 129.8, 129.6, 129.5, 128.8, 128.7, 128.5, 127.8, 127.4, 126.4, 125.9, 123.1, 121.8, 111.8, 109.9, 109.7, 109.6, 34.8, 34.5, 32.7, 21.3, 21, 19.4. CG-MS: *m/z* 200 (100), 185 (37), 171 (74), 128 (70), 115 (23), 91 (10), 77 (8).

#### 5-(*p*-metil)bencilfurfural

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 9.55 (s, 1H), 7.11–7.18 (m, 5H), 6.19 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 6.18 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 4.04 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ 177.2, 162.4, 152.2, 136.7, 133, 129.5, 128.8, 123, 109.6, 34.5, 21. CG-MS: *m/z* 200 (100), 185 (37), 171 (74), 128 (70), 115 (23), 91 (10), 77 (8).

#### 5-(2, 3- y 3, 5-dimetil)bencilfurfural

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.44 (s, 2H), 6.85–7.11 (m, 6H), 6.10 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 5.95 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.99 (s, 1H), 3.9 (s, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.09 (3H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 177.2, 162.6, 162.3, 152.5, 137.4, 136.9, 135.3, 135.1, 134.3, 133.5, 130.2, 129.9, 129.1, 127.9, 126.2, 125.8, 123.1, 109.7, 109.6, 34.5, 33.3, 20.6, 19.7, 19.3, 15.3. CG-MS: *m/z* 214 (100), 199 (67), 185 (50), 142 (26), 115 (11).

**5-(*o*- y *p*-metoxi)bencilfurfural**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.44 (s, 2H), 7.16–6.74 (m, 8H), 6.08 (d,  $J = 2.7$  Hz), 6.04 (d,  $J = 2.6$  Hz), 3.71 (s, 1H), 3.69 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  177.1, 158.2, 134.6, 130.4, 130.2, 129.7, 129.4, 128.5, 128.1, 124.7, 120.7, 120.6, 114.2, 113.9, 113.6, 110.6, 109.6, 108.7, 106.4, 55.4, 55.2, 49.3, 34.0, 33.7, 29.2. CG-MS:  $m/z$  216 (100), 187 (76), 144 (29), 115 (24).

**5-(mesitol)bencilfurfural**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.45 (s, 1H), 7.04–7.03 (d,  $J = 3$  Hz, 1H), 6.82 (s, 2H), 5.845.83 (d,  $J = 3$  Hz, 1H), 3.97 (s, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.19 (s, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  177.07, 161.94, 152.11, 136.82, 136.65, 129.68, 129.13, 109.09, 28.65, 20.88, 19.93. CG-MS:  $m/z$  228 (100), 213 (47), 182 (22), 143 (31), 91 (18).

**5,5'-Oxi(bis-metilen)-2-furaldehído (OBMF)**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.56 (s, 2H), 7.15–7.14 (d,  $J = 3$  Hz, 1H), 6.50–6.49 (d,  $J = 3$  Hz, 1H), 4.56 (s, 4H).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  177.7, 157.21, 152.81, 121.77, 111.83, 64.63. CG-MS:  $m/z$  234 (2), 206 (21), 125 (10), 109 (100), 81 (63).

# Bibliografía

- [1] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Green Chem.*, 16(2):516–547, 2014.
- [2] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(38):7164–7183, 2007.
- [3] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic. *Science*, 327(5969):1110–1114, 2010.
- [4] A. Corma, M. Renz, C. Schaverien. *ChemSusChem*, 1(8-9):739–741, 2008.
- [5] J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, R.M. West, J.A. Dumesic. *Appl. Catal., B: Environmental*, 100(1):184–189, 2010.
- [6] A. Pulido, B. Oliver-Tomas, M. Renz, M. Boronat, A. Corma. *ChemSusChem*, 6(1):141–151, 2013.
- [7] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic. *Science*, 322(5900):417–421, 2008.
- [8] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier. *Angew. Chem.*, 123(10):2423–2426, 2011.
- [9] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz. *ChemSusChem*, 4(11):1574–1577, 2011.
- [10] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz. *Energy Environ. Sc.*, 5(4):6328–6344, 2012.
- [11] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic. *Science*, 308(5727):1446–1450, 2005.

- [12] C.J. Barrett, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic. *Appl. Catal. B: Environmental*, 66(1):111–118, 2006.
- [13] J.A. Dumesic, G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, 2007. WO 2007103858.
- [14] I. Iovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(25):3913–3917, 2005.
- [15] X. Zhou, T.B. Rauchfuss. *ChemSusChem*, 6(2):383–388, 2013.
- [16] A. Onorato, C. Pavlik, M.A. Invernale, I.D. Berghorn, G.A. Sotzing, M.D. Morton, M.B. Smith. *Carbohydr. Res.*, 346(13):1662–1670, 2011.
- [17] A.M.F. Bidart, A.P.S. Borges, L. Nogueira, E.R. Lachter, C.J.A. Mota. *Catal. Lett.*, 75(3-4):155–157, 2001.
- [18] K. Okumura, K. Nishigaki, M. Niwa. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 44:509–516, 2001.
- [19] P. Kalita, N.M. Gupta, R. Kumar. *J. Catal.*, 245(2):338–347, 2007.
- [20] Y. Sun, R. Prins. *Appl. Catal. A: General*, 336(1):11–16, 2008.
- [21] M.J. Climent, A. Corma, H. García, J. Primo. *Appl. Catal.*, 51(1):113–125, 1989.
- [22] S. Al-Khattaf, M.A. Ali, J. Cejka. *Recent development in transformations of aromatic hydrocarbons over zeolites in Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [23] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez. *Catal. Sci. Technol.*, 1(6):879–890, 2011.
- [24] R. Gounder, E. Iglesia. *Chem. Commun.*, 49(34):3491–3509, 2013.
- [25] C.A. Emeis. *J. Catal.*, 141(2):347–354, 1993.
- [26] T. Yamato, C. Hideshima, G.K.S. Prakash, G.A. Olah. *J. Org. Chem.*, 56(6):2089–2091, 1991.

- [27] A. Corma, C. Zicovich-Wilson, P. Viruela. *J. Phys. Org. Chem.*, 7(7):364–370, 1994.
- [28] S. Van der Beken, E. Dejaegere, K.A. Tehrani, J.S. Paul, P.A. Jacobs, G.V. Baron, J.F.M. Denayer. *J. Catal.*, 235(1):128–138, 2005.
- [29] H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova. *Cryst. Res. Techn.*, 19(1):K1–K3, 1984.
- [30] D.W. Breck, E. Flanigen. *Molecular Sieves, Society of Chemical Industry*, 19(1):47, 1968.
- [31] L.A. Pine, P.J. Maher, W.A. Wachter. *J. Catal.*, 85(2):466–476, 1984.
- [32] D. Verboekend, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez. *Adv. Funct. Mat.*, 22(5):916–928, 2012.
- [33] J. Klinowski, J.M. Thomas, C.A. Fyfe, G.C. Gobbi. *Nature*, 296:533–536, 1982.
- [34] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin. *Science*, 264(5167):1910–1913, 1994.
- [35] F. Cavani, V. Arrigoni, R. Ghezzi, G. Bellusi, 1991. CA 2030067.
- [36] A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld. *J. Catal.*, 192(1):163–173, 2000.
- [37] A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass. *Nature*, 396(6709):353–356, 1998.
- [38] S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornés, M. Brunelli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43(37):4933–4937, 2004.
- [39] A. Corma, U. Diaz, T. Garcia, G. Sastre, A. Velty. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(42):15011–15021, 2010.
- [40] J. Aguilar, S.B.C. Pergher, C. Detoni, A. Corma, F.V. Melo, E. Sastre. *Catal. Today*, 133:667–672, 2008.

- [41] H.J. Lugo, G. Ragone, J. Zambrano. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(5):2171–2176, 1999.
- [42] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Nature*, 359(6397):710–712, 1992.

# Capítulo 4

## Conclusiones

### 4.1. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral se presentan las siguientes conclusiones generales:

Se ha llevado a cabo la síntesis de surfactantes aniónicos biodegradables derivados de HMF y alcoholes grasos a través de dos rutas: En la primera ruta se han obtenido acetales del HMF con alcoholes grasos como moléculas precursoras de surfactantes a través de un proceso multietapa que implica en la primera etapa la acetalización de HMF con metanol para dar el dimetil acetal del HMF, y como segunda etapa la transacetalización del dimetil acetal con n-octanol. Se ha mostrado que es posible realizar las dos etapas con una zeolita Beta modificando su acidez y polaridad. El proceso multietapa se ha utilizado para la síntesis de varios dialquil acetales con buenos resultados. Además, se ha demostrado que la zeolita Beta puede ser reutilizada en varios ciclos sin perder actividad.

En la segunda ruta se ha obtenido una nueva clase de surfactantes aniónicos derivados de ácidos 5-alcoximetilfuranoicos mediante la reacción de eterificación del HMF con alcoholes grasos y posterior oxidación del grupo formil. En la eterificación se demostró que controlando las dimensiones y forma de los poros de las zeolitas, así como las propiedades de adsorción, es posible disminuir la auto-eterificación del HMF (OBMF), mientras que se favorece la formación del éter asimétrico. También se demostró que los éteres del HMF

se pueden oxidar selectivamente a ácidos 5-alcoximetilfuranoicos con aire, utilizando Au/CeO<sub>2</sub> como catalizador. Por medio de este proceso se han podido sintetizar derivados de ácidos 5-hidroximetilfuranoicos con alcoholes grasos de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> átomos de carbono con alta selectividad y rendimiento.

Se ha realizado la síntesis de furanochalconas por medio de la condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenonas utilizando HTc, HTr y MgO como catalizadores básicos. Se observó que en ausencia de disolvente ocurre una importante desactivación del catalizador debida a la fuerte adsorción de HMF y furanochalcona a través del grupo hidroximetil. La utilización de disolventes polares como etanol y acetonitrilo dio lugar a un incremento en la velocidad de reacción, pero el catalizador todavía sufrió una desactivación importante. El aumento de la polaridad del medio mediante la utilización de una mezcla de etanol-agua dio lugar a un aumento de la actividad catalítica, alcanzándose conversiones del 99% del HMF y selectividad a la furanochalcona del 99%. La actividad mostrada por la HTc cuando se utiliza etanol-agua como disolvente es debida no solo a la polaridad del disolvente, sino también al hecho de que en presencia de agua se produce la rehidratación *in situ* del óxido mixto dando lugar a una hidrotalcita rehidratada con centros básicos Brønsted altamente activos en esta condensación. Se ha podido sintetizar una variedad de furanochalconas y además el catalizador resulta ser reutilizable sin pérdida de actividad.

Por último, se ha demostrado que es posible obtener biocombustibles en el rango de queroseno de alta calidad en un proceso que combina dos tipos de reacciones. En el primer paso se lleva a cabo la reacción de alquilación de compuestos aromáticos con HMF y en el segundo paso este precursor alquilado puede ser transformado por hidrodeshidrogenación en alquil cicloalcanos. Se ha mostrado que es posible alquilar compuestos aromáticos con HMF en presencia de zeolitas tridireccionales de poro grande como la USY y una zeolita deslaminada como la ITQ-2. Además, se evaluó la influencia de mesoporosidad en estos materiales y se observó que aumenta la difusión y accesibilidad de los reactivos a los centros activos. Así, la zeolita deslaminada ITQ-2 de alta superficie externa, proporciona alta actividad y selectividad hacia los compuestos alquilados, debido a que combina una acidez adecuada y buena accesibilidad a los centros activos. Además, se ha mostrado que la zeolita ITQ-2 es un

buen catalizador para llevar a cabo la reacción de alquilación de compuestos aromáticos con HMF existentes en la nafta pesada. Finalmente, se ha obtenido una mezcla de cicloalcanos mediante la reacción de hidrodeshidrogenación de los derivados alquilados utilizando como catalizador una mezcla física de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub>.

## 4.2. Contribuciones

A lo largo de este periodo de investigación, hemos tenido la oportunidad de publicar algunos trabajos relacionados con esta tesis en diferentes revistas. A continuación se citan las publicaciones relacionadas con esta tesis:

- Arias, K. S., Al-Resayes, S. I., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*From Biomass to Chemicals: Synthesis of Precursors of Biodegradable Surfactants from 5-Hydroxymethylfurfural*”. ChemSusChem, 6(1), 123-131. (2013).
- Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural*”. ChemSusChem, 7(1), 210-220. (2014).
- Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*Synthesis of high quality alkyl naphthenic kerosene by reacting an oil refinery with a biomass refinery stream*”. Energy Environ. Sci., 8(1), 317-331.(2015).
- Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*Chemicals from Biomass: Synthesis of biologically active furanochalcones by Claisen-Schmidt condensation of biomass-derived HMF with acetophenone*”. (2016). Aceptado.

## Patentes

- Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*Preparación de moléculas orgánicas útiles como agentes surfactantes*”. ES2506565 B1. (2014)

- Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas útiles como nuevos agentes surfactantes*”. ES2481346 A1. (2014)
- Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. “*Producción de combustibles a partir de biomasa y nafta*”. P201430950.

# Capítulo 5

## Anexo

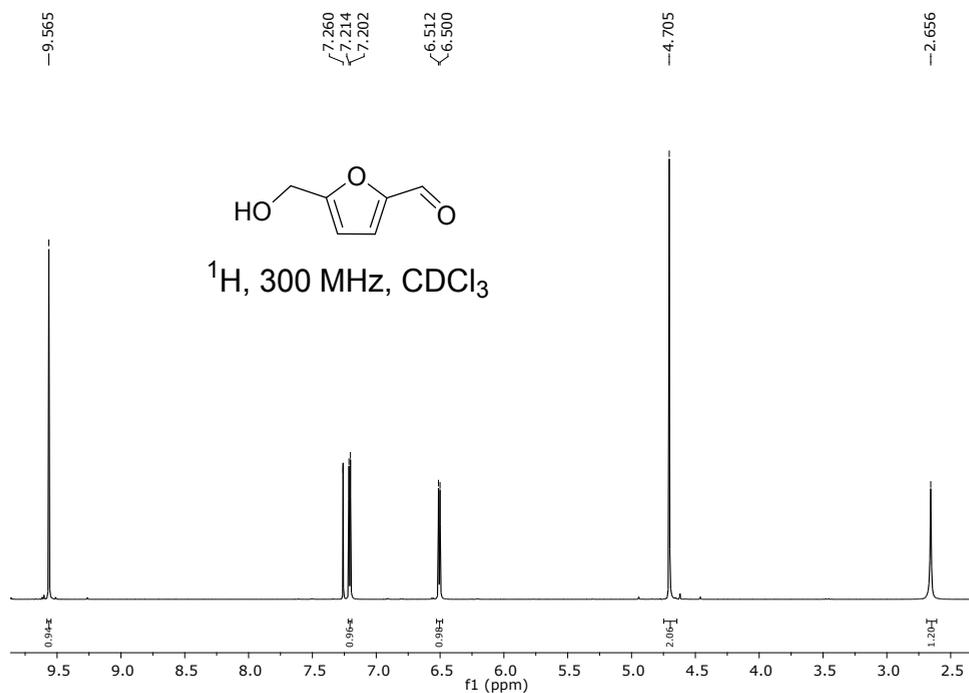


Figura 5.1: RMN  $^1\text{H}$  5-Hidroxitilfurfural (HMF).

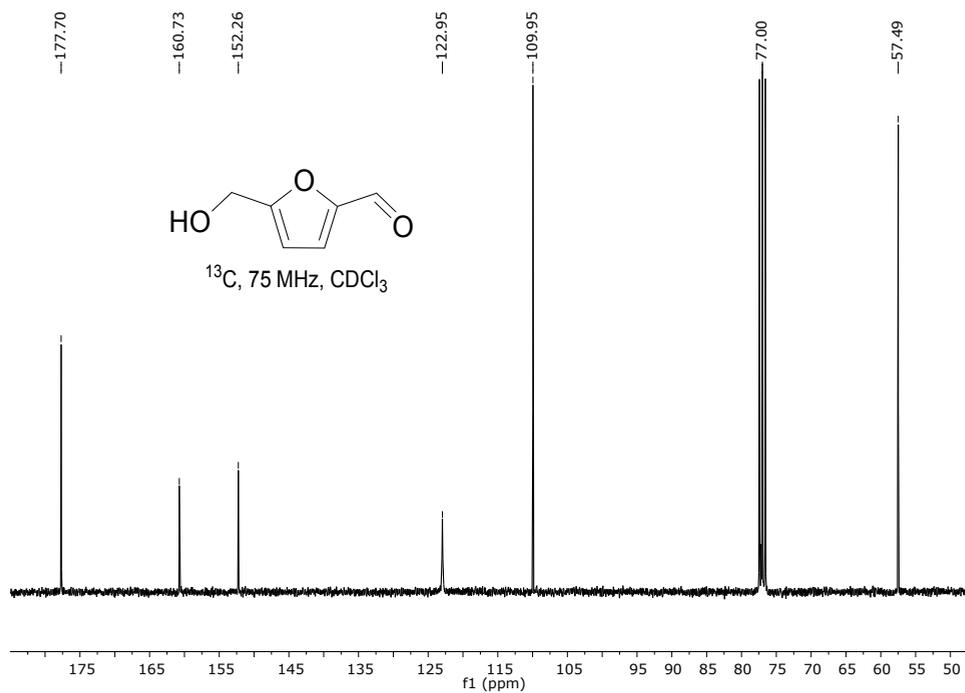
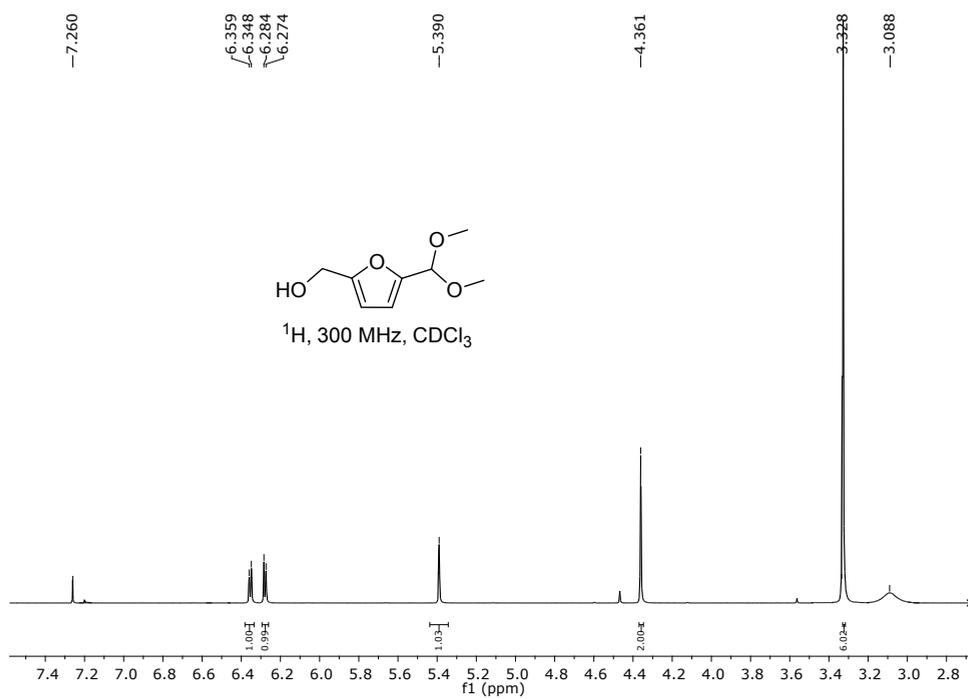
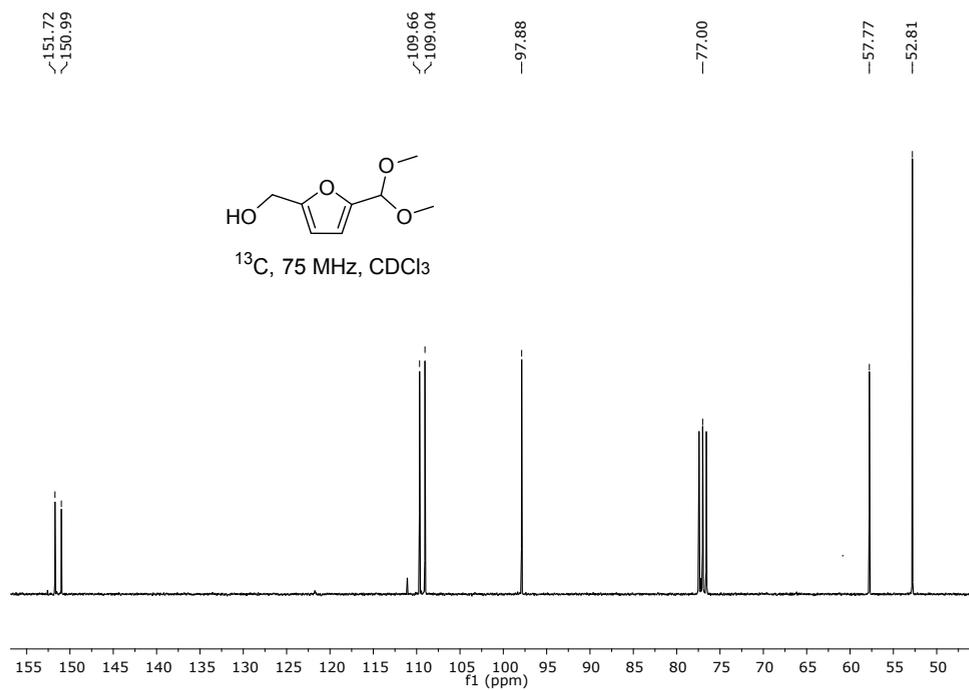


Figura 5.2: RMN  $^{13}\text{C}$  5-Hidroximetilfurfural (HMF).



**Figura 5.3:** RMN  $^1\text{H}$  5-(dimetoximetil)-2-hidroximetilfurano (9).



**Figura 5.4:** RMN  $^{13}\text{C}$  5-(dimetoximetil)-2-hidroximetilfurano (9).

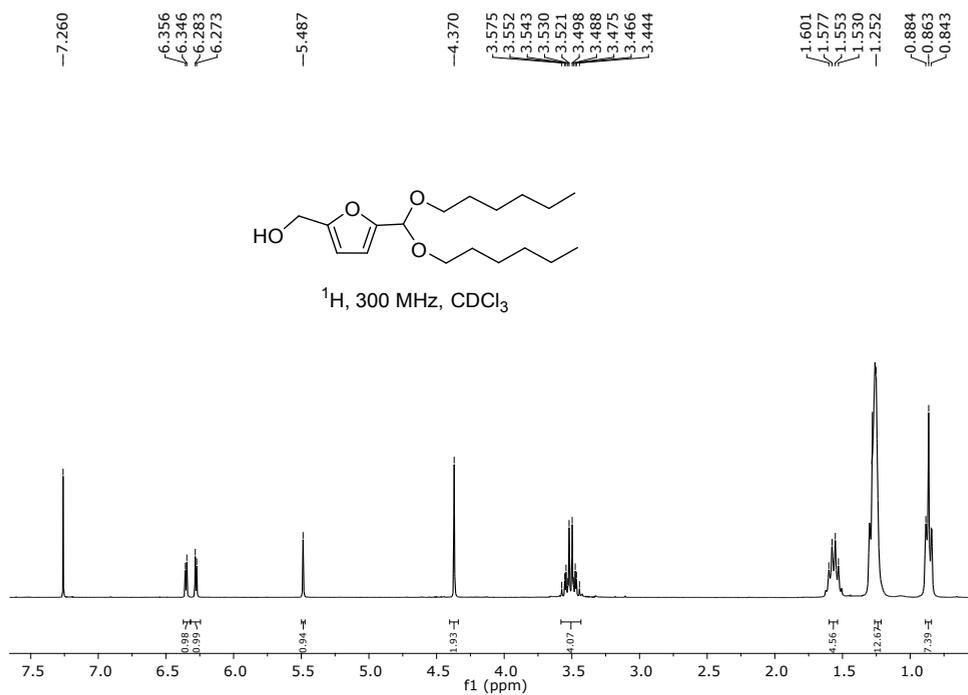
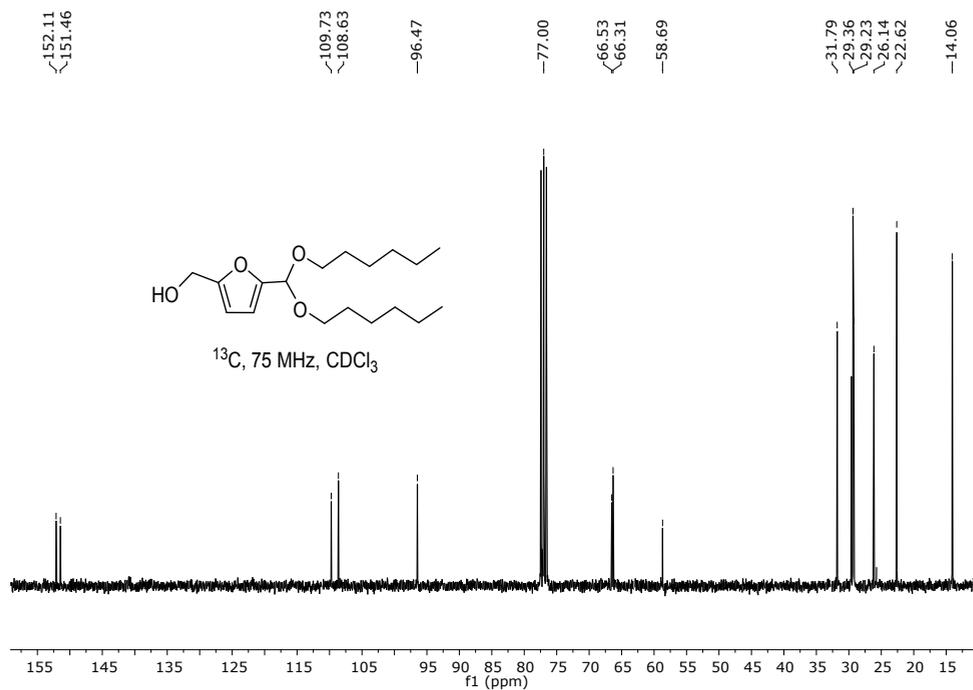
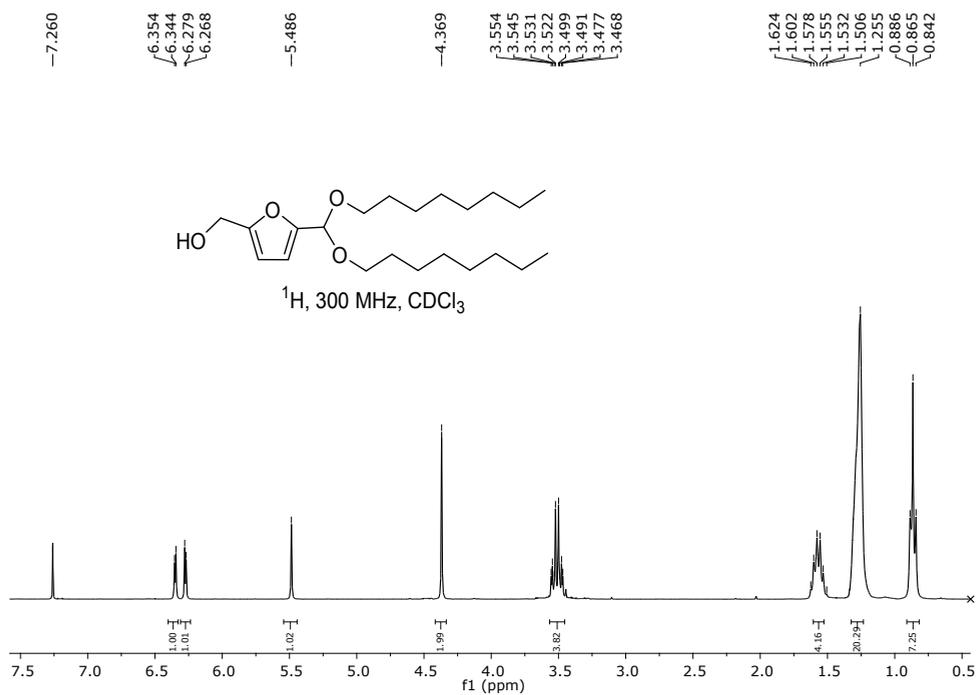


Figura 5.5: RMN  $^1\text{H}$  5-(dihexoximetil)-2-hidroximetilfurano.



**Figura 5.6:** RMN  $^{13}\text{C}$  5-(dihexoximetil)-2-hidroximetilfurano.



**Figura 5.7:** RMN <sup>1</sup>H 5-(di-octoximetil)-2-hidroxi-metil-furano.

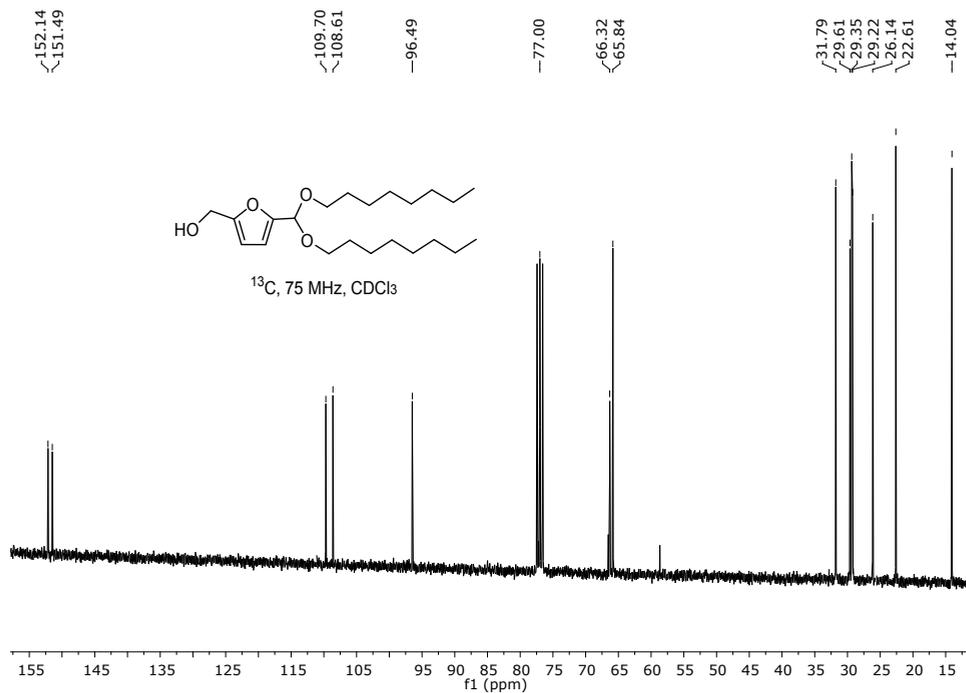
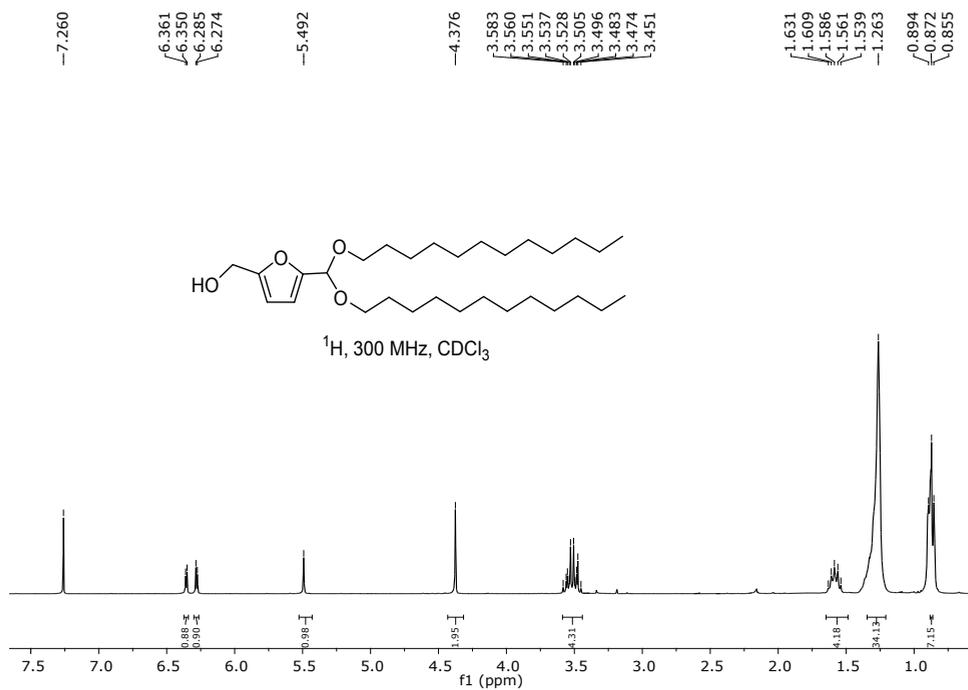


Figura 5.8: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(dioctoximetil)-2-hidroximetilfurano.



**Figura 5.9:** RMN <sup>1</sup>H 5-(didodecaoximetil)-2-hidroximetilfurano.

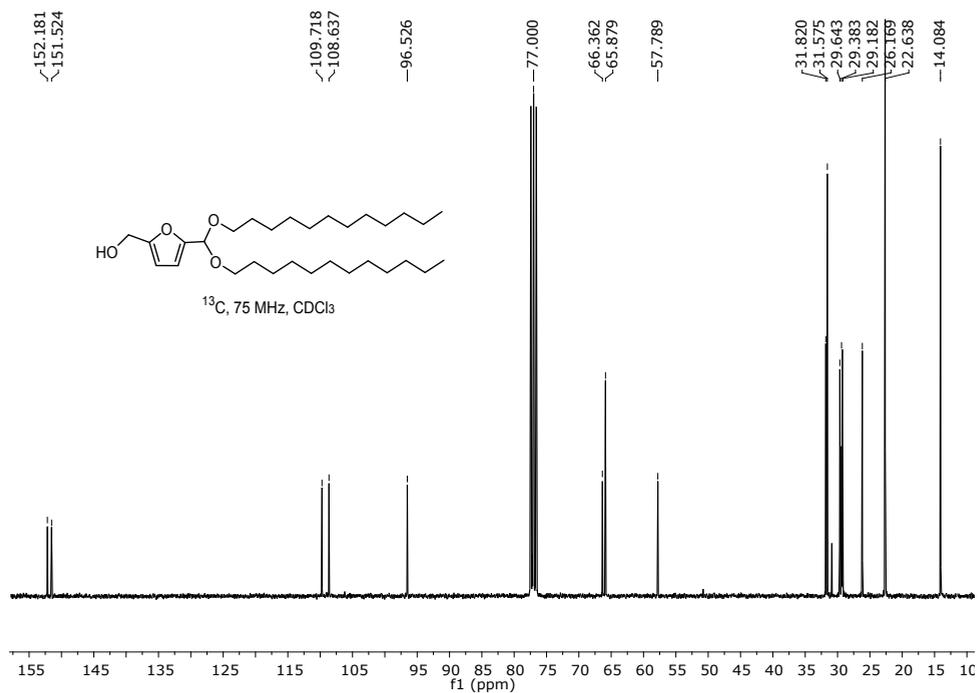


Figura 5.10: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(didodecoximetil)-2-hidroximetilfurano.

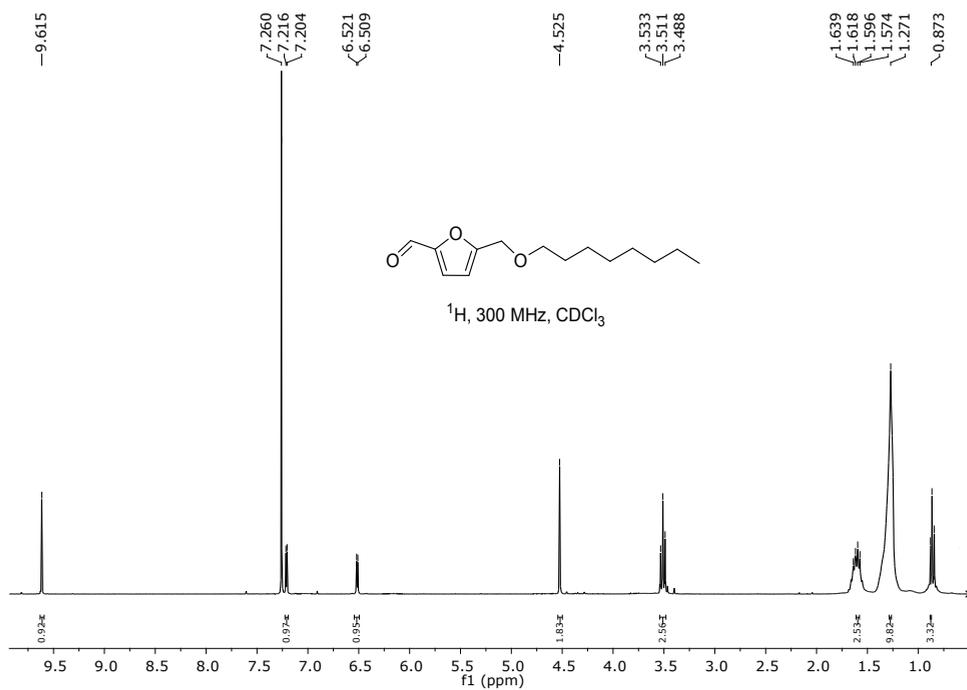


Figura 5.11: RMN  $^1\text{H}$  5-(Octiloximetil)furfural.

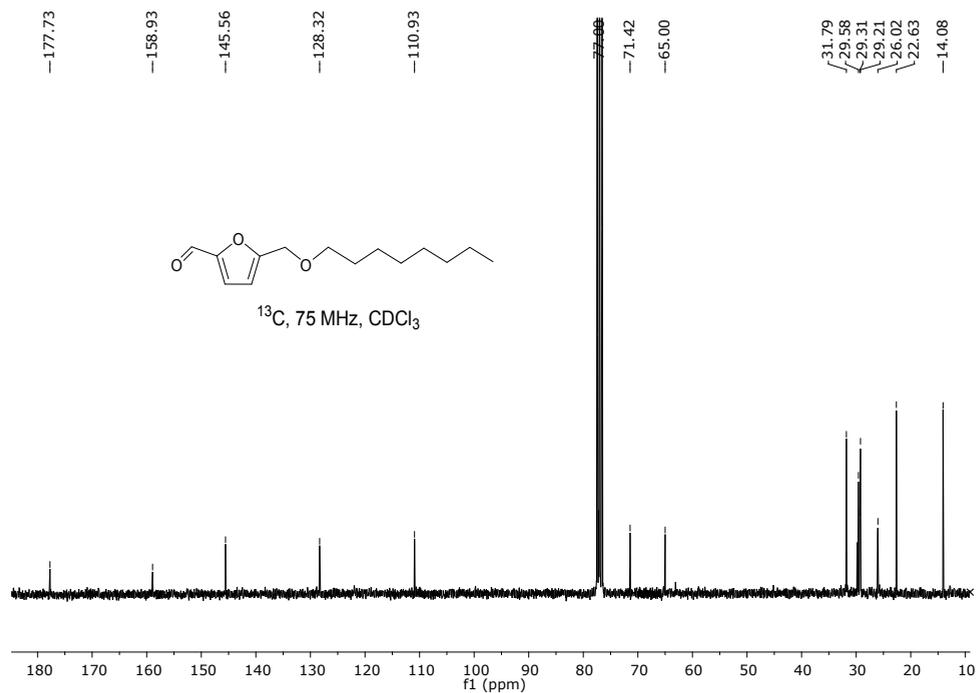
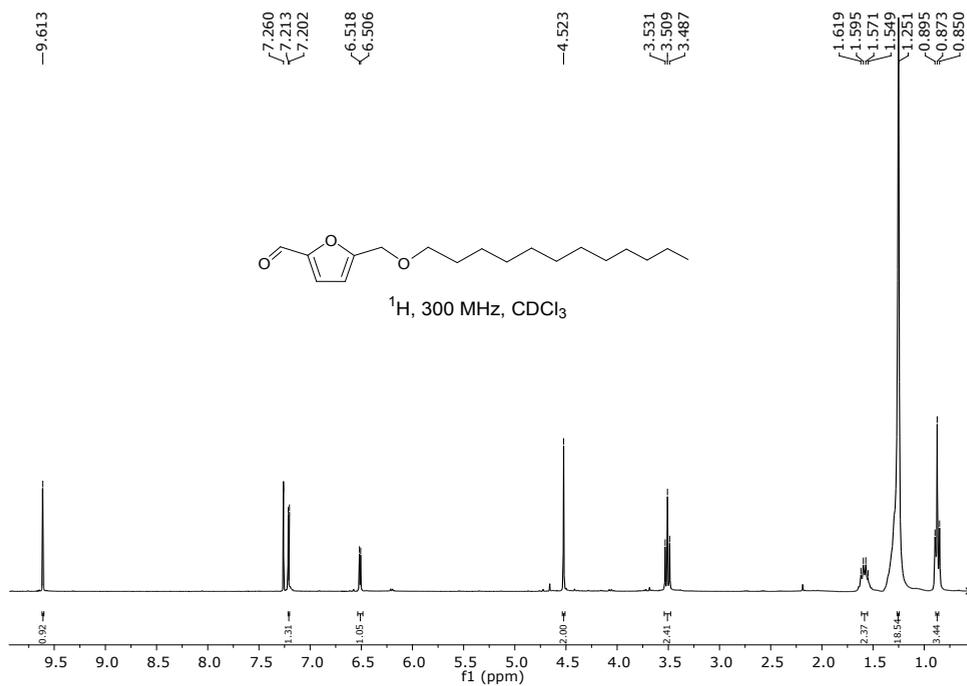


Figura 5.12: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(Octiloximetil)furfural.



**Figura 5.13:** RMN  $^1\text{H}$  5-(Dodeciloximetil)furfural.

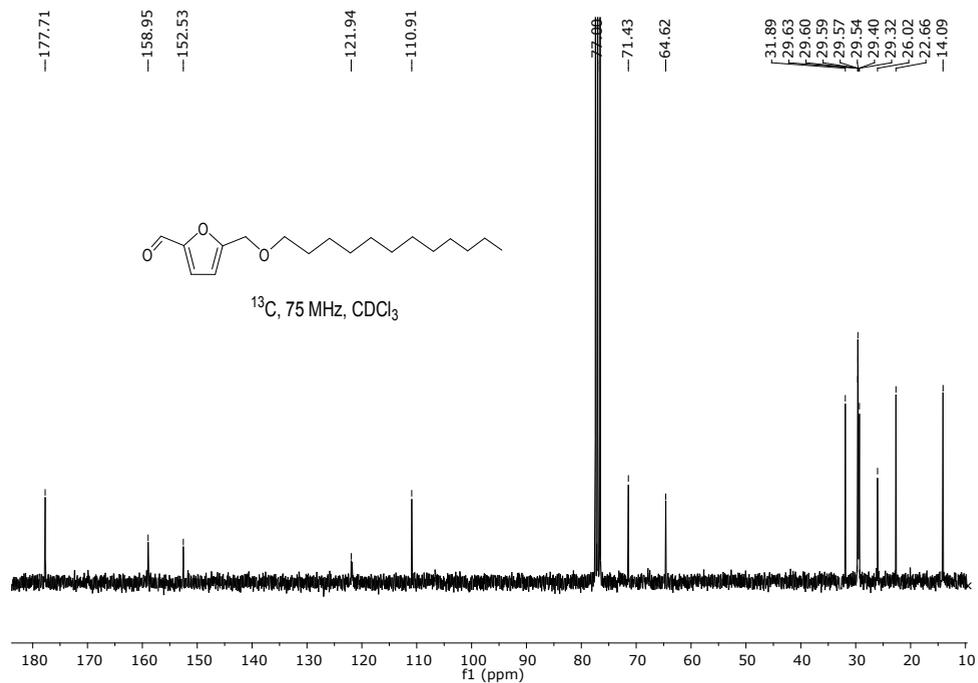


Figura 5.14: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(Dodeciloimetil)furfural.

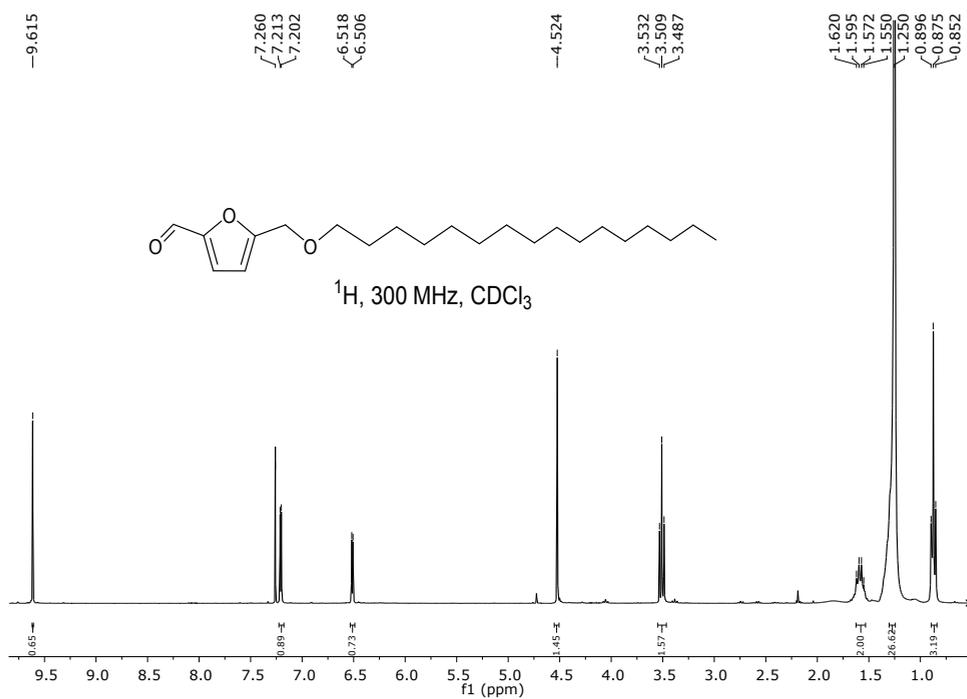


Figura 5.15: RMN  $^1\text{H}$  5-(Hexadecyloximetil)furfural.

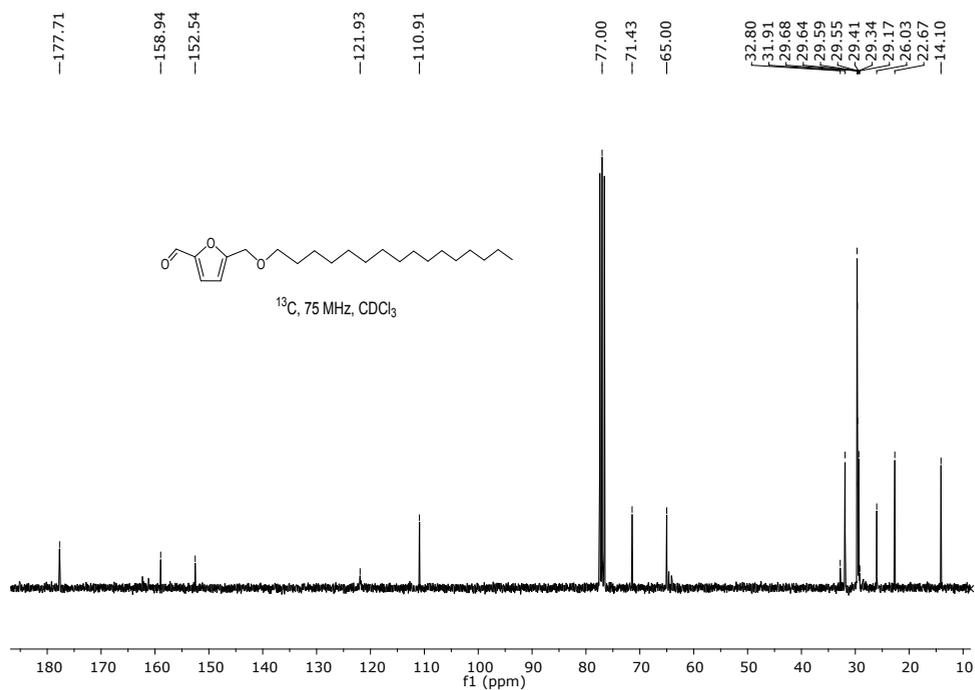


Figura 5.16: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(Hexadeciloximetil)furfural.

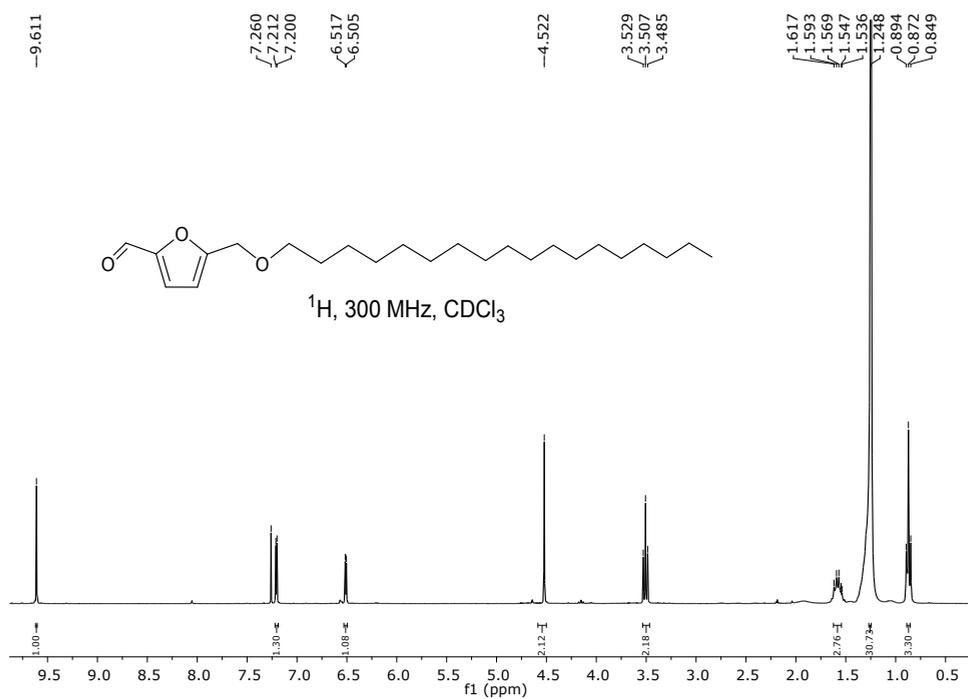


Figura 5.17: RMN  $^1\text{H}$  5-(Octadeciloximetil)furfural.

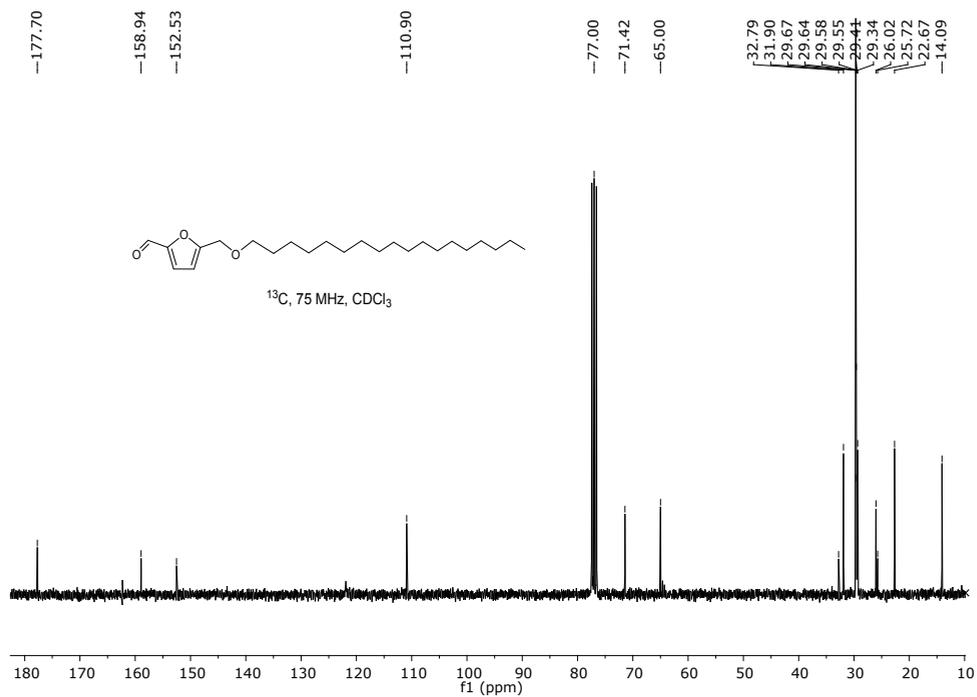
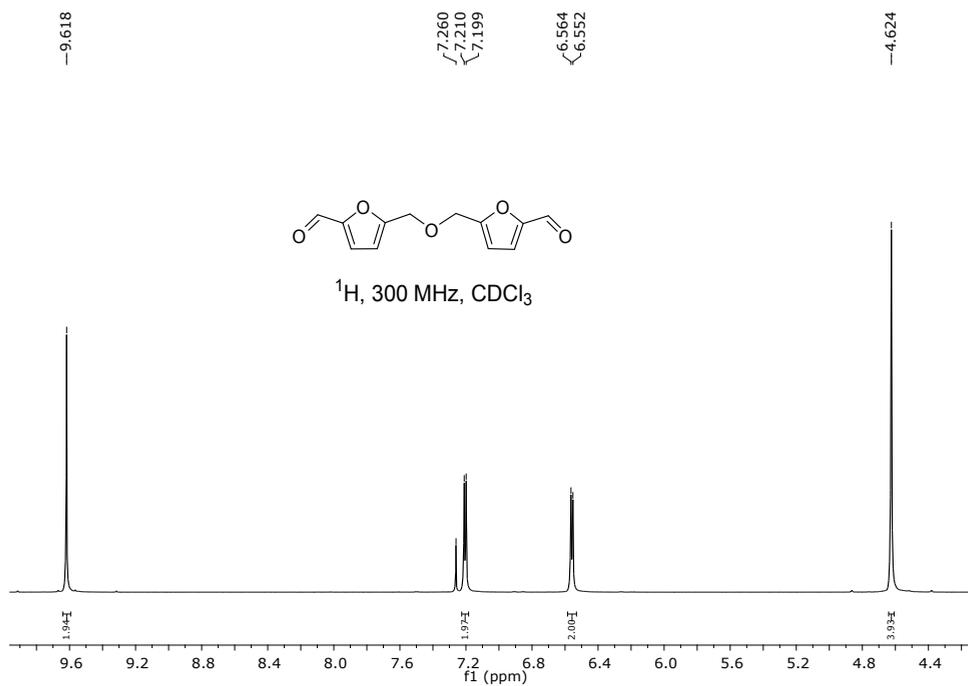
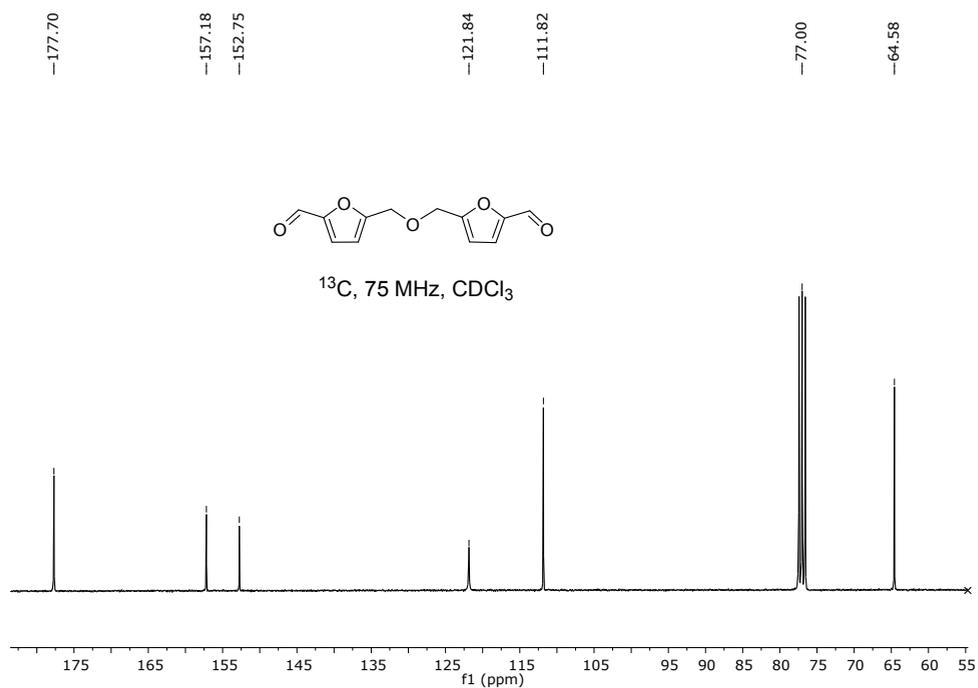


Figura 5.18: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(Octadecyloximetil)furfural.



**Figura 5.19:** RMN  $^1\text{H}$  5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural (OBMF).



**Figura 5.20:** RMN  $^{13}\text{C}$  5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural (OBMF).

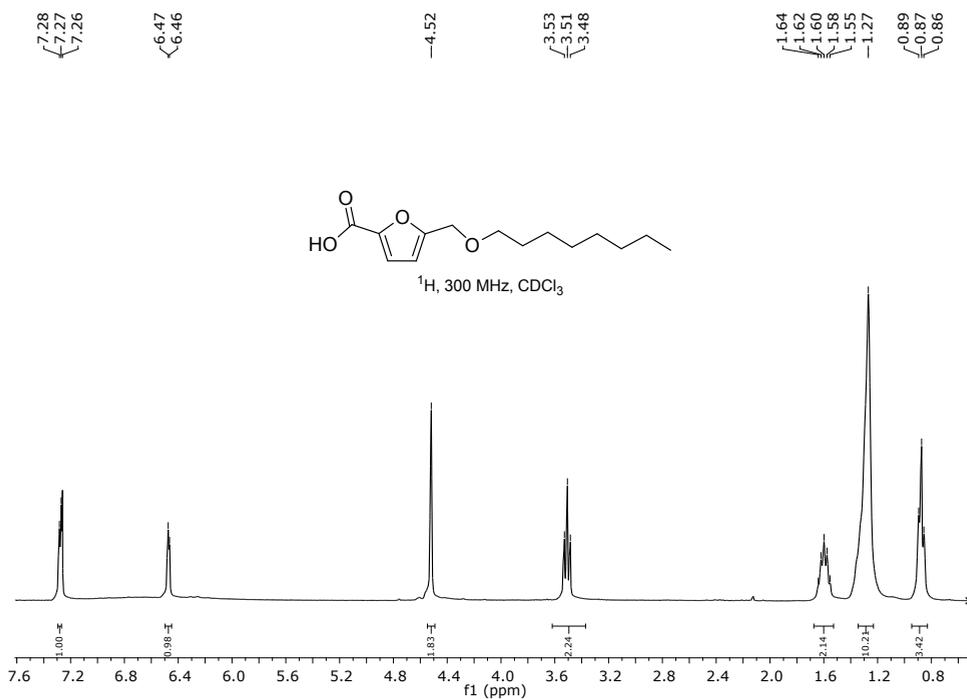


Figura 5.21: RMN  $^1\text{H}$  Ácido 5-(Octiloximetil)-2-furanoico.

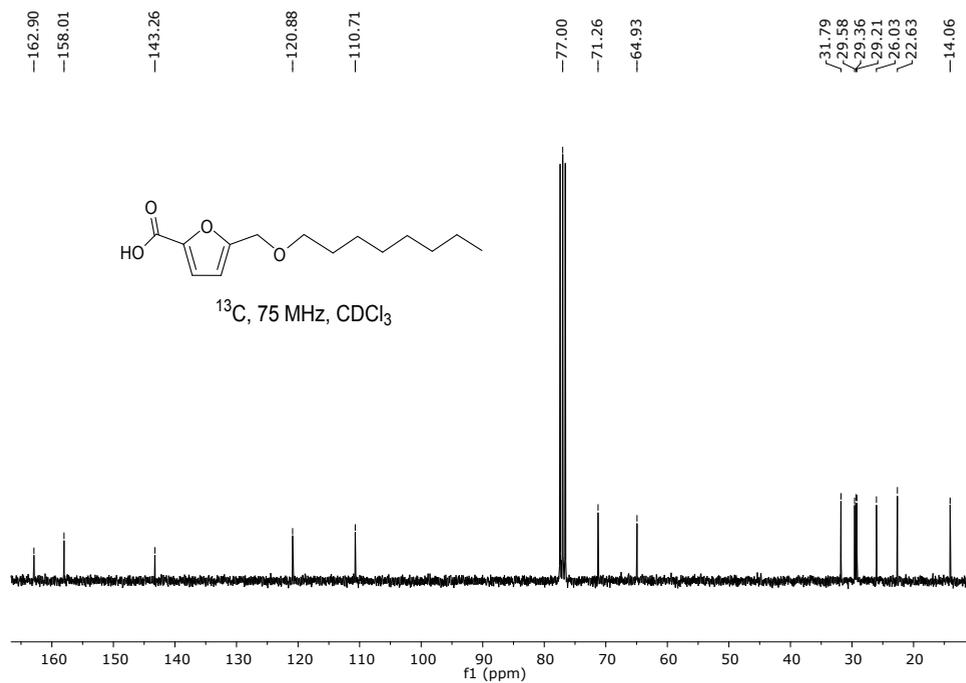


Figura 5.22: RMN  $^{13}\text{C}$  Ácido 5-(Octiloximetil)-2-furanoico.

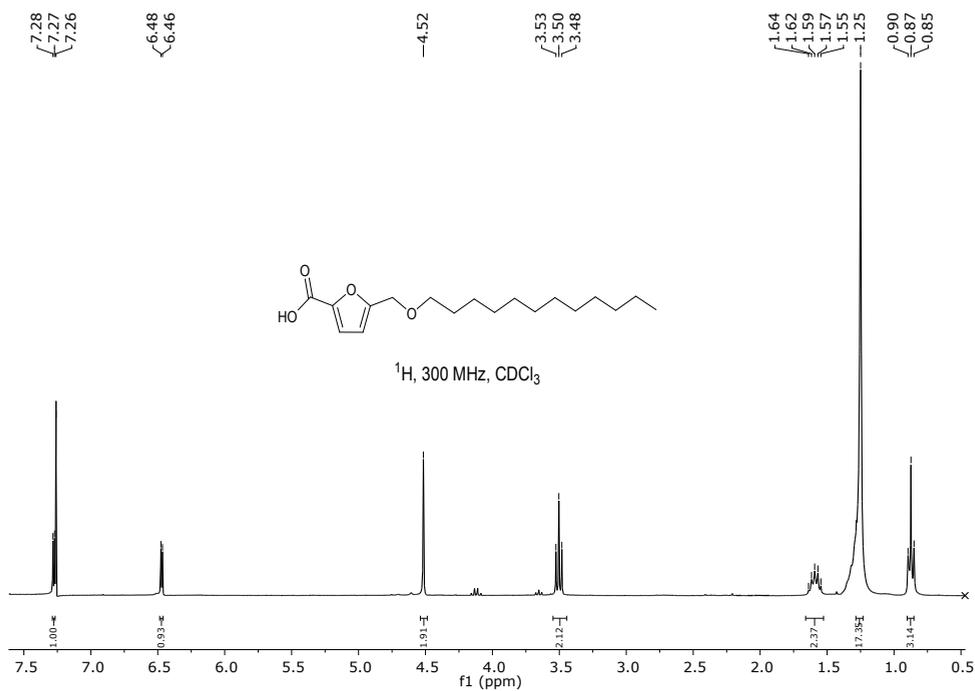


Figura 5.23: RMN  $^1\text{H}$  Ácido 5-(Dodeciloimetil)-2-furanoico.

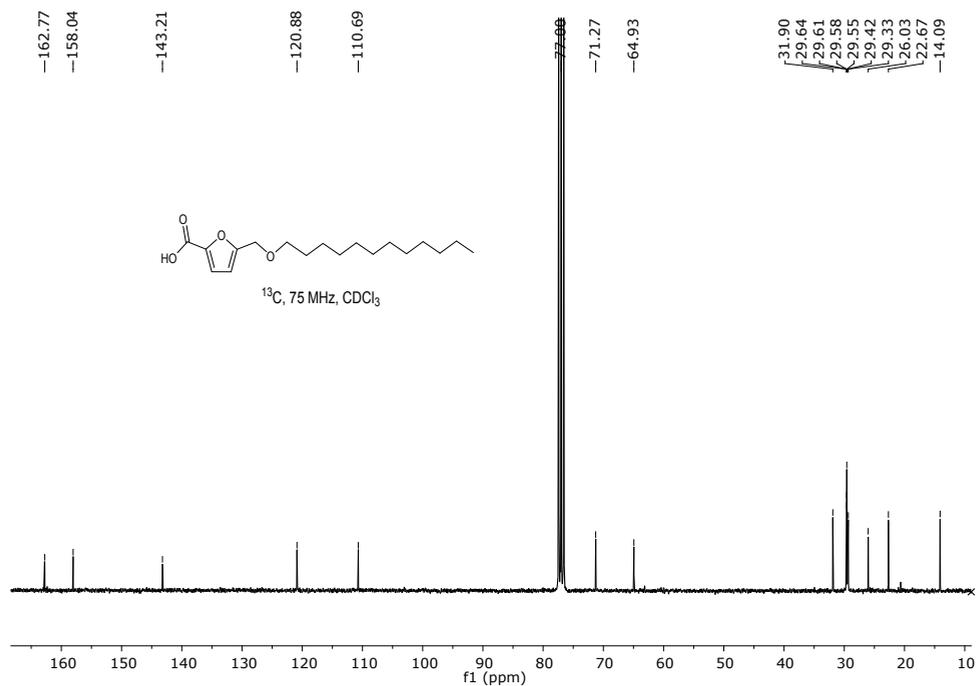


Figura 5.24: RMN  $^{13}\text{C}$  Ácido 5-(Dodeciloximetil)-2-furanoico.

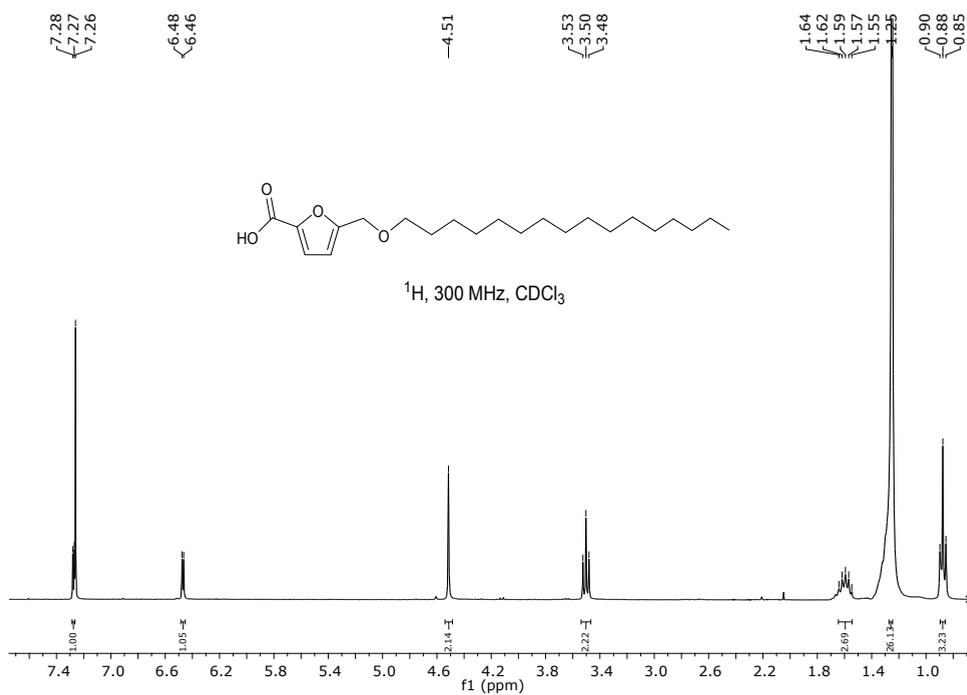


Figura 5.25: RMN  $^1\text{H}$  Ácido 5-(Hexadeciloximetil)-2-furanoico.

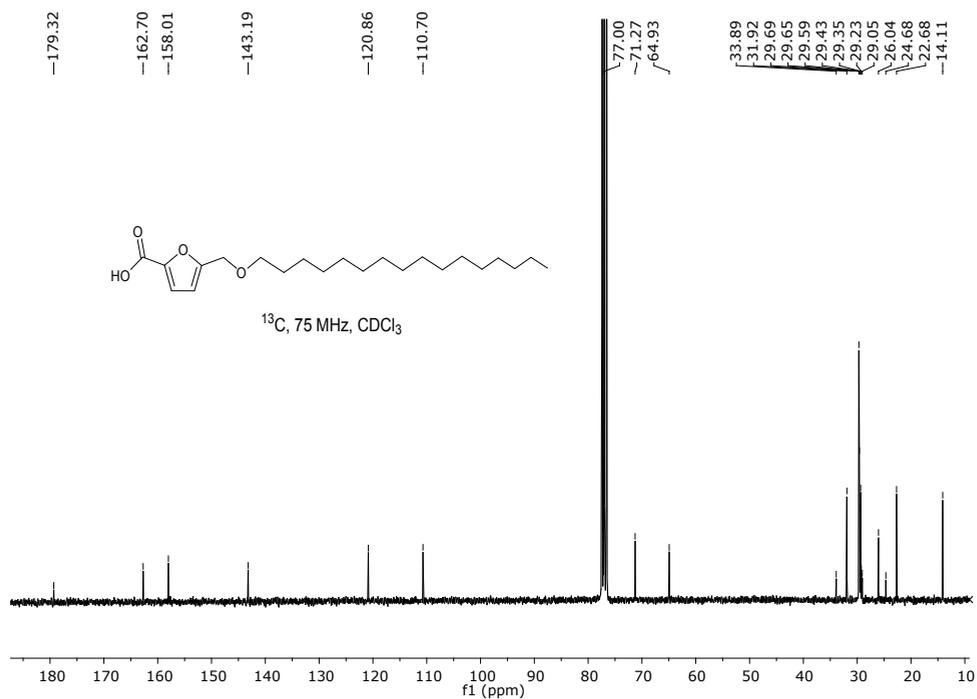
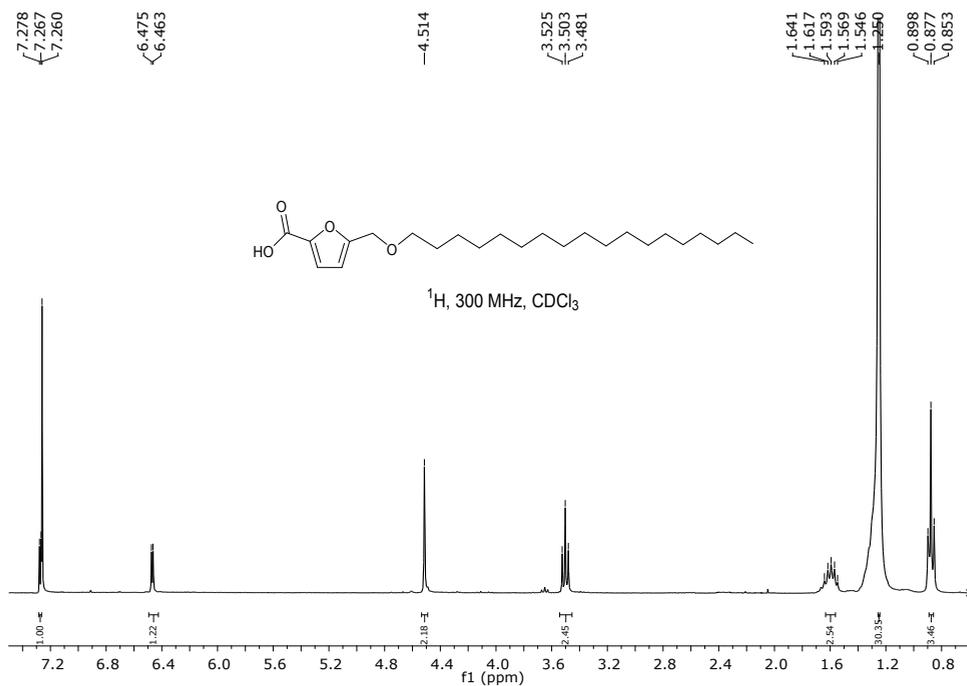


Figura 5.26: RMN  $^{13}\text{C}$  Ácido 5-(Hexadeciloximetil)-2-furanoico.



**Figura 5.27:** RMN  $^1\text{H}$  Ácido 5-(Octadeciloximetil)-2-furanoico.

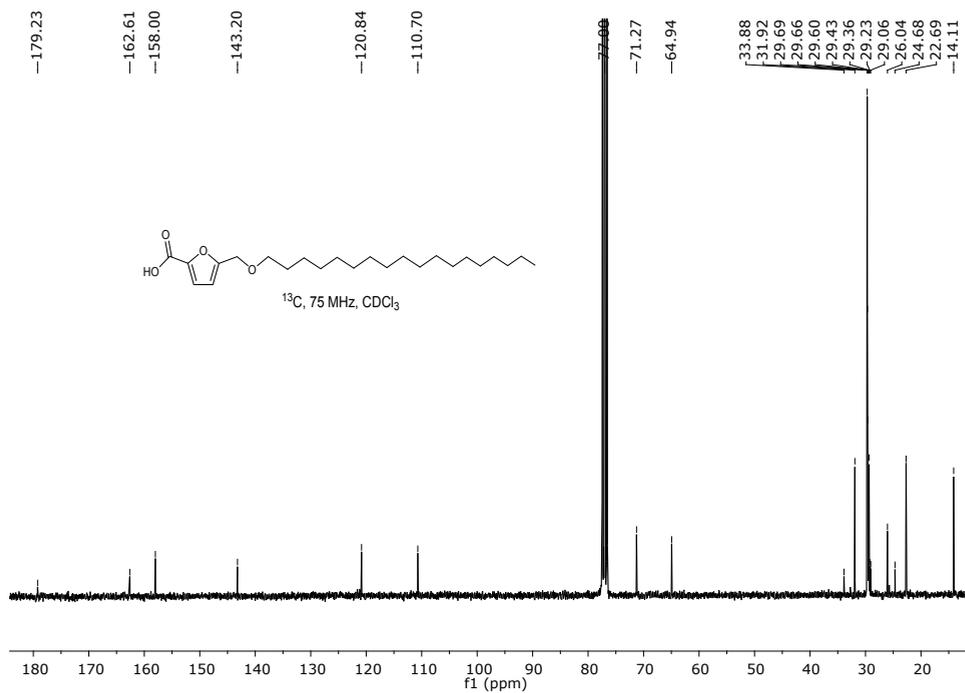
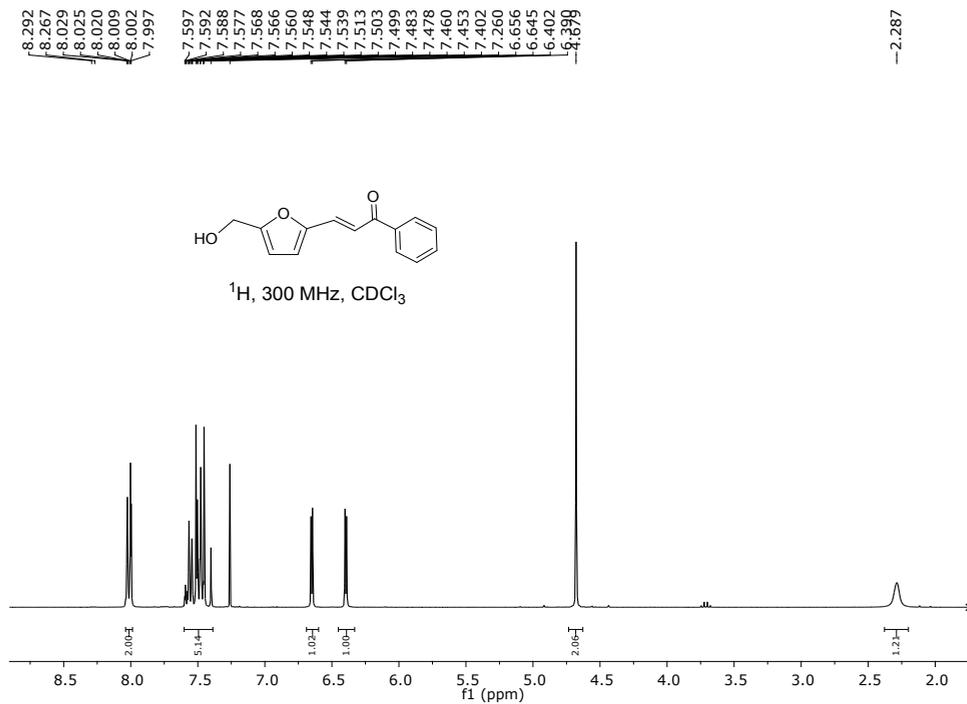
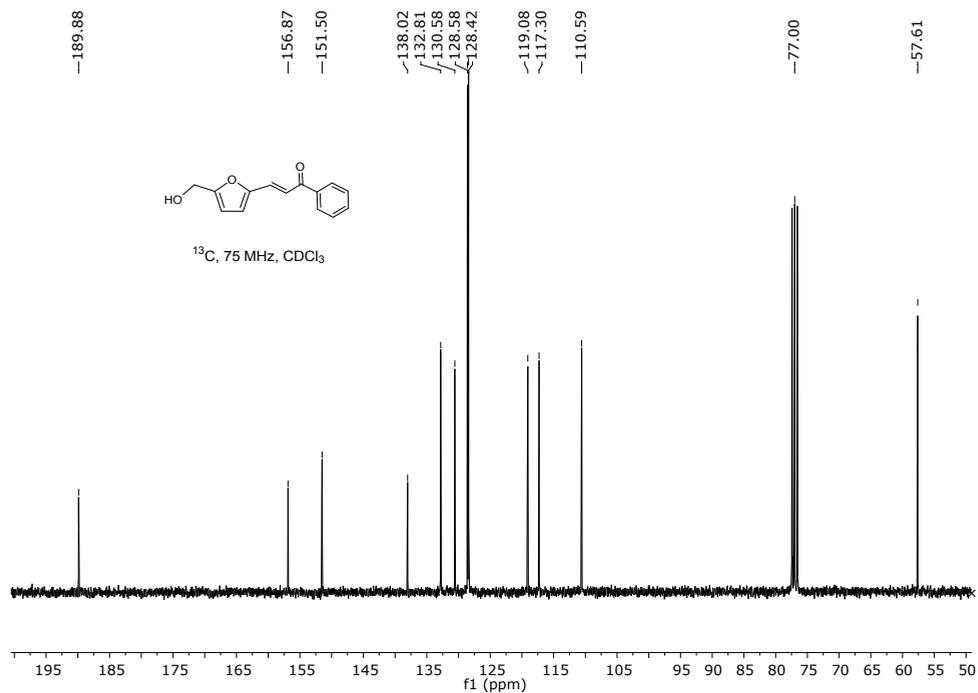


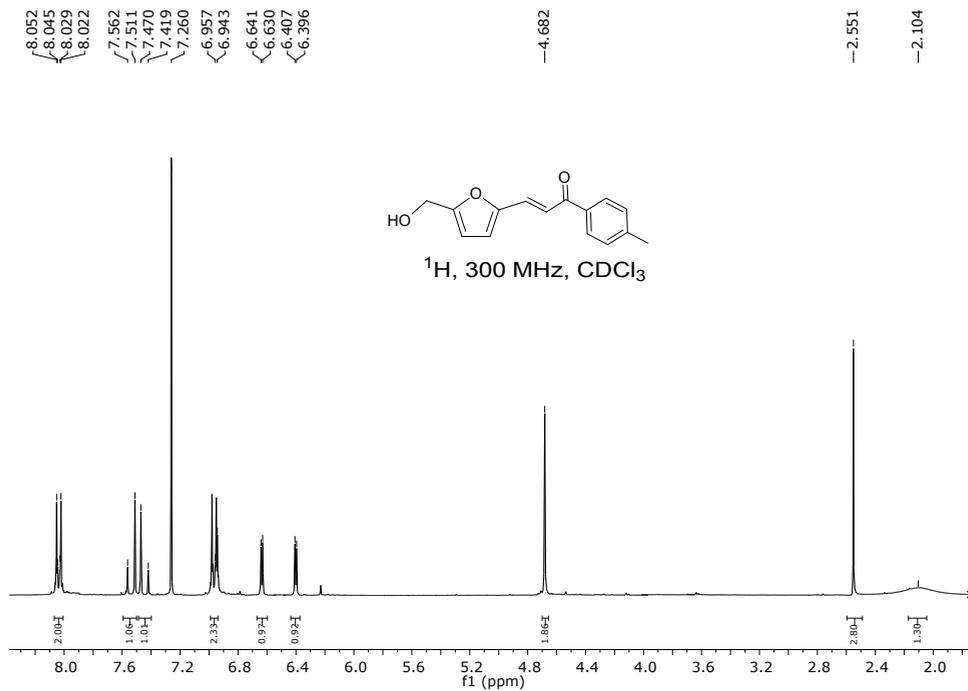
Figura 5.28: RMN  $^{13}\text{C}$  Ácido 5-(Octadeciloximetil)-2-furanoico.



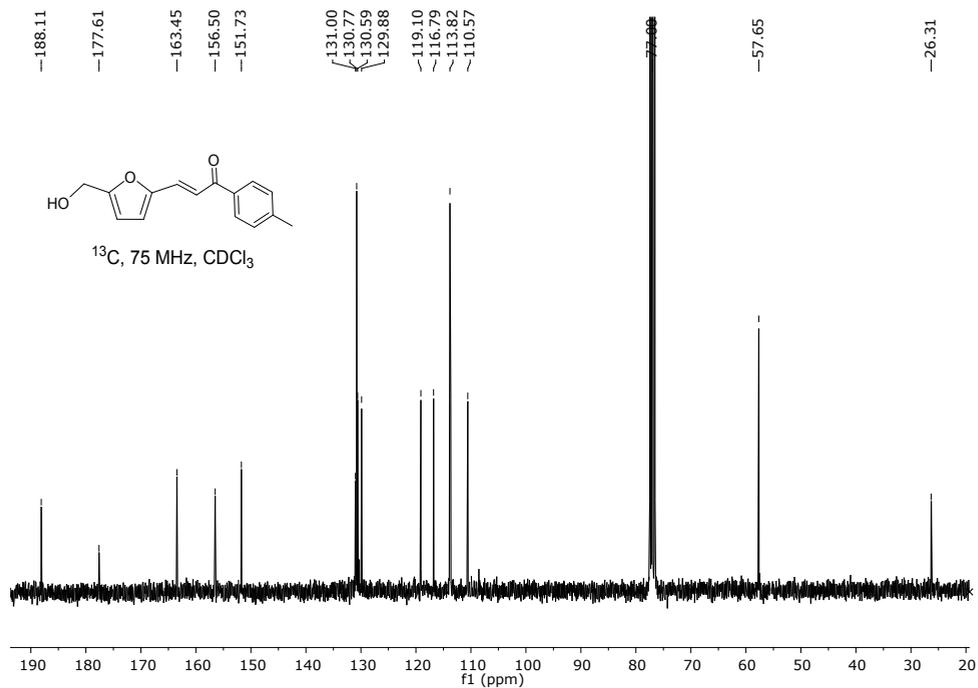
**Figura 5.29:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona.



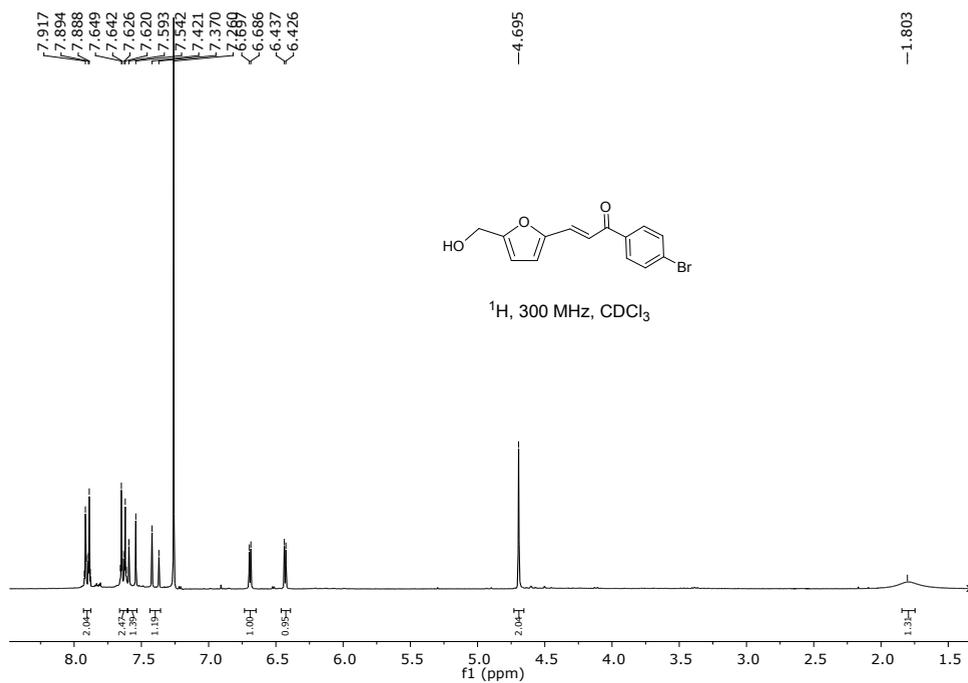
**Figura 5.30:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona.



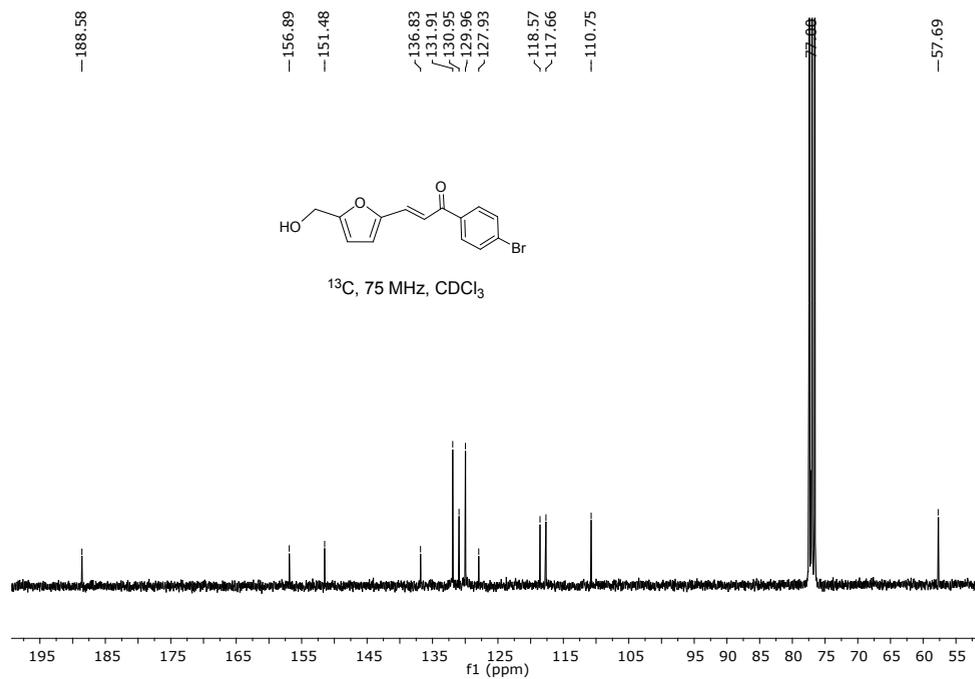
**Figura 5.31:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(p-toluil)prop-2-en-1-ona.



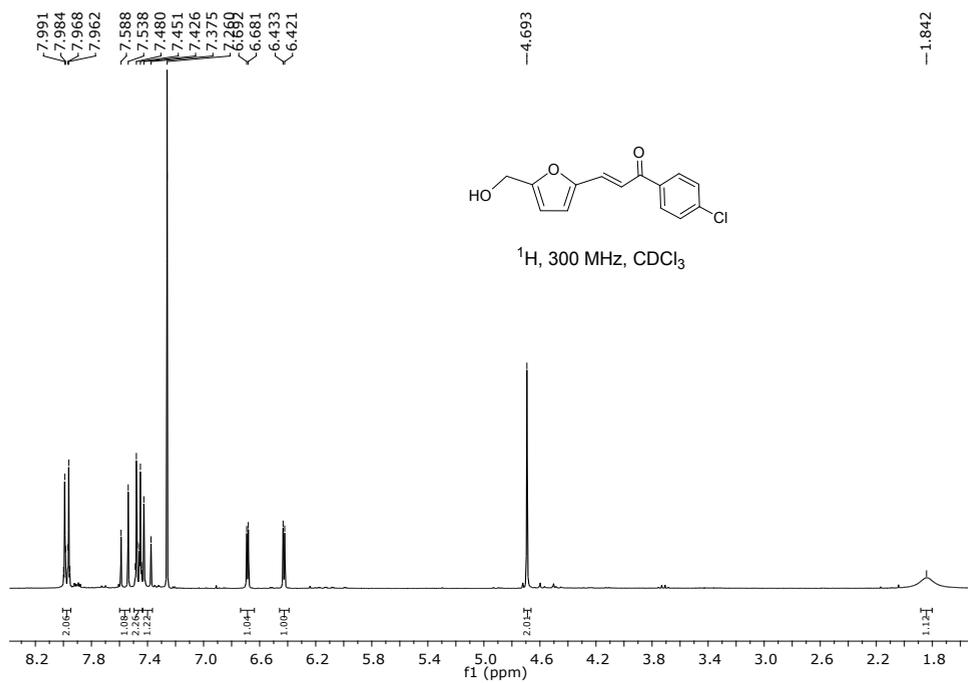
**Figura 5.32:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(p-toluil)prop-2-en-1-ona.



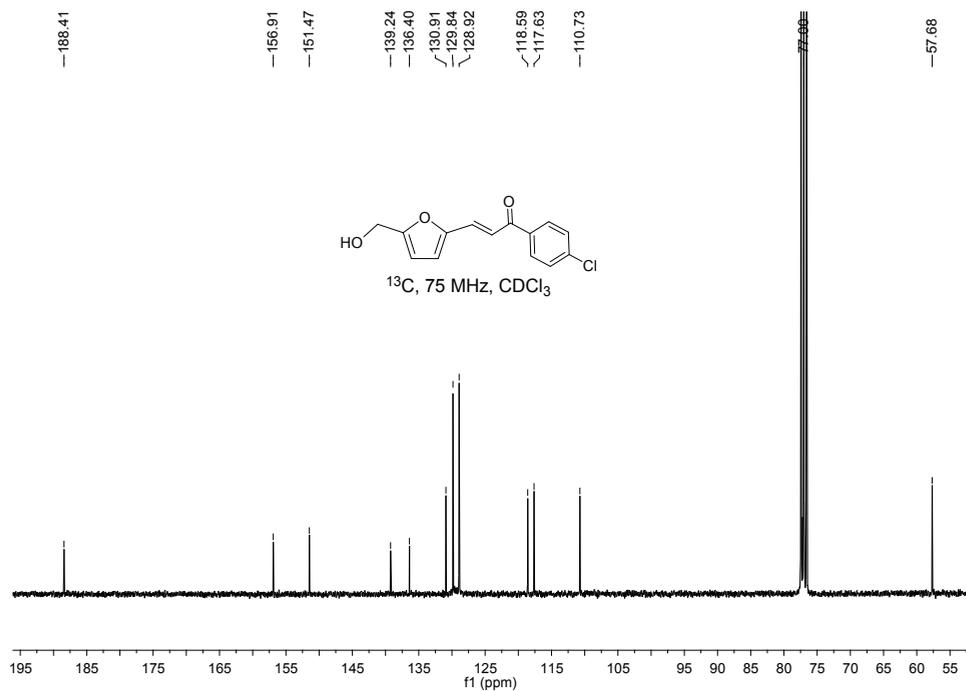
**Figura 5.33:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-1-(4-bromofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-prop-2-en-1-ona.



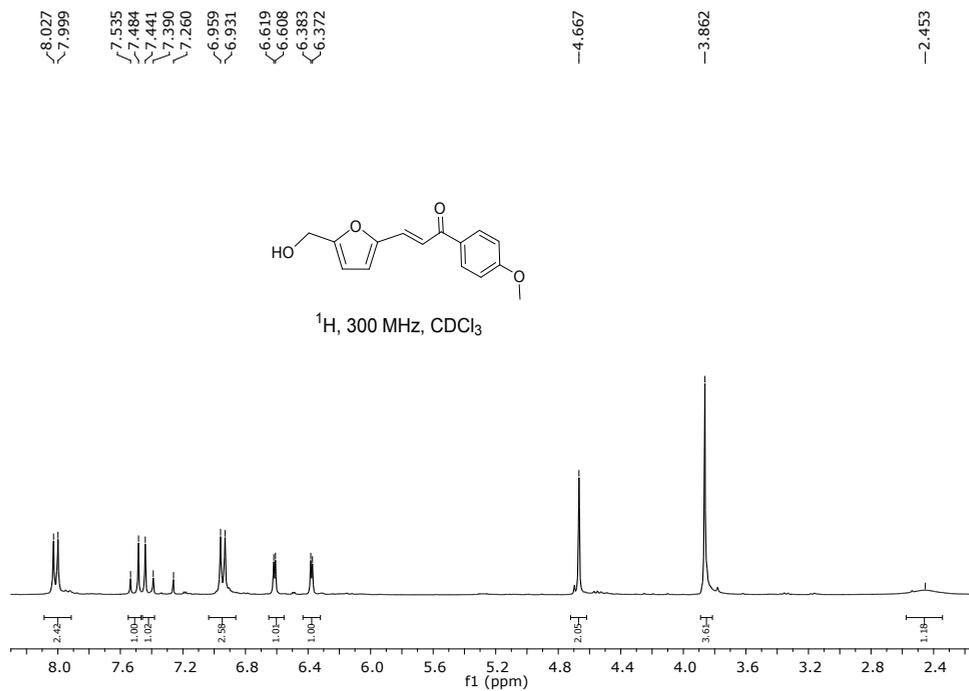
**Figura 5.34:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-1-(4-bromofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-prop-2-en-1-ona.



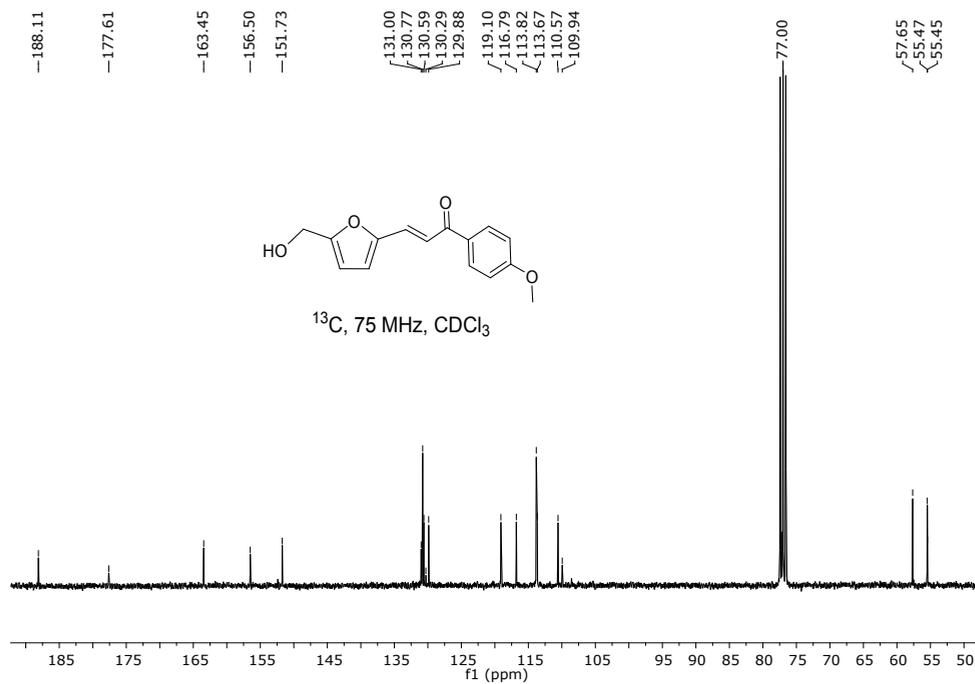
**Figura 5.35:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-1-(4-clorofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona.



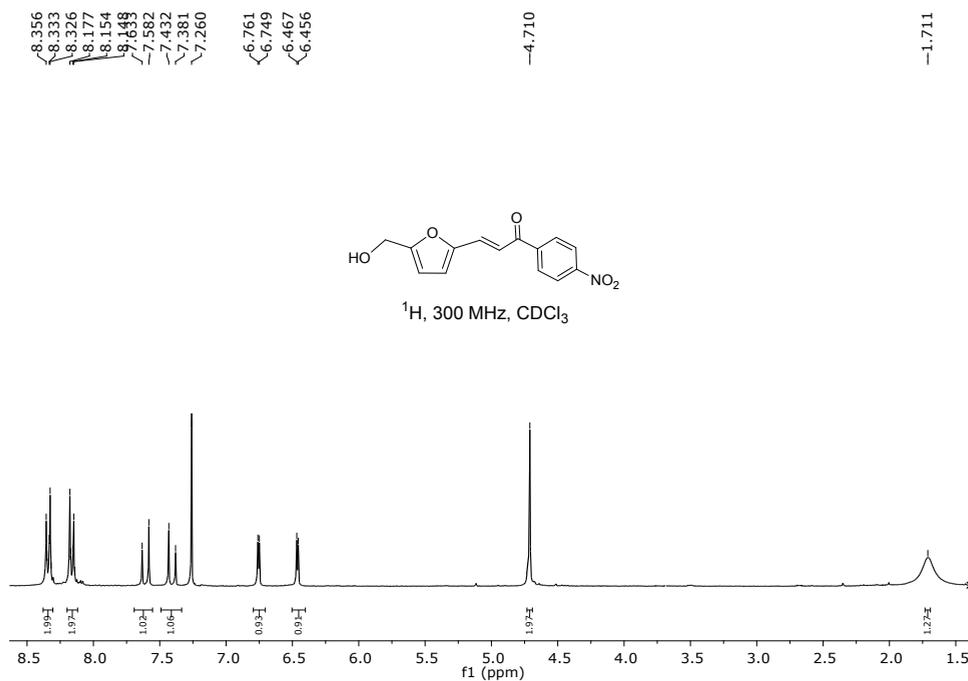
**Figura 5.36:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-1-(4-clorofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-prop-2-en-1-ona.



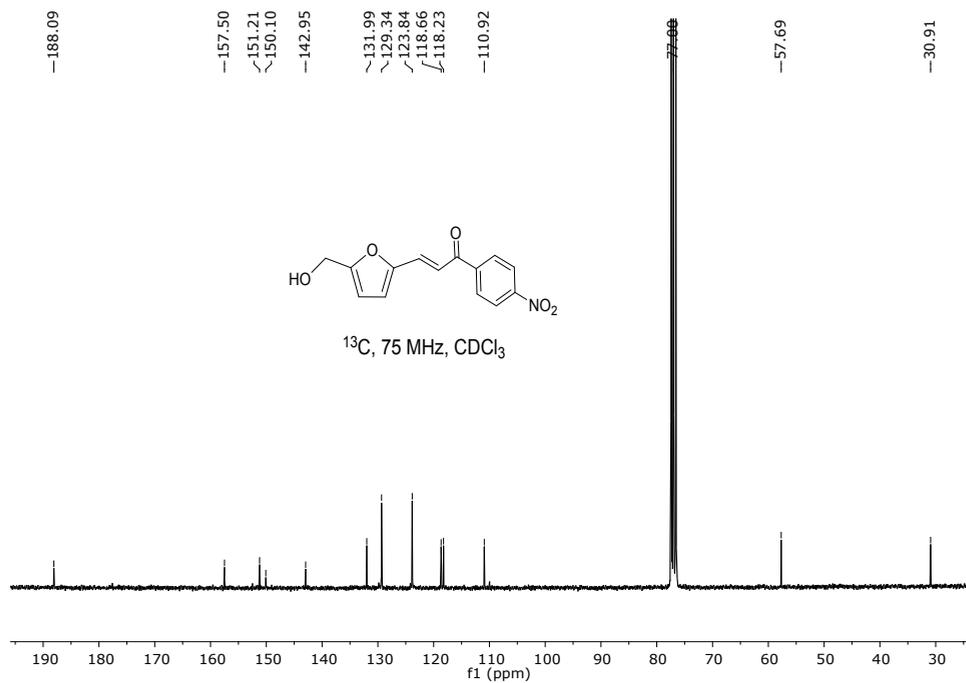
**Figura 5.37:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona.



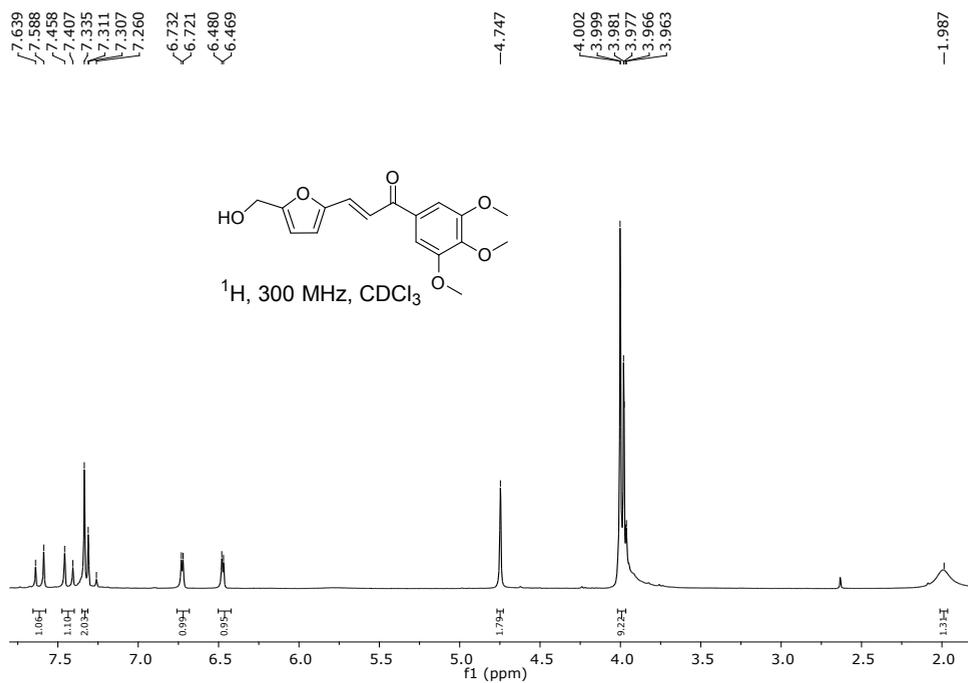
**Figura 5.38:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona.



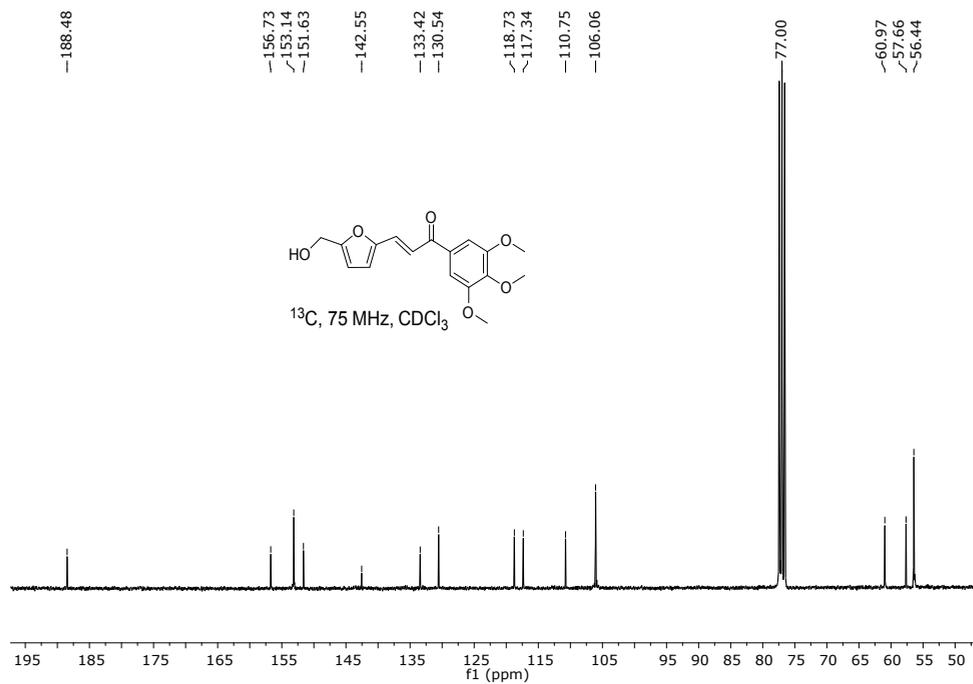
**Figura 5.39:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-nitrofenil)-prop-2-en-1-ona.



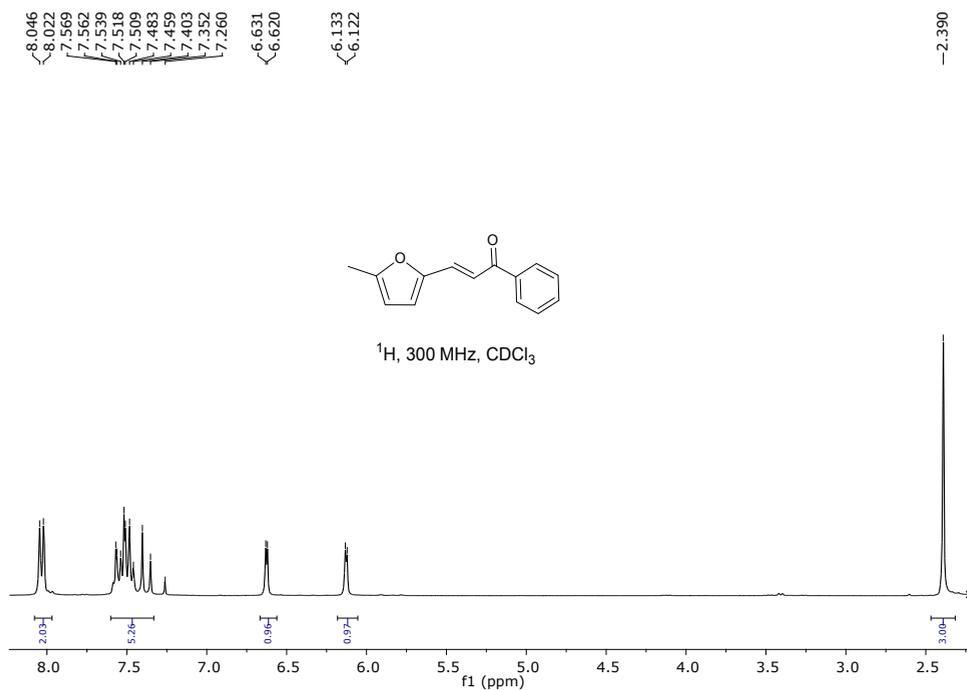
**Figura 5.40:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-nitrofenil)-prop-2-en-1-ona.



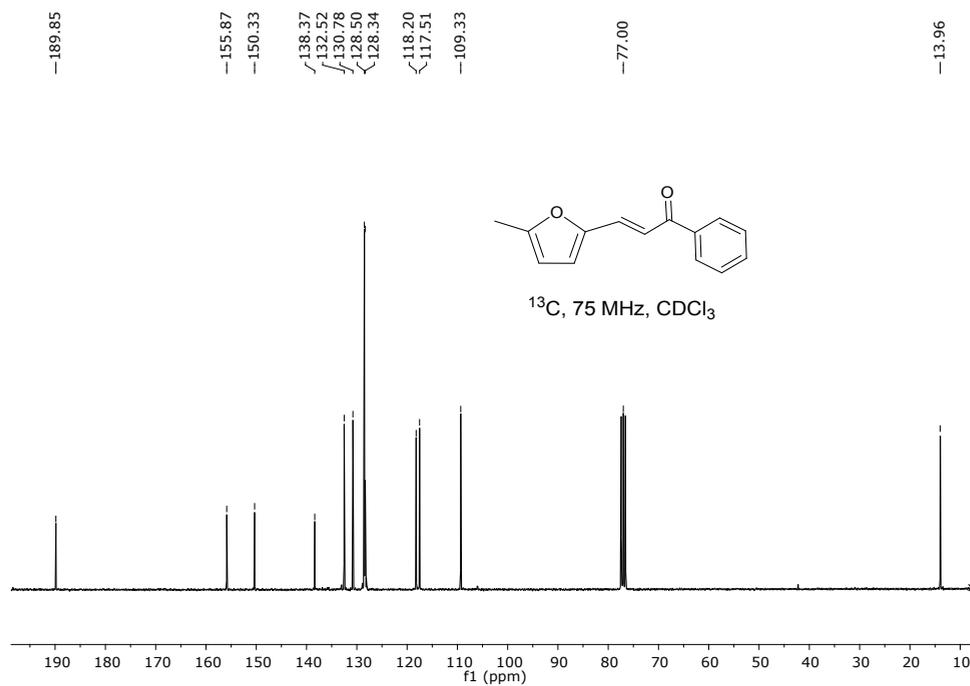
**Figura 5.41:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)prop-2-en-1-ona.



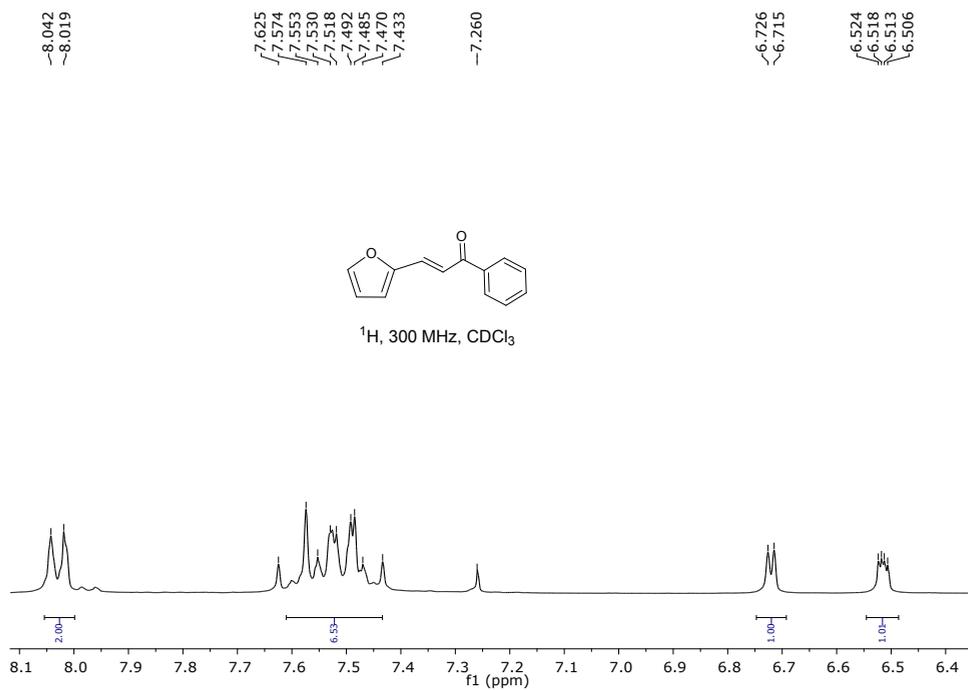
**Figura 5.42:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)prop-2-en-1-ona.



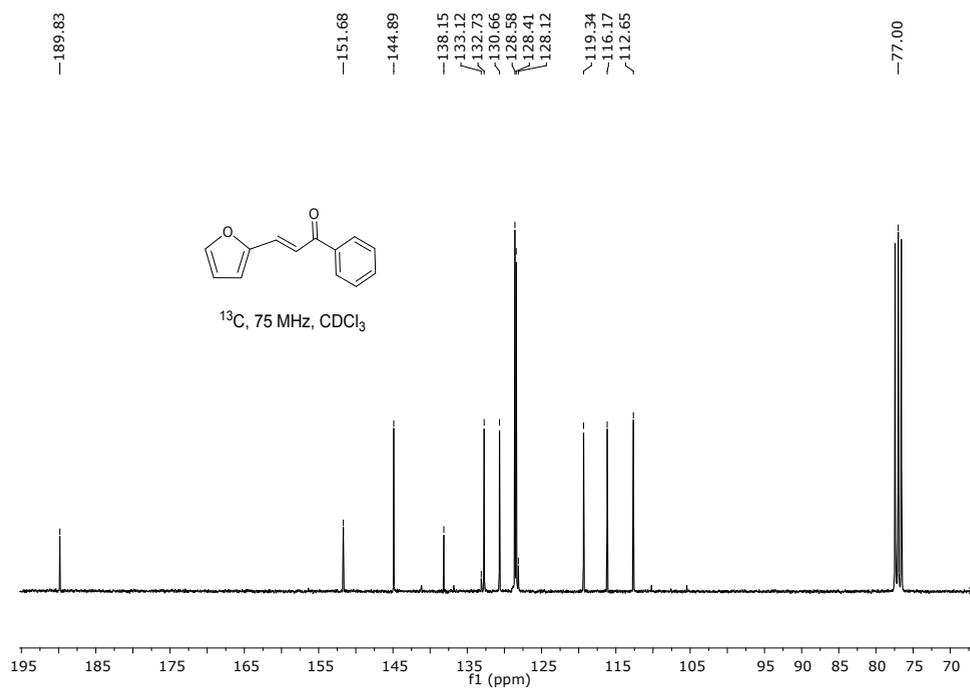
**Figura 5.43:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(5-metilfuran-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona.



**Figura 5.44:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(5-metilfuran-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona.



**Figura 5.45:** RMN  $^1\text{H}$  (E)-3-(furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona.



**Figura 5.46:** RMN  $^{13}\text{C}$  (E)-3-(furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

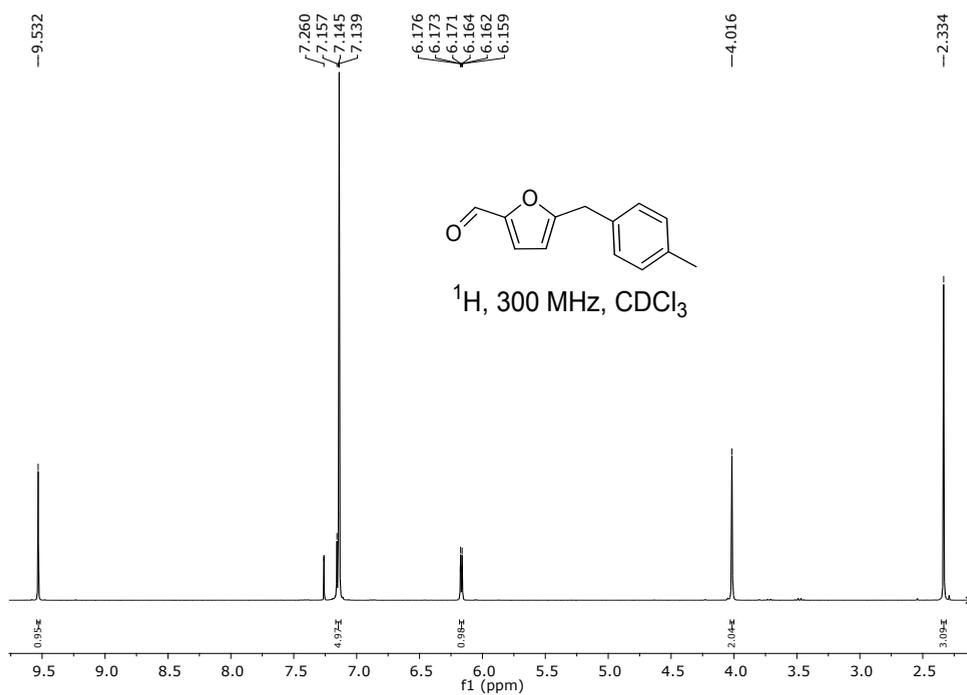


Figura 5.47: RMN  $^1\text{H}$  5-(*p*-metil)benzofurfural.

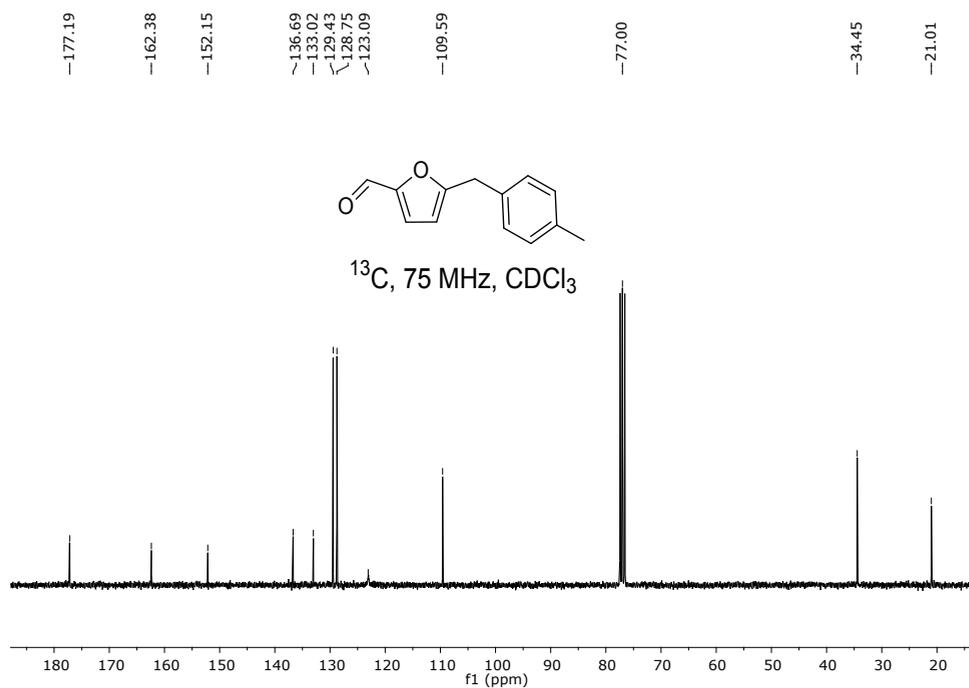
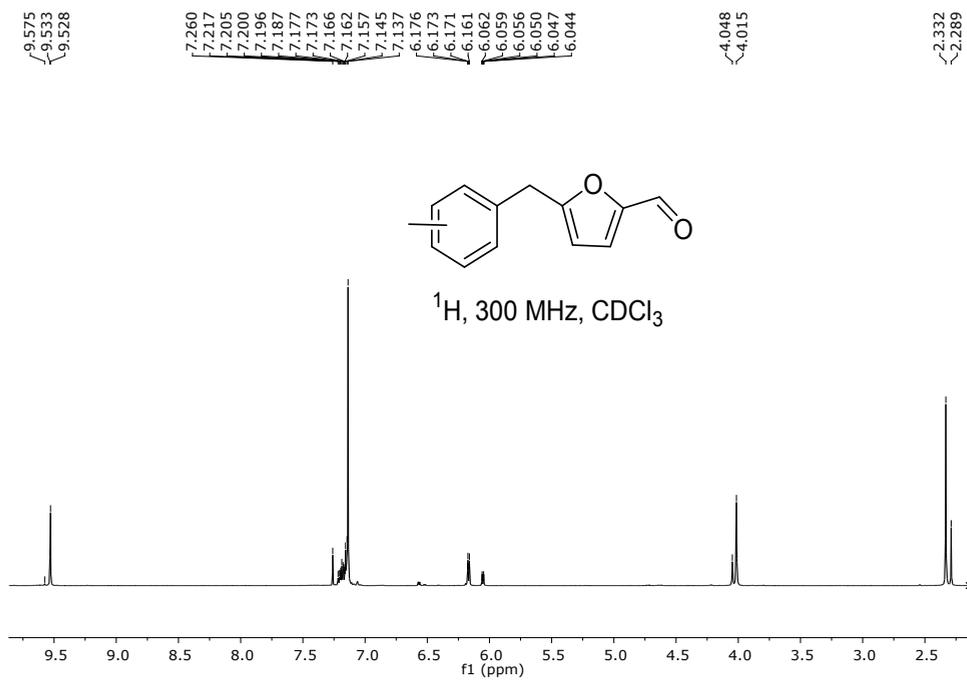


Figura 5.48: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(*p*-metil)benzilfurfural.



**Figura 5.49:** RMN  $^1\text{H}$  5-(*o*-, *m*-, *p*-metil)benzofurfural.

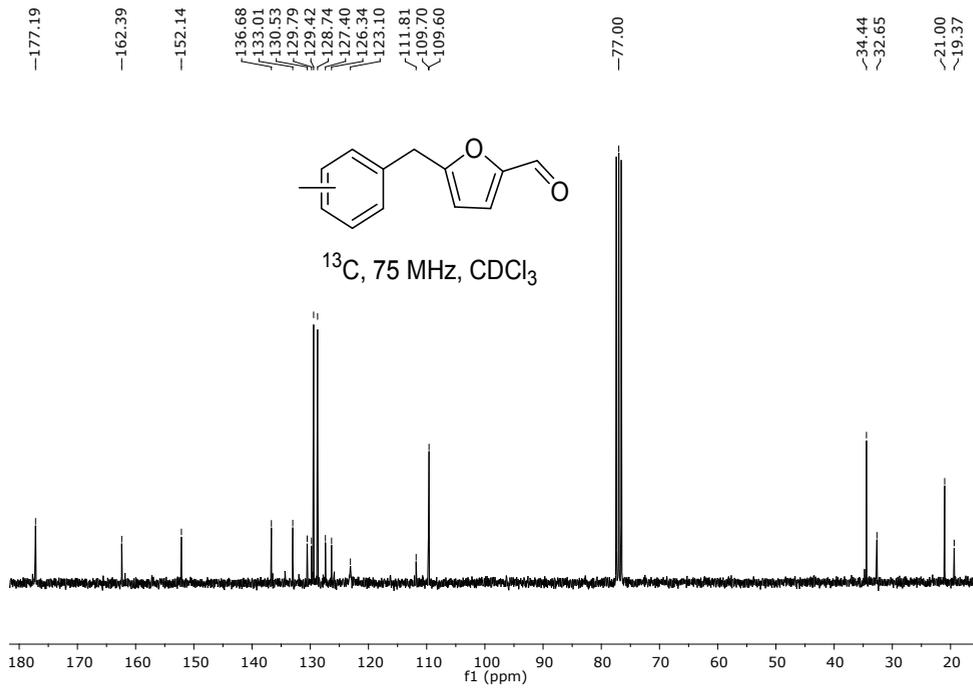
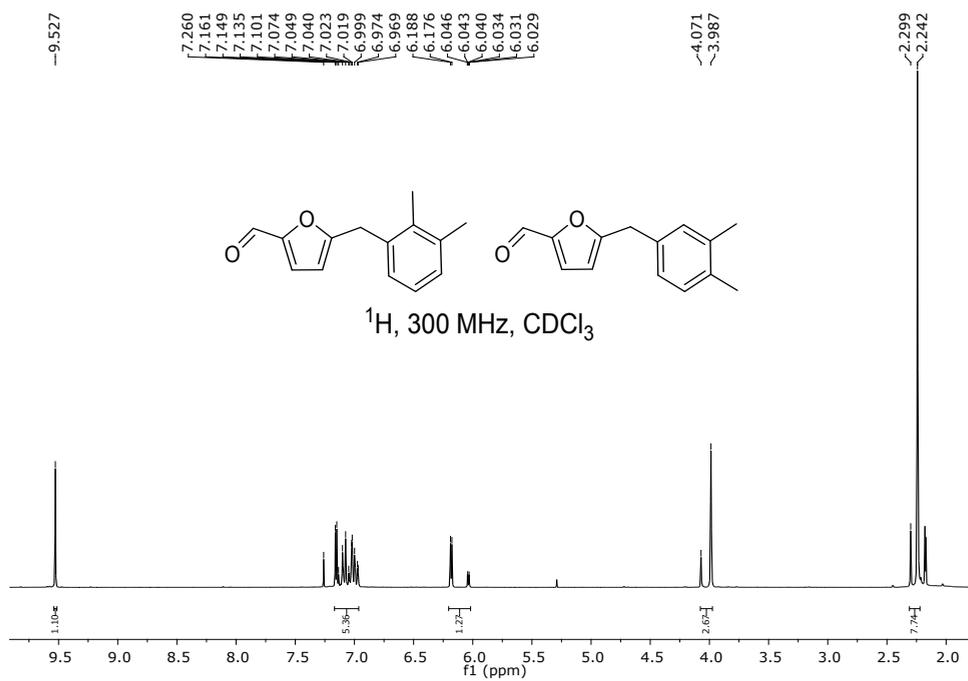


Figura 5.50: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(*o*-, *m*-, *p*-metil)bencilfurfural.



**Figura 5.51:** RMN  $^1\text{H}$  5-(2, 3- y 3, 5-dimetil)bencilfurfural.

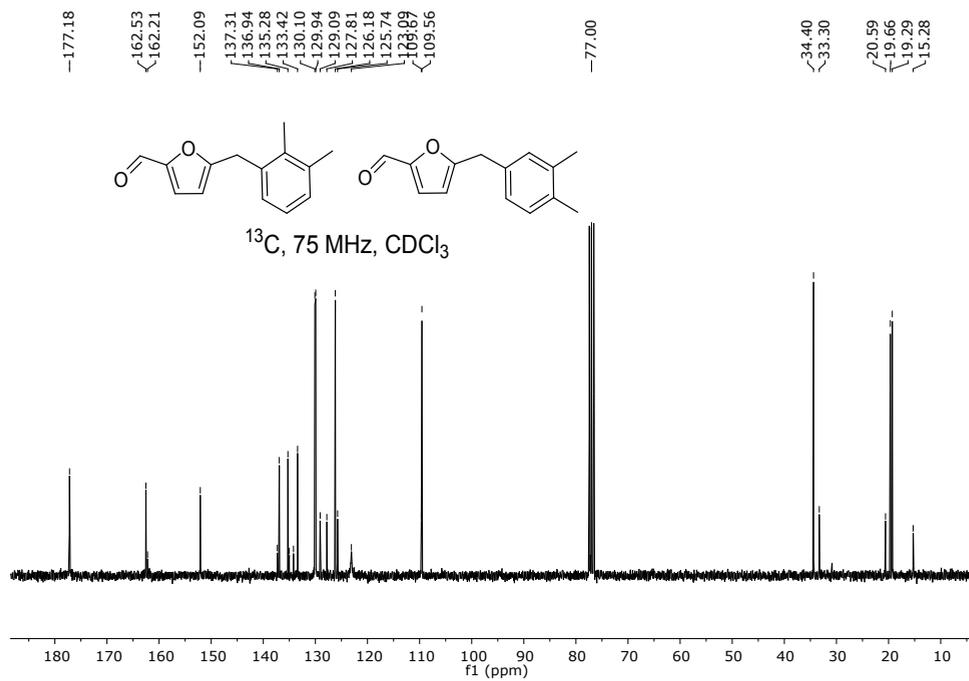


Figura 5.52: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(2, 3- y 3, 5-dimetil)encilfurfural.

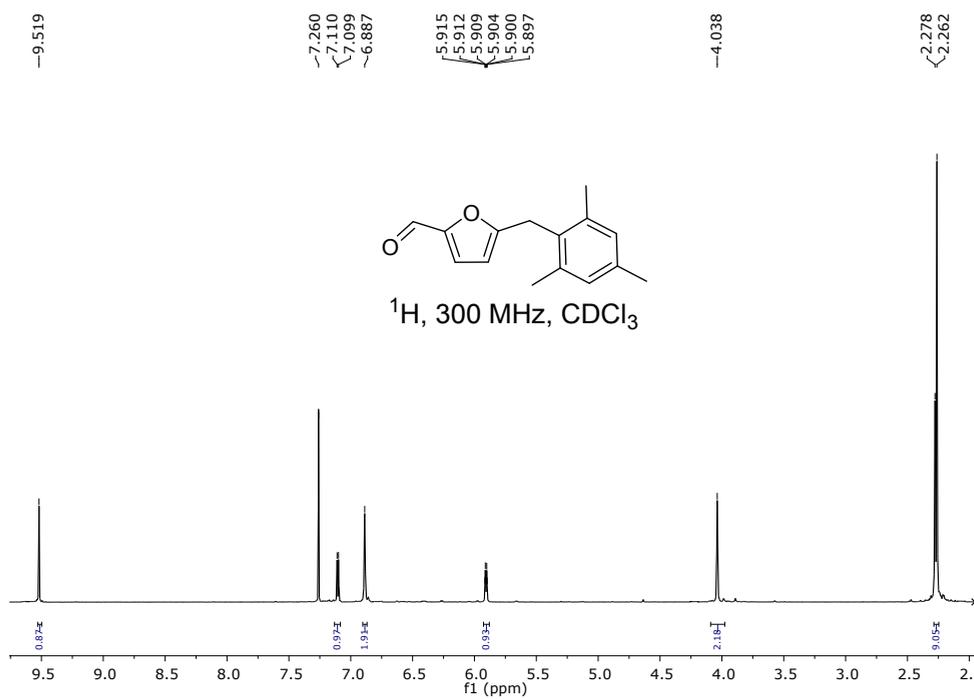


Figura 5.53: RMN  $^1\text{H}$  5-(mesitol)benzofurfural.

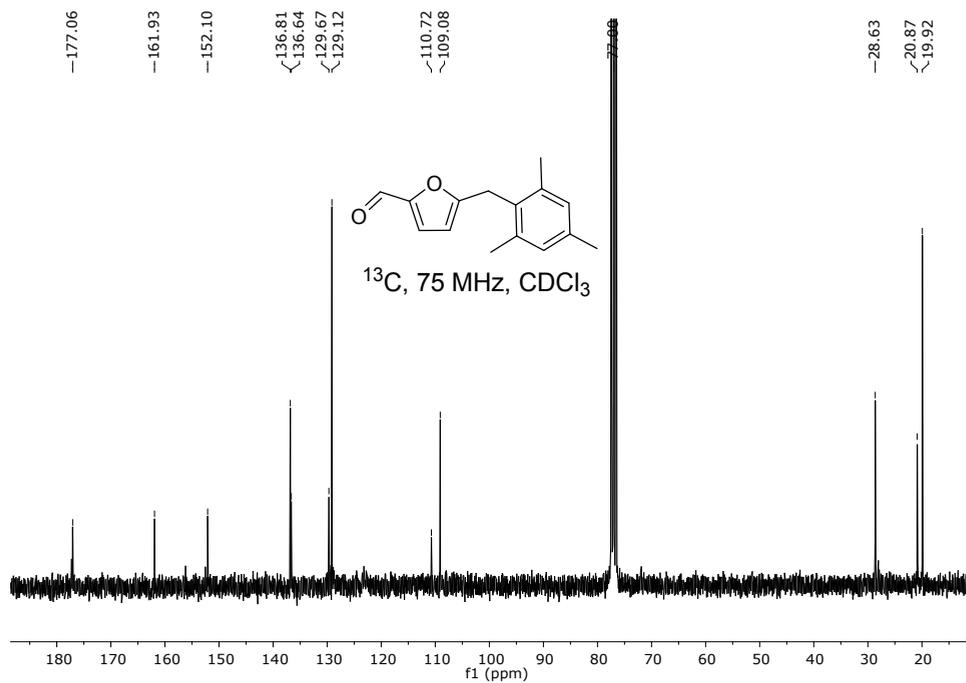


Figura 5.54: RMN  $^{13}\text{C}$  5-(mesitol)benzofurfural.

# Resumen

En esta Tesis Doctoral se presenta la obtención de productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de materias primas derivadas de la biomasa, concretamente del 5-Hidroximetilfurfural, mediante catalizadores heterogéneos.

Se ha llevado a cabo la síntesis de precursores de moléculas con propiedades surfactantes mediante la acetalización de HMF con alcoholes grasos. La optimización del catalizador mostró que la zeolita Beta modificada por intercambio iónico con sodio era el mejor catalizador para llevar a cabo tanto la acetalización directa del HMF con alcoholes grasos, como la transacetalización del dimetilacetal del HMF con alcoholes grasos, obteniéndose en este último caso excelentes rendimientos y selectividades.

Además, se ha obtenido una nueva clase de surfactantes aniónicos con estructura 5-alcoximetilfuroato mediante eterificación del HMF con alcoholes grasos (C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>), utilizando zeolitas Beta como catalizadores ácidos y posterior oxidación del grupo aldehído con Au/CeO<sub>2</sub>, obteniéndose así derivados de ácidos 5-alcoximetilfuranoicos con alta selectividad. Se ha mostrado que las sales sódicas de estos ácidos poseen una capacidad tensioactiva muy similar a la de los tensioactivos convencionales.

Se ha realizado la síntesis de furanochalconas con propiedades farmacológicas, mediante la condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona en presencia de diferentes catalizadores básicos heterogéneos. Se ha mostrado que el control de la polaridad del medio de reacción es decisivo para obtener excelentes rendimientos y selectividades a furanochalconas. El catalizador más activo y selectivo ha resultado ser un óxido mixto de Al/Mg, el cual posee propiedades catalíticas superiores a los catalizadores básicos homogéneos

convencionales.

Finalmente, a partir de HMF e hidrocarburos aromáticos se han sintetizado compuestos de interés como biocombustibles de segunda generación. Concretamente, se ha llevado a cabo la alquilación de hidrocarburos aromáticos con HMF en presencia de diferentes catalizadores ácidos heterogéneos. En una segunda etapa, mediante un proceso de hidrodeshidrogenación, los compuestos alquilados son transformados en biocombustibles hidrocarbonados.

Las zeolitas ITQ-2 y USY resultaron ser los catalizadores más adecuados para la alquilación de hidrocarburos aromáticos con HMF. Los derivados 5-bencilfurfural así obtenidos, se sometieron a un proceso de hidrodeshidrogenación utilizando como catalizador una mezcla de Pt/C y Pt/TiO<sub>2</sub> dando lugar a una mezcla de alquil cicloalcanos. Se ha mostrado que mediante este proceso de alquilación-hidrodeshidrogenación es posible obtener una mezcla de hidrocarburos que se encuentran en el rango de diésel y queroseno, que pueden ser utilizados como aditivos de alta calidad de estos combustibles.

# Resum

En aquesta Tesi Doctoral es presenta l'obtenció de productes químics d'alt valor afegit i biocombustibles a partir de matèries primes derivades de la biomassa, concretament del 5-hidroximetilfurfural, mitjançant catalitzadors heterogenis.

S'ha dut a terme la síntesi de precursors de molècules amb propietats surfactants mitjançant l'acetalització de HMF amb alcohols grassos. L'optimització del catalitzador va mostrar que la zeolita Beta modificada per intercanvi iònic amb sodi era el millor catalitzador per dur a terme tant l'acetalització directa del HMF amb alcohols grassos, com la transacetalització del dimetilacetal del HMF amb alcohols grassos, obtenint-se en aquest últim cas excel·lents rendiments i selectivitats.

A més, s'ha obtingut una nova classe de surfactants aniònics amb estructura 5-alcoximetilfuroat mitjançant eterificació del HMF amb alcohols grassos ( $C_8$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ), utilitzant zeolites Beta com a catalitzadors àcids i posterior oxidació del grup aldehid amb  $Au/CeO_2$ , obtenint així derivats d'àcids 5-alcoximetilfuranòics amb alta selectivitat. S'ha mostrat que les sals sòdiques d'aquests àcids tenen una capacitat tensioactiva molt similar a la dels tensioactius convencionals.

S'ha realitzat la síntesi de furanochalcones amb propietats farmacològiques, mitjanant la condensació de Claisen-Schmidt entre HMF i acetofenona en presència de diferents catalitzadors bàsics heterogenis. S'ha mostrat que el control de la polaritat del medi de reacció és decisiu per obtenir excel·lents rendiments i selectivitats a furanochalcones. El catalitzador més actiu i selectiu ha resultat ser un òxid mixt d'alumini i magnesi, el qual posseeix propietats catalítiques superiors als catalitzadors bàsics homogenis convencionals.

Finalment, a partir de HMF i hidrocarburs aromàtics s'han sintetitzat compostos d'interès com a biocombustibles de segona generació. Concretament, s'ha dut a terme l'alquilació d'hidrocarburs aromàtics amb HMF en presència de diferents catalitzadors àcids heterogenis. En una segona etapa, mitjançant un procés de hidroxigenació, els compostos d'alquilació són transformats en biocombustibles hidrocarbonats.

Les zeolites ITQ-2 i USY resultar ser els catalitzadors més adequats per a l'alquilació d'hidrocarburs aromàtics amb HMF. Els derivats 5-bencilfurfural així obtinguts, es van sotmetre a un procés de hidroxigenació utilitzant com a catalitzador una combinació de Pt/C i Pt/TiO<sub>2</sub> donant lloc a una mescla d'alquil cicloalcans. S'ha demostrat que mitjançant aquest procés d'alquilació-hidroxigenació és possible obtenir una mescla d'hidrocarburs que es troben en el rang de dièsel i querosè, que poden ser utilitzats com a additius d'alta qualitat d'aquests combustibles.

# Abstract

In this work is presented the production of high added value chemicals and biofuels from platform molecules derived from biomass such as 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts.

Firstly, it has been carried out the synthesis of precursors molecules of surfactant by acetalization of HMF with fatty alcohols. Optimization of the catalyst showed that the zeolite Beta modified with sodium through the ion exchange route was the best catalyst for carrying out both direct acetalization of HMF with fatty alcohols and transacetalisation of dimethyl acetal HMF with fatty alcohols, the latter giving excellent yields and selectivities.

In a second part, a new class of anionic surfactants with the structure of the 5-alkoxymethylfuroate have been obtained by the etherification of HMF with fatty alcohols (C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>) using zeolite Beta as acid catalysts. The subsequent oxidation of the aldehyde group with Au/CeO<sub>2</sub> allowed the synthesis of the 5-alkoxymethylfuranic acid derivatives with high selectivity. It has been shown that the sodium salts of these acids exhibit surfactant properties very similar to conventional surfactants.

The synthesis of furan chalcones with pharmacological properties was performed through the Claisen-Schmidt condensation reaction between HMF and acetophenones in the presence of different heterogeneous basic catalysts. It has been shown that the control of polarity of the reaction medium is critical to reach both excellent yields and selectivities towards furanochalcones. The most active and selective catalyst was an Al/Mg mixed oxide working in ethanol-water as a solvent, exhibiting better catalytic properties than conventional homogeneous basic catalysts.

Finally, biofuels of second generation have been synthesized from HMF and

aromatic hydrocarbons in a two-step process. Firstly it has been carried out the alkylation of aromatic hydrocarbons with HMF in the presence of different heterogeneous acid catalysts. In a second step, the alkylated compounds were transformed into hydrocarbon biofuels through a hydrodeoxygenation process.

ITQ-2 and USY zeolites were the most suitable catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with HMF catalysts. The 5-benzylfurfural derivatives thus obtained were submitted to a hydrodeoxygenation process using a mixture of Pt/C and Pt/TiO<sub>2</sub> as catalyst, resulting in a mixture of alkyl cycloalkanes. It has been shown that this alkylation-hydrodeoxygenation process gives a mixture of hydrocarbons in the range of diesel and kerosene which may be used as high quality additives for these fuels.

# Índice de figuras

1.	Estructura de la zeolita Beta. . . . .	14
2.	Estructura de la zeolita Y. . . . .	15
3.	Estructura de la zeolita Mordenita. . . . .	15
4.	Estructura del material mesoporoso MCM-41. . . . .	16
5.	Preparación y estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2. . . . .	17
6.	Estructura laminar de la hidrotalcita. . . . .	18
7.	Estructura del MgO. . . . .	19
1.1.	Rendimiento frente a la conversión del HMF para la reacción de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de HBeta: <b>3</b> (■), <b>4</b> (◆), <b>5</b> (▲), <b>6</b> (×), <b>7</b> (○) <b>8</b> (●). . . . .	43
1.2.	Selectividad al dioctil acetal <b>3</b> frente a la conversión de HMF para la reacción de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de MCM-41 (●), HBeta (■), PTSA (◆), HBeta (TFT) (▲), Mordenita (×). . . . .	44
1.3.	Espectro IR de zeolitas Beta con diferente contenido en ion Na. Las bandas B y L provienen de centros ácidos tipo Brønsted y Lewis determinados por adsorción-desorción de piridina a 150 °C. Las bandas a 1592 y 1442 cm <sup>-1</sup> corresponden a la interacción de Na <sup>+</sup> con piridina. . . . .	45
1.4.	Selectividad a <b>3</b> frente conversión de HMF para la reacción de acetalización de HMF con octanol en presencia de 0.26NaBeta (●), 0.49NaBeta (■), 1.0NaBeta (◆), 1.5NaBeta (▲). . . . .	46
1.5.	Resultados de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de zeolita 1.5NaBeta. HMF no reaccionado (■), <b>3</b> (●). . . . .	47

- 1.6. Resultados de acetalización del HMF con n-octanol en presencia de zeolita 1.5NaBeta después de extracción con Soxhlet. HMF no reaccionado (■), **3** (●), **4** (◆). . . . . 48
- 1.7. Espectro IR de muestras de zeolitas Beta después del tratamiento a 400 °C y a vacío. La banda de adsorción a 3745 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de tensión del OH del grupo silanol. 50
- 1.8. Resultados de la acetalización del HMF con n-octanol en presencia del catalizador Beta12(F) fresco (1<sup>er</sup> ciclo) y la zeolita lavada y filtrada Beta12(F) (2<sup>do</sup> ciclo) y después de calcinación a 580 °C (3<sup>er</sup> ciclo). . . . . 52
- 1.9. Rendimiento frente al tiempo para la reacción de transacetilización del dimetil acetal **9** con n-octanol en presencia de HBeta: **9** no reaccionado (□), HMF (■), **5** (○), **3** (●), **4** (◆), otros (×). . 55
- 1.10. Rendimiento frente al tiempo para la reacción de transacetilización del dimetil acetal **9** con n-octanol en presencia de zeolita 1.5NaBeta: **9** no reaccionado (□), HMF (■), **3** (●), **11** (▲), otros (×). . . . . 55
- 1.11. Formación del dioctil acetal **3** mediante un proceso multietapa en presencia de 1.5NaBeta como catalizador: **9** no reaccionado (□), HMF (■), **5** (○), **3** (●), **4** (◆), otros (×). . . . . 58
- 1.12. Reúsos del catalizador 1.5NaBeta en la reacción de formación del dioctil acetal **3** mediante un proceso *one pot.* . . . . . 59
- 1.13. Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y n-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio hidroxilo (B) Beta15(B). HMF no reaccionado (■), **3** (●), **4** (◆), **5** (▲), otros (×). . . . . 67
- 1.14. Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y n-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio hidroxilo (B) Beta25(B). HMF no reaccionado (■), **3** (●), **5** (▲). . 67
- 1.15. Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y n-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio fluoruro (F) Beta12(F). HMF no reaccionado (■), **3** (●), **5** (▲). . . . 68

- 1.16. Resultados de la reacción de acetalización entre HMF y n-octanol en presencia de zeolitas Beta preparadas en medio fluoruro (F) Beta50(F). HMF no reaccionado (■), **3** (●), **4** (◆), **5** (▲), otros (×). . . . . 68
- 1.17. Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de Mordenita a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■), acetal **3** (●). 73
- 1.18. Resultados de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de PTSA (1 % en peso respecto al HMF) a 100 °C, sin disolvente: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■). . . . . 75
- 1.19. Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de ZSM-5 a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■). . . . . 75
- 1.20. Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de HBeta a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■). . . . . 76
- 1.21. Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de HY(2.6) a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■). . . . . 76
- 1.22. Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) en presencia de ITQ-2 a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■). . . . . 78
- 1.23. Cinéticas de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) utilizando MCM-41 a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF **2** (■). . . . . 79
- 1.24. Rendimiento frente al tiempo en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar 1:1) empleando Sn-Beta a 100 °C: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), OBMF (■). 80
- 1.25. Resultados de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol (relación molar HMF/octanol 1:2), utilizando HBeta a 100 °C, sin disolvente: HMF no reaccionado (▲), octil éter **1a** (◆), acetal éter (○). . . . . 82

1.26. Influencia de la velocidad inicial ( $\text{mol min}^{-1}$ ) de formación del octil éter (♦) y OBMF (■) utilizando zeolitas BetaF con diferentes relaciones Si/Al. . . . .	83
1.27. Rendimiento del octil eter <b>1a</b> frente a la conversión de HMF utilizando zeolitas BetaF con diferentes relaciones molares Si/Al. BetaF(12) (♦), BetaF(25) (■), BetaF(50) (▲), BetaF(100) (●). . . . .	84
1.28. TEM de las zeolitas HBeta(Si/Al=13) y BetaF (Si/Al=100). . . . .	84
1.29. Resultados del estudio de la reciclabilidad de HBeta en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol después de 2.5 h de reacción. . . . .	86
1.30. Tensión superficial de la sal sódica del ácido 5-(octadeciloximetil)-2-furanoico (SODF) comparada con la sal sódica del ácido dodecilbenceno sulfónico (SDBS) a concentraciones de 1 y 2.5 % en peso. . . . .	89
1.31. Oxidación selectiva de 5-(octiloximetil)furfural a ácido 5-(octiloximetil)furanoico. . . . .	89
2.1. Difractograma de rayos X (DRX) para las muestras: (a) hidrotalcita Al/Mg, (b) óxido mixto de Al/Mg (HTc), (c) HTc rehidratada (HTr), y (d) MgO. . . . .	106
2.2. Condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona, usando (a) HTc, (b) HTr, (c) MgO. Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), catalizador (15 % en peso respecto a la cantidad total de reactivos), a 90 °C. HMF (♦), Furanochalcona <b>3</b> (●). . . . .	108
2.3. Condensación de Claisen-Schmidt de Furfural y acetofenona. Condiciones de reacción: Furfural (1 mmol), acetofenona (1 mmol), catalizador: HTr (15 % respecto a la cantidad total de reactivos), 90 °C. Furfural (♦), chalcona (●). . . . .	111
2.4. Condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona utilizando (a) MgO, (b) HTr, (c) HTc. Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), acetofenona (1 mmol), catalizador (15 wt % respecto a la cantidad de reactivos), a 90 °C. HMF (♦), Furanochalcona <b>3</b> (●). . . . .	113

- 2.5. Difractograma de rayos X (DRX) de las muestras HTc fresca, HTr y HTc después de reacción en la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua. . . . . 114
- 2.6. Difractograma de rayos X (DRX) de las muestras de MgO antes y después de la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua como disolvente. . . . . 114
- 2.7. Espectro de infrarrojo de la HTc antes y después de la condensación de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua como disolvente. . . . . 116
- 2.8. Resultado de los reúsos de la HTc tras calcinación (450 °C en aire). Condiciones de reacción: HMF (1 mmol, 126 mg), acetofenona (1 mmol, 120 mg), 15 % de HTc respecto a la cantidad total de reactivos, disolvente EtOH:H<sub>2</sub>O (1 mL:1 mL), temperatura 90 °C, 4 h. . . . . 117
  
- 3.1. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de HBeta (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (♦), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . 137
- 3.2. Resultados de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ácido p-toluenosulfónico (18 % en peso respecto al HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (♦), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 139
- 3.3. Resultados de la conversión del HMF y selectividad a los isómeros alquilados orto, meta y para obtenidos en la alquilación de tolueno con HMF usando diferentes catalizadores ácidos a 8 h de reacción. . . . . 140
- 3.4. Resultados de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de HMordenita (25 % en peso respecto al HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (♦), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 141

- 3.5. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-720 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 142
- 3.6. Gráfico conversión frente al tiempo de alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-720 (25 % respecto al HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. 1<sup>er</sup> ciclo (◆) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de extracción con Soxhlet) (■). . . . . 142
- 3.7. Gráfico de conversión frente al tiempo para la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de Beta 1<sup>er</sup> ciclo (■) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de calcinación) (▲) (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo y atmósfera de nitrógeno. 143
- 3.8. Gráfico de conversión frente al tiempo para la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-720 1<sup>er</sup> (□) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de calcinación) (△) (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo y atmósfera de nitrógeno. . . . . 143
- 3.9. Velocidad de aparición de los compuestos alquilados frente al contenido de FAL de diferentes muestras USY. . . . . 145
- 3.10. Gráfico de conversión frente al tiempo en la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de diferentes muestras USY (10 % respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: USY-500 (◆), USY-712 (■), USY-720 (▲), USY-760 (●). . . . . 146
- 3.11. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-300 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 148

- 3.12. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-MY mesoporosa (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 148
- 3.13. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de USY-HMY (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 149
- 3.14. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ITQ-2 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . 151
- 3.15. Gráfico conversión frente al tiempo de alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ITQ-2 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. 1<sup>er</sup> ciclo (◆) y 2<sup>do</sup> ciclo (después de extracción con Soxhlet) (■). . . . . 151
- 3.16. Reúsos de la zeolita ITQ-2. Conversión y selectividad después de 8 h de reacción. . . . . 152
- 3.17. Curvas cinéticas de la alquilación de tolueno (25 mL) con HMF (0.5 mmol) en presencia de MCM-41 (25 % en peso respecto HMF) a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), 5-bencilfurfural: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 153
- 3.18. Curvas cinéticas de alquilación de nafta pesada de reformado (5 mL: 1,2,3-trimetilbenceno (54 v/v %), 3-etiltolueno (33.4 v/v %), propilbenceno (6 v/v %) y o-xileno (6.6 v/v %)) con HMF (0.5 mmol) en presencia de ITQ-2 (25 % en peso respecto HMF) a 150 °C y atmósfera de nitrógeno: HMF (◆), alquilados: isómeros orto, meta, para (■), OBMF (●). . . . . 156

3.19. Destilación simulada de la mezcla de productos obtenidos al pasar 5-( <i>o</i> -, <i>m</i> - y <i>p</i> -metil)benzofurfural en un reactor de lecho fijo que contenía Pt/C y Pt/TiO <sub>2</sub> , basándose en el rango de temperatura de ebullición de queroseno (200 a 300 °C). . . . .	159
3.20. Análisis de los productos en el rango de ebullición de la gasolina (200 °C). . . . .	160
5.1. RMN <sup>1</sup> H 5-Hidroximetilfurfural (HMF). . . . .	175
5.2. RMN <sup>13</sup> C 5-Hidroximetilfurfural (HMF). . . . .	176
5.3. RMN <sup>1</sup> H 5-(dimetoximetil)-2-hidroximetilfurano (9). . . . .	177
5.4. RMN <sup>13</sup> C 5-(dimetoximetil)-2-hidroximetilfurano (9). . . . .	178
5.5. RMN <sup>1</sup> H 5-(dihexoximetil)-2-hidroximetilfurano. . . . .	179
5.6. RMN <sup>13</sup> C 5-(dihexoximetil)-2-hidroximetilfurano. . . . .	180
5.7. RMN <sup>1</sup> H 5-(dioctoximetil)-2-hidroximetilfurano. . . . .	181
5.8. RMN <sup>13</sup> C 5-(dioctoximetil)-2-hidroximetilfurano. . . . .	182
5.9. RMN <sup>1</sup> H 5-(didodecaoximetil)-2-hidroximetilfurano. . . . .	183
5.10. RMN <sup>1</sup> H 5-(didodecaoximetil)-2-hidroximetilfurano. . . . .	184
5.11. RMN <sup>1</sup> H 5-(Octiloximetil)furfural. . . . .	185
5.12. RMN <sup>13</sup> C 5-(Octiloximetil)furfural. . . . .	186
5.13. RMN <sup>1</sup> H 5-(Dodeciloximetil)furfural. . . . .	187
5.14. RMN <sup>13</sup> C 5-(Dodeciloximetil)furfural. . . . .	188
5.15. RMN <sup>1</sup> H 5-(Hexadeciloximetil)furfural. . . . .	189
5.16. RMN <sup>13</sup> C 5-(Hexadeciloximetil)furfural. . . . .	190
5.17. RMN <sup>1</sup> H 5-(Octadeciloximetil)furfural. . . . .	191
5.18. RMN <sup>13</sup> C 5-(Octadeciloximetil)furfural. . . . .	192
5.19. RMN <sup>1</sup> H 5,5'-(oxi-bis(metilen)bis-2-furfural (OBMF). . . . .	193
5.20. RMN <sup>13</sup> C 5,5'-(oxi-bis(metilen)bis-2-furfural (OBMF). . . . .	194
5.21. RMN <sup>1</sup> H Ácido 5-(Octiloximetil)-2-furanoico. . . . .	195
5.22. RMN <sup>13</sup> C Ácido 5-(Octiloximetil)-2-furanoico. . . . .	196
5.23. RMN <sup>1</sup> H Ácido 5-(Dodeciloximetil)-2-furanoico. . . . .	197
5.24. RMN <sup>13</sup> C Ácido 5-(Dodeciloximetil)-2-furanoico. . . . .	198
5.25. RMN <sup>1</sup> H Ácido 5-(Hexadeciloximetil)-2-furanoico. . . . .	199
5.26. RMN <sup>13</sup> C Ácido 5-(Hexadeciloximetil)-2-furanoico. . . . .	200
5.27. RMN <sup>1</sup> H Ácido 5-(Octadeciloximetil)-2-furanoico. . . . .	201

5.28. RMN $^{13}\text{C}$ Ácido 5-(Octadeciloximetil)-2-furanoico. . . . .	202
5.29. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona. . . . .	203
5.30. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona. . . . .	204
5.31. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(p-toluil)prop-2-en-1-ona. . . . .	205
5.32. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(p-toluil)prop-2-en-1-ona. . . . .	206
5.33. RMN $^1\text{H}$ (E)-1-(4-bromofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona. . . . .	207
5.34. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-1-(4-bromofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona. . . . .	208
5.35. RMN $^1\text{H}$ (E)-1-(4-clorofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona. . . . .	209
5.36. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-1-(4-clorofenil)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)prop-2-en-1-ona. . . . .	210
5.37. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona. . . . .	211
5.38. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona. . . . .	212
5.39. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-nitrofenil)-prop-2-en-1-ona. . . . .	213
5.40. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(4-nitrofenil)-prop-2-en-1-ona. . . . .	214
5.41. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)prop-2-en-1-ona. . . . .	215
5.42. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)prop-2-en-1-ona. . . . .	216
5.43. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(5-metilfuran-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona. . . . .	217
5.44. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(5-metilfuran-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona. . . . .	218
5.45. RMN $^1\text{H}$ (E)-3-(furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona. . . . .	219
5.46. RMN $^{13}\text{C}$ (E)-3-(furan-2-il)-1-fenilprop-2-en-1-ona. . . . .	220
5.47. RMN $^1\text{H}$ 5-(p-metil)bencilfurfural. . . . .	221
5.48. RMN $^{13}\text{C}$ 5-(p-metil)bencilfurfural. . . . .	222

5.49. RMN $^1\text{H}$ 5-( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -metil)bencilfurfural. . . . .	223
5.50. RMN $^{13}\text{C}$ 5-( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -metil)bencilfurfural. . . . .	224
5.51. RMN $^1\text{H}$ 5-(2, 3- y 3, 5-dimetil)bencilfurfural. . . . .	225
5.52. RMN $^{13}\text{C}$ 5-(2, 3- y 3, 5-dimetil)bencilfurfural. . . . .	226
5.53. RMN $^1\text{H}$ 5-(mesitil)bencilfurfural. . . . .	227
5.54. RMN $^{13}\text{C}$ 5-(mesitil)bencilfurfural. . . . .	228

# Índice de esquemas

1.	Productos de Química Fina. . . . .	7
2.	Intercambio de cationes por protones en una zeolita. . . . .	11
3.	Variación de la densidad de carga del protón en función del número de Al NNN. . . . .	13
4.	Efectos de polarización del EFAL sobre los centros tipo Brønsted. . . . .	13
5.	Principales componentes de la biomasa. . . . .	20
6.	Hidrólisis de celulosa a glucosa. . . . .	21
7.	Ejemplo de la estructura química de la hemicelulosa: L-arabino-D-xilano. . . . .	21
8.	Estructura química de la lignina. . . . .	22
9.	Estructura química de moléculas plataforma de gran interés. . . . .	23
10.	Algunas transformaciones del HMF utilizando catálisis heterogénea. . . . .	26
11.	Obtención de HMF a partir de fructosa. . . . .	26
12.	Obtención de HMF a partir de glucosa. . . . .	28
1.1.	Estructuras derivadas del HMF considerados surfactantes aniónicos biodegradables. . . . .	38
1.2.	Síntesis de compuestos con propiedades surfactantes procedentes del HMF. . . . .	39
1.3.	Síntesis del 5-(dióximetil)-2-hidroximetilfurano <b>3</b> a través de la acetalización del HMF con n-octanol. . . . .	41
1.4.	Posibles rutas de formación de <b>3</b> y los subproductos obtenidos en la acetalización directa de HMF con n-octanol. . . . .	42

1.5. Síntesis del dioctil acetal <b>3</b> a través de la reacción de transacetilización. . . . .	53
1.6. Rutas para la formación del dioctil acetal <b>3</b> y subproductos a través de la transacetilización del dimetil acetal <b>9</b> con n-octanol. . . . .	56
1.7. Proceso catalítico multietapa o <i>one pot</i> en dos pasos para la obtención de ácidos 5-alcoximetilfuranóicos derivados del HMF. . . . .	69
1.8. Productos obtenidos en la reacción de eterificación del HMF con n-octanol en presencia de zeolitas ácidas como catalizadores. . . . .	74
1.9. Oxidación selectiva de derivados 5-alcoximetilfurfural a ácidos 5-alcoximetilfuranóicos. . . . .	87
2.1. Furanochalconas con actividad biológica. . . . .	102
2.2. Condensación de Claisen-Schmidt de HMF con acetofenona. . . . .	104
2.3. Mecanismo de reacción de Claisen-Schmidt. . . . .	104
3.1. Rutas para la transformación de ácido levulínico en alcanos líquidos. . . . .	131
3.2. Hidroxialquilación de 2-metilfuranó (Sylvan) y alquilación con compuestos carbonilos e hidrodeshidrogenación a alcanos. . . . .	132
3.3. Condensación de furfural o HMF con acetona e hidrodeshidrogenación a alcanos. . . . .	132
3.4. Autocondensación de 5-hidroximetiltetrahidrofurfural o tetrahidrofurfural e hidrodeshidrogenación a alcanos. . . . .	133
3.5. Alquilación de Friedel-Crafts de mesitileno con HMF. . . . .	133
3.6. Síntesis de productos alquilados de tolueno a partir de 5-clorometil-2-furfural. . . . .	135
3.7. Síntesis de productos alquilados de tolueno a partir de HMF. . . . .	135
3.8. Productos obtenidos (5-bencilfurfural y OBMF) en la reacción de alquilación de tolueno con HMF. . . . .	138
3.9. Principales productos detectados después de la hidrodeshidrogenación de 5-( <i>o</i> -, <i>m</i> - and <i>p</i> -metil)bencilfurfural en presencia de catalizadores de Pt/C y Pt/TiO <sub>2</sub> . . . . .	158
3.10. Principales productos detectados en el rango C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> después de hidrodeshidrogenación de 5-( <i>o</i> -, <i>m</i> - y <i>p</i> -metil)bencilfurfural en presencia de catalizadores de Pt/C y Pt/TiO <sub>2</sub> . . . . .	161

# Índice de tablas

1.	Clasificación de la Industria Química según el Factor E. . . . .	6
2.	Clasificación de zeolitas de acuerdo con su tamaño de poro. . . . .	9
1.1.	Principales características fisicoquímicas. . . . .	41
1.2.	Resultados de la acetalización directa del HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos. . . . .	42
1.3.	Resultados de la acetalización directa del HMF con n-octanol en presencia de zeolita Beta con diferente contenido de sodio. . . . .	46
1.4.	Influencia de la temperatura en la acetalización directa del HMF con n-octanol utilizando 1.5NaBeta como catalizador. . . . .	48
1.5.	Principales características de las zeolitas preparadas en medio hidroxilo (B) y fluoruro (F). . . . .	50
1.6.	Resultados de la acetalización del HMF con n-octanol utilizando muestras de zeolitas Beta con diferente carácter hidrofóbico-hidrofílico. . . . .	51
1.7.	Resultados de la transacetalización del dimetil acetal <b>9</b> con n-octanol en presencia de zeolitas Beta con diferente contenido en Na. . . . .	54
1.8.	Resultados del proceso multietapa o <i>one pot</i> para la formación del dioctil acetal <b>3</b> en presencia de los catalizadores HBeta y 1.5NaBeta. . . . .	57
1.9.	Resultados de la síntesis de dialquil acetales del HMF mediante un proceso <i>one pot</i> utilizando zeolita 1.5NaBeta como catalizador. . . . .	60
1.10.	Resultados de la reacción de eterificación del HMF con n-octanol en presencia de catalizadores ácidos. . . . .	73
1.11.	Principales características de los catalizadores ácidos. . . . .	81

1.12. Resultados de la reacción de eterificación utilizando muestras BetaF con diferentes relaciones Si/Al. . . . .	83
1.13. Resultados de la reacción de eterificación del HMF con alcoholes grasos utilizando HBeta como catalizador. . . . .	85
1.14. Resultados de la reacción de oxidación de los derivados 5-alcoximetilfurfural. . . . .	88
2.1. Condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona en ausencia de disolvente, utilizando catalizadores básicos heterogéneos. . . . .	107
2.2. Material orgánico extraído y porcentaje de los compuestos para cada catalizador utilizado. . . . .	109
2.3. Influencia del disolvente en la condensación de HMF y acetofenona usando MgO, HTr y HTc como catalizadores. . . . .	110
2.4. Resultados de la condensación de Claisen-Schmidt de HMF y acetofenona utilizando etanol-agua como disolvente en la presencia de los catalizadores estudiados. . . . .	112
2.5. Condensación de Claisen-Schmidt entre HMF y acetofenona utilizando como disolvente diferentes mezclas de disolventes orgánicos-agua en la presencia del catalizador HTc. . . . .	115
2.6. Síntesis de furanochalconas utilizando HTc como catalizador. . . . .	117
2.7. Características fisicoquímicas de los catalizadores. . . . .	120
3.1. Principales características de los catalizadores ácidos. . . . .	136
3.2. Resultados obtenidos en la alquilación de tolueno y HMF con diferentes catalizadores ácidos. . . . .	137
3.3. Porcentaje de material orgánico remanente y volumen de microporo del catalizador utilizado y extraído con un sistema Soxhlet. . . . .	141
3.4. Acidez de zeolitas USY determinada por IR-TF mediante adsorción y desorción de piridina a distintas temperaturas. . . . .	144
3.5. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas USY. . . . .	145
3.6. Actividad catalítica de zeolitas USY en la alquilación de tolueno con HMF. . . . .	146
3.7. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas USY mesoporosas. . . . .	147

3.8. Influencia de la relación molar de tolueno/HMF en la selectividad de productos alquilados. . . . .	154
3.9. Alquilación de diferentes hidrocarburos aromáticos con HMF utilizando zeolita ITQ-2(15). . . . .	155
3.10. Composición de la fase orgánica de los productos alquilados después del proceso de hidrodeshidrogenación. . . . .	158
3.11. Resultados de la destilación simulada. . . . .	159
3.12. Tamaño de cristal muestras USY comerciales. . . . .	162



# Abreviaturas

**AIPOs** Aluminofosfatos.

**DFF** 2,5-Diformilfuranó.

**DMSO** Dimetil sulfóxido.

**DOE** Departamento de Energía de los Estados Unidos.

**DRX** Difracción de rayos X.

**EDTA** Ácido etilendiaminotetraacético.

**EFAL** Aluminio extrarred.

**EMF** 5-(etoximetil)furfural.

**EQ** Factor medioambiental.

**FAL** Aluminio en red.

**FDA** Ácido 2,5-Furanodicarboxílico.

**FID** Detector de ionización de llama.

**HMF** 5-hidroximetilfurfural.

**HTC** Carbonización hidrotermal.

**HTc** Hidrotalcita calcinada.

**HTr** Hidrotalcita rehidratada.

**MeAlPOs** Aluminofosfatos con metales.

**MON** Motor octane number.

**OBMF** 5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural.

**PIONA** Análisis de n-Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Nafténicos, Aromáticos.

**RON** Research octane number (Índice de Octano).

**SAPOs** Silicoaluminofosfatos.

**SDBS** Sal sódica del ácido dodecibenceno sulfónico.

**SODF** Sal sódica del ácido 5-(octadeciloximetil)-2-furanoico.

**T** Tetraedros.

**Tm** Tonelada métrica.

**TMS** Trimetilsilano.

**USY** Zeolitas Y ultraestables.